



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00741**

(22) Data de depozit: **16/10/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI CENTRUL DE ȘTIINȚA
SUPRAFETEI ȘI NANO TEHNOLOGIE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ENĂCHESCU MARIAN, STR. URANUS
NR. 98, BL. U8, SC. D, ET. 4, AP. 79,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BOERAȘU IULIAN, STR. APELE VII
NR. 1A, BL. 308, SC. 4, ET. 4, AP. 60,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOTA MARIAN, STR. REMETEA
NR. 196A, TÂRGU MUREȘ, MS, RO;**
• **DOROBANȚU DOREL, ALEEA TERASEI
NR. 2, BL. E1, SC. 3, AP. 48, SECTORUL 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOJIN DIONEZIE, ALEEA OBCINA MICĂ
NR.3, BL.Z-29, AP.21, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6855659 B1; US 2013/001833 A1

(54) **INSTALAȚIE DE SINTEZĂ NANOSTRUCTURI DE CARBON
PRIN ABLAȚIE LASER PULSATORIE ȘI NOUĂ METODĂ
DE PREPARARE ȚINTĂ DE ABLAȚIE**



RO 129361 B1

1 Invenția prezintă o instalație de sinteză a nanostructurilor de carbon prin ablația laser
în regim pulsatoriu capabilă de a fi utilizată pentru obținerea nanostructurilor zero-, uni- și bi-
3 dimensionale, în scopul creșterii fiabilității, versatilității și randamentul instalației de sinteză
a nanotuburilor de carbon cu un singur perete (SWCNTs) prin înlăturarea dezavantajelor atât
5 identificate de către inventator dar și semnalate în literatura de specialitate de către
grupurile de cercetare internaționale. Un alt obiectiv al invenției îl constituie propunerea unui
7 proiect tehnologic superior celor cunoscute și implementate pe plan național și internațional,
perfect adaptat cerințelor actuale și pronosticat viitoare în domeniul nanotehnologiei.

9 Invenția prezintă și un nou procedu de fabricare a țintelor de ablație în regim
pulsatoriu utilizate în sinteza nanostructurilor zero-, mono- și bi-dimensionale de carbon iar
11 implementarea acestui procedu metode inovatoare de fabricare va conduce la scăderea
costurilor de sinteză prin ablație laser a nanostructurilor de carbon, ceea ce va conduce la
13 creșterea interesului industrial pentru această tehnică în vederea realizării de produse în
regim de producție de masă.

15 Deși observate și înainte, descoperirea nanotuburilor de carbon este atribuită
cercetătorului japonez **Sumio Ijima de la Nippon Electric Company (NEC) care în**
17 **articolul "Helical microtubules of graphitic carbon", publicat în 1991 în Nature [1]**, a
raportat despre un procedu de obținere și principalele proprietăți ale unor noi tipuri de
19 structuri de dimensiuni mici tubulare de carbon. Pentru producerea acestor noi structuri de
dimensiuni mici, Ijima a folosit un procedu similar celui utilizat în fabricarea fullerenei,
21 respectiv evaporare prin descărcare electrică cu arc.

23 Analizele de microstructură efectuate de către Ijima prin microscopie electronică prin
transmisie (TEM) pe produșii obținuți prin descărcarea electrică între doi electrozi de grafit
au evidențiat formarea unor microstructuri concentrice, cu diametrul variind de la câțiva nm
25 și până la câteva zeci de nm. Ulterior, datorită dimensiunilor nanometrice, microstructurile
de carbon observate și raportate de Ijima au fost denumite nanotuburi de carbon (CNTs).

27 Datorită proprietăților electrice, mecanice și chimice deosebite ale acestor nano-
structuri de carbon, numeroase metode de producere au fost dezvoltate și testate cu scopul
29 conversiei cu un randament cât mai mare a grafitului carbonic în CNTs. Trei metode sunt
astăzi consacrate și reprezintă stat-of-the-art în ceea ce privește metodele de producere a
31 nanotuburilor de carbon: descărcarea electrică (AD), depunerea chimică din faza de vapori
(CVD) și vaporizarea prin ablație laser pulsatorie (PLV). Între aceste metode, PLV reprezintă
33 singurul procedu capabil să producă nanotuburi de carbon cu un singur perete
97(SWCNTs) de înaltă puritate și cu un randament de conversie de până la 85%. Prima
35 raportare de producere a SWCNTs prin PLV este făcută în 1995 și aparține lui **Ting Guo din**
grupul condus de Richard Smalley de la Rice University, Huston, Texas SUA, în
37 **articolul „Self-Assembly of Tubular Fullerenes” [2]**, în care se descrie obținerea de
nanotuburi de carbon prin ablația pulsatorie cu un laser Nd:YAG a unei ținte grafitice la
39 temperaturi înalte (1200°C). Instalația utilizată de către grupul Smalley pentru producerea
SWCNTs a fost instalația folosită la producerea de fullerene (C₆₀). Respectiva instalație a fost
41 de altfel și brevetată de către Smalley care a obținut brevetul numărul **US 5300203 A/1994**
cu titlul „*Process for Making Fullerenes by the Laser Evaporation of Carbon*”. Ulterior, tehnica
43 PLV pentru obținerea de SWCNTs a fost perfecționată de către grupul de cercetători conduși
de către **Richard Smalley, care au anunțat în articolul cu titlul „Crystalline Ropes of**
45 **Metallic Carbon Nanotubes” publicat de către A. Thess în Science (1996) [3]**, obținerea
de SWCNTs de înaltă calitate prin PLV la un randament de conversie mai mare de 70%.

RO 129361 B1

Unul dintre marile dezavantaje ale instalației utilizate la Universitatea Rice pentru producere de SWCNTs prin PLV îl constituie rata de producție scăzută: câteva miligrame SWCNTs/ora de ablație. Oricum, rezultatele cercetărilor anunțate de către grupul de la Universitatea Rice au contribuit fundamental la demonstrarea potențialului de integrare tehnologică a SWCNTs în diverse domenii cum ar fi nano-electronica, energie (forme alternative de energie, i.e., celule solare de generația a-III-a, stocare de hidrogen etc), medicina (biosenzori, drug delivery etc), etc. Rezultatele inițiale au permis de asemenea identificarea cerințelor tehnologice pe care trebuie să le îndeplinească instalațiile de producere nanotuburi de carbon pentru realizarea de dispozitive funcționale comerciale. Una dintre cele mai importante cerințe este legată de rata de producție a nanotuburilor. În primul rând, instalația de sinteză prin PLV trebuie să fie simplă, ușor operabilă și să poată fi produsă cu minimul de costuri. De asemenea, instalația trebuie să producă cantități relativ mari, e.g., aproximativ 100 mg/h, de SWCNTs de înaltă puritate, calitate în condiții de reproductibilitate tehnologică. O altă cerință pe care trebuie să o îndeplinească instalațiile de sinteză a SWCNTs constă în abilitatea acestora de a produce nanotuburi cu diametru și lungime controlabile. Nu în ultimul rând, instalațiile de sinteză SWCNTs prin PLV trebuie să permită controlul proprietăților electronice al nanotuburilor sintetizate, respectiv controlul din faza de sinteză al caracterului metalic sau semiconductor al acestor nanostructuri. Astfel, pornindu-se de la instalația utilizată la Universitatea din Rice, progrese științifice și tehnologice considerabile au fost obținute de cercetători de la diferite laboratoare de renume din întreaga lume prin proiectarea și implementarea unor instalații specializate pentru obținere de nanostructuri de carbon. Designul care s-a impus și reprezintă state-of-the-art pentru instalațiile de sinteză SWCNTs prin PLV a fost propus de către un grup reunit de cercetători de la mai multe institute de cercetare din SUA, sub conducerea lui Brian H. Holm. Proiectul instalației propusă de către Holm și coautorii a fost brevetat obținând brevetul de invenție cu numărul **US 7692116B1/2010** sub numele „**Laser Ablation for the Synthesis of Carbon nanotubes**” eliberat de Biroul Federal de Invenții și Mărci al USA [4].

Modelul camerei brevetat de către Brian H. Holm, deși a oferit o soluție tehnologică pentru o instalație de sinteză a nanotuburilor de carbon prin proces de ablație în regim pulsatoriu asistat în primul rând de un laser de tip Nd:YAG, de lungime de undă mare, a reprezentat și încă reprezintă o soluție tehnologică complexă și foarte puțin adaptabilă la cerințele din ce în ce mai variate ale cercetării din domeniul nanotehnologiilor cum ar fi spre exemplu capacitatea camerei de sinteză în aceeași configurație a camerei și fără readaptări structurale pentru a se produce nanostructuri de carbon zero-, uni- sau bi-dimensionale, respectiv CNTs, fulerene, nano-onions sau grafene. Un alt dezavantaj al actualei state-of-the-art camere de sinteză de nanostructuri de carbon prin ablație laser pulsatorie îl constituie complexitatea tehnologică a modelului respectiv, care doar spre exemplu include un tub complex, tub spiralat de inserție al gazului de lucru de la fereastra de intrare a laserului și până în zona de formare a plumei de ablație, într-un cuptor electric încălzit la temperaturi de până la 1200°C. Nu în ultimul rând, poate cel mai important dezavantaj al modelului Holm îl constituie dimensiunea colectorului răcit cu apă pe care condensează produșii de ablație. În cazul modelului lui Holm, acest colector are o lungime de doar 15 cm, acesta neintrând practic în cuptorul de reacție încălzit la temperaturi de până la 1200°C. Astfel, între zona încălzită, reprezentată de incinta cuptorului, și zona de condensare, reprezentată de poziția colectorului, există o regiune liberă, care în fapt acționează ca o capcană termică în deplasarea produșilor de ablație de ținta ablată către conul de colectare. Din această cauză, doar produșii de ablație cei mai ușori, reprezentați de complecși formați din carbon amorf,

RO 129361 B1

1 CNTs și o cantitate mică de catalizatori metalici au energia cinetică suficientă pentru a fi
transportați de către gazul de lucru din instalația de reacție către tubul colector. Producții mai
3 grei, care înglobează de regulă cu preponderență funii/mănunchiuri de SWCNTs și
nanoparticule de catalizatori metalici, vor fi stopați de către capcana termică manifestată în
5 zona de la ieșirea din cuptorul de reacție și zona con colector.

De asemenea, modelul camerei de sinteză brevetat sub brevetul
7 **US 7692116B1/2010** [4] a fost proiectat și construit pentru a satisface în primul rând
necesitățile unui laser de tip Nd:YAG operabil în pulsuri succesive, la două lungimi de undă
9 respectiv 1580 și 548 nm. Această operabilitate în tren de pulsuri de lungimi de undă diferite
constituie un dezavantaj major din punct de vedere al costului acestei tehnologii.

11 Pe de altă parte, avantajele majore ale acestei tehnologii față de altele de producere
a nanotuburilor de carbon de înaltă puritate, au intensificat eforturile cercetătorilor de a
13 propune o instalație de sinteză, care pastrând avantajele oferite de modelul lui Bian
Holloway, să îndeparteze unele sau toate dezavantajele acesteia.

15 Eforturi științifice și tehnologice au fost desfășurate în laboratoare științifice din
întreaga lume, din USA și până în Japonia. O serie de proiecte au fost propuse de către
17 echipele de cercetare ale comunității științifice, însă aceste modele, din păcate, rezolvă doar
în parte problemele observate în cazul modelului Holloway. Spre exemplu modelul propus
19 de către Holloway deși înlătură problemele distribuției gazului de lucru din instalația de
sinteză observate în modelul propus de Smalley în brevetul **US 5300203** [5], introduce un
21 complex tub spiralat prin care se realizează admisia gazului de lucru în punctul de formare
plum ablație. În România, nu au fost realizate cercetări tehnologice privind îmbunătățirea
23 proiectului instalației de obținere SWCNTs prin ablație pulsatorie. Din acest punct de vedere,
laboratoarele de cercetare românești care își desfășoară activitățile științifice în domeniul
25 nanostructurilor de carbon, și-au concentrat eforturile în direcția implementării și exploatării
tehnicii propuse și brevetate de către Holloway. Din această cauză, efortul financiar în
27 România pentru utilizarea acestei tehnici bazate pe instalația Holloway este chiar dublat de
necesitatea realizării operațiunilor de service și mentenanță la ateliere din afara țării sau
29 chiar din SUA. Utilizarea tehnicii de ablație laser în regim pulsatoriu pentru sinteza de
nanostructuri de carbon implică utilizarea unei ținte de ablație. Astăzi, fabricarea țintelor de
31 ablație se realizează urmând procedura prezentată de grupul **Smalley în articolul publicat
în Chemical Physics Letters sub numele „Catalytic growth of single-walled nanotubes
by laser vaporization”** [6]. În mare, această procedură se bazează pe amestecul format din
33 pulbere de grafit, un ciment de carbon (Dylon) și catalizatorii metalici. Amestecul astfel
format este depozitat într-o matriță care este supusă la presare la cald (130°C) pentru 240 h.
Ulterior, produsul este supus unui tratament termic la temperatura de 810°C pentru 480 min.
37 Procedura Samlley de preparare a țintei de ablație se termină printr-un tratament la 1200°C
pentru 7200 min. În total, procedura Smalley de fabricare a țintei de ablație durează 7920
39 min și implică utilizarea tehnicii de presare la cald și a tratamentelor la temperaturi înalte și
atmosfere controlate.

41 Din această cauză, cercetătorii de marile laboratoare au depus și depun eforturi
susținute pentru stabilirea unor noi proceduri de fabricare a acestor ținte de ablație. Eforturile
43 sunt direcționate în stabilirea unei rute de fabricare care să implice utilizarea unor tehnici și
tehnologii ieftine, accesibile și cât mai puțin consumatoare de timp și energie electrică.

45 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este sinteza de nanostructuri de carbon,
i.e. ,nanotuburi de carbon, nano-onions și grafenă, într-o instalație bazată pe ablație laser
47 pulsatorie folosind atât lasere de joasă energie cât și lasere de înaltă energie, și în care una

RO 129361 B1

din componentele de bază ale instalației reprezentată de ținta de ablație este realizată printr-un procedeu special conceput pentru prepararea acesteia, bazat pe utilizarea unui singur component pentru carbon, respectiv un ciment de carbon și alți ingrediente necesari obținerii divreșilor produși, înlăturându-se astfel utilizarea pulberilor de grafit, utilizarea echipamentelor de presare la cald și respectiv a tehnicilor de presare.

Soluția tehnică conform invenției are la bază un model inovator ce are în componență următoarele elemente:

- un cuptor electric de temperaturi înalte care reprezintă sistemul de încălzire a camerei de sinteză la temperaturi de până la 1300°C. Cuptorul are două părți, una fixă și una rabatabilă. Deschiderea părții rabatabile permite vizualizarea tubului exterior și al sistemelor pe care acestea le include. Cuptorul este format dintr-un înveliș de alumina în care este încastrată rezistența electrică de încălzire;

- un tub de cuarț extern reprezentând peretele extern de delimitare al incintei camerei de sinteză a nanostructurilor de carbon. Este construit din cuarț, iar la capete este închis de flanșa frontală, respectiv dorsală. În interiorul acestui tub se găsesc tubul intern, sistemul de susținere și rotație al țintei precum și conul de colectare răcit cu apă;

- un tub de cuarț intern respectiv un tub situat concentric în interiorul tubului extern. Rolul acestui tub este de a servi drept canal de inserție și ghidare a gazului de lucru către suprafața țintei de ablație, în zona de interacție cu fascicolul laser. Se fixează pe flanșa frontală. Instalația poate funcționa atât cu tubul intern cât și fără acesta;

- o flanșă frontală care reprezintă sistemul de ermetizare frontală al camerei de sinteză. Această flanșă este construită din oțel inox. În mijlocul acestei flanșe este practicat un orificiu în care prin sisteme O-RING se fixează un tub T la care pe un braț se fixează fereastra de iradiere, iar prin celălalt se introduce gazul de lucru. Flanșa este fixată pe tub prin sisteme O-RING. Pentru echilibrarea termică a tubului de quartz extern și pentru eliminarea stresurilor termice din acesta, flanșa este răcită cu apă;

- sistemul de susținere și fixare a țintei de ablație: reprezintă un ansamblu format dintr-o bară de grafit pe care se fixează prin înșurubare un element de încastrare al țintei de ablație. Capătul liber al barei se fixează în flanșa dorsală prin înșurubare într-un element rotativ, care face legătura cu exteriorul camerei de sinteză. În celălalt capăt al barei se găsește elementul de fixare al țintei. Acesta este din grafit și se fixează pe bară prin înșurubare. Ținta este încastrată în elementul de fixare și este rigidizată prin trei șuruburi de fixare dispuse la 120° unul față de celălalt. Modalitatea inovatoare de fixare și rotire a țintei permite iradierea frontală a țintei de către fascicolul laser într-un mod deosebit de ușor eliminând astfel limitările constructive ale instalației lui Holloway;

- un con de colectare produși de ablație răcit cu apă, ce este o structură având forma conică construită din foaie/tablă de cupru cu grosimea de 2 mm. În interiorul acestuia se găsesc două țevi din cupru prin care se realizează inserția și extracția apei de răcire. Conul de colectare răcit cu apă se fixează pe flanșa dorsală prin conectoare racod apă. Comparativ cu modelul propus de către Holloway, în cazul modelului din prezenta cerere brevet, lungimea conului de colectare a fost mărită cu un factor de 4:1 față de modelul Holloway. Aceasta creștere în lungime, permite creșterea semnificativă a cantității de produși de ablație recoltabili, deci implicit, contribuie semnificativ la creșterea randamentului procesului de sinteză;

- o flanșă dorsală, ce reprezintă sistemul de ermetizare dorsal al camerei de sinteză. Este construit din oțel inox și se fixează pe tubul de cuarț prin sisteme de tip O-RING. Pe flanșa dorsală se fixează bara port țintă și conul de colectare răcit cu apă. Bara port țintă se fixează perpendicular pe flanșa dorsală prin înșurubare într-un element cu semering, care

RO 129361 B1

1 asigură de altfel și transmiterea mișcării de rotație a țintei de către un motor electric extern.
Conul de colectare se fixează perpendicular pe flanșă în racordurile de apă aflate pe flanșă.
3 În zona centrală a flanșei se găsește fixat sistemul de evacuare a gazelor și control a
presiunii din camera de sinteză. Acest sistem este conectat la o pompă de vid rotativă, care
5 permite atingerea a unei presiuni de până la $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Controlul presiunii din camera de
sinteză este realizat prin intermediul unei sonde de vid.

7 Soluția tehnică identificată de inventatori și pusă în practică de către aceștia constă
în primul rând în creșterea lungimii reactorului de sinteză al instalației clasice. Prin această
9 creștere în lungime a reactorului se obține o zonă cu temperatură constantă mult mai mare
în instalația de sinteză decât în cazul instalației clasice. Diminuarea zonei de gradient de
11 temperatură în interiorul instalației de sinteză permite obținerea unei zone mult mai largi de
temperatură constantă în care procesele de recombinare a speciilor atomice produse prin
13 ablația pulsatorie a țintei au loc, contribuind astfel semnificativ la creșterea randamentului
procesului de sinteză a nanostructurilor de carbon.

15 O altă soluție tehnică ce poate fi pusă în evidență este legată de necesitatea creșterii
randamentului de sinteză a nanostructurilor de carbon și în acest sens, în primul rând s-a
17 avut în vedere creșterea lungimii conului de colectare răcit cu apă. Spre deosebire de conul
colector brevetat în instalația lui Holloway, inventatorul a crescut de patru ori lungimea
19 acestuia. Astfel, conul propus de către soluția tehnică inventată pătrunde practic în zona
activă a cuptorului de sinteză, astfel eliminându-se zona de „capcană termică” identificată
21 de către cercetătorii din întreaga lume în cazul instalației brevetate de către Holloway. De
asemenea, utilizarea unui con colector lung, a permis și permite utilizatorilor modelului
23 inovator al instalației de sinteză poziționarea pe suprafața conului a grilelor utilizate în
analizele morfologice prin microscopie cu transmisie de electroni. În acest fel este posibilă
25 studierea distribuției spațiale a cineticii produșilor de ablație în interiorul instalației de sinteză,
mai precis în regiunea posterioară a acesteia în care are loc condensarea acestor produși.

27 Soluția tehnică inovatoare conform invenției are la bază și posibilitatea operării
instalației de sinteză, cu sau fără tubul de quartz interior. Astfel, în modelul dezvoltat în
29 invenție, tubul interior de quartz poate fi demontat cu ușurință, permițând realizarea admisiei
gazului de lucru în tubul extern direct printr-un orificiu de admisie practicat în flanșa frontală.
31 Controlul fluxului de gaz de lucru este realizat prin intermediul unui debitmetru extern. Ca și
soluție inovatoare, dacă în cazul Holloway gazul de lucru era practic purjat direct în zona de
33 formare a plumului de ablație, în cazul prezentului model, gazul de lucru poate fi introdus nu
numai prin tubul interior de quartz, dar în lipsa acestuia și prin flanșa frontală. În acest caz
35 se formează o atmosferă inertă în întreg volumul tubului interior, respectiv în camera de
sinteză de nanostructuri de carbon. De asemenea, tot ca soluție tehnică inovatoare, datorită
37 faptului că flanșa frontală este în afara cuptorului electric, inserția gazului de lucru prin flanșa
externă permite creșterea graduală a temperaturii gazului, astfel încât în zona de ablație
39 acesta va avea aceeași temperatură ca și temperatura de sinterizare. Prin variația fluxului
gazului de lucru, se controlează în primul rând expansiunea adiabatică a plumului de ablație
41 și, în al doilea rând, se controlează viteza de deplasare a produșilor de ablație din zona țintei
către conul de colectare răcit cu apă.

43 Referitor la prepararea țintei de ablație, soluția tehnică identificată și aplicată de autor
constă în utilizarea unui ciment de carbon, marca Graphite Cement GC-8010B (produs de
45 către Metal Forming Lubricants, Inc.) ca unic precursor al carbonului. Ca soluție inovatoare,
față de ruta Smalley, soluția nu folosește în preparare pulberi de grafit și de asemenea, nu
47 sunt implicate operații de presare, nici la cald dar nici la rece.

RO 129361 B1

În baza celor prezentate, pot fi identificate următoarele avantaje ale invenției, față de elementele cunoscute ale stadiului tehnicii:	1
- creșterea randamentului procesului de sinteză a nanostructurilor de carbon, prin diminuarea zonei de gradient de temperatură în interiorul instalației de sinteză și creșterea lungimii conului de colectare răcit cu apă;	3
- creșterea semnificativă a cantității de produși de ablație recoltabili, care contribuie semnificativ la creșterea randamentului procesului de sinteză;	5
- creșterea randamentului și scăderea prețului de cost la prepararea țintei de ablație, prin utilizarea unei metode care nu folosește pulberi de grafit și de asemenea, în care nu sunt implicate operații de presare, la cald sau la rece.	7
Se dau în continuare exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...22 care prezintă:	9
- fig. 1, secțiune laterală prin instalația de sinteză nanostructuri de carbon prin proces asistat de ablație laser pulsatorie;	11
- fig. 2, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 700°C;	13
- fig. 3, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 900°C;	15
- fig. 4, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 1100°C;	17
- fig. 5, spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹), folosind lungimile de undă 532 nm și 633 nm, a produșilor de ablație la 700°C;	19
- fig. 6, spectrul Raman la frecvențe înalte (1000-1800 cm ⁻¹), folosind lungimile de undă 532 nm și 633 nm, a produșilor de ablație la 700°C;	21
- fig. 7, prezintă spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹), folosind lungimile de undă 532 nm și 633 nm, a produșilor de ablație la 900°C;	23
- fig. 8, spectrul Raman la frecvențe înalte (1200-1800 cm ⁻¹), folosind lungimile de undă 532 nm și 633 nm, a produșilor de ablație la 900°C;	25
- fig. 9, spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹), folosind lungimile de undă 532 nm și 633 nm, a produșilor de ablație la 1100°C;	27
- fig. 10, spectrul Raman la frecvențe înalte (1200-1800 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 1100°C;	29
- fig. 11, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 10 Hz;	
- fig. 12, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 30 Hz;	31
- fig. 13, imagine TEM reprezentativă a produșilor de ablație la 50 Hz;	
- fig. 14, spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 10 Hz;	33
- fig. 15, spectrul Raman la frecvențe înalte (1200-1800 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 10 Hz;	35
- fig. 16, spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 30 Hz;	37
- fig. 17, spectrul Raman la frecvențe înalte (1200-1800 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 30 Hz;	39
- fig. 18, spectrul Raman la frecvențe joase (100-300 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 50 Hz;	41
- fig. 19, spectrul Raman la frecvențe înalte (1200-1800 cm ⁻¹) a produșilor de ablație la 50 Hz;	43
- fig. 20, analiza TGA pe produșii de ablație obținuți din ținta dopată cu Co/Ni la 1100°C și cu o frecvență a pulsurilor de 30 Hz;	45
- fig. 21, imaginea TEM a structurilor tip garfenă astfel obținute;	47
- fig. 22, imagine tipică a produșilor de ablație analizați prin TEM.	

RO 129361 B1

1 Așa după cum este prezentat și în fig. 1, trenul de impulsuri laser **1** pătrunde în
instalaja de sinteză printr-o fereastră de quartz **2** transparentă la radiația ultra violetă.
3 Această fereastră este fixată pe o flanșă frontală **3** prin intermediul unui sistem de tip O-
RING. În flanșa frontală se găsește practic și un orificiu de admisie a gazelor inerte de
5 lucru, de exemplu: Ar. În flanșa frontală se găsesc fixate două tuburi de quartz, respec-
tiv adică un tub extern **4** și respectiv un tub intern **5**. Tubul extern se află în interiorul unui
7 cuptor electric **6**. Trenul de impulsuri laser este direcționat pe suprafața unei ținte de ablație
7, care se află fixată pe o bară port țintă **8** sub forma unui șurub de grafit **8**. Acest șurub trece
9 printr-un con de colectare **9** de cupru răcit cu apă iar în exterior este fixat în sistemul de
rotație al țintei. În interiorul conului de colectare se mai găsesc și două conducte de
11 intrare/ieșire apă de răcire. Atât cele două tuburi de quartz, bara port țintă și conul de colec-
tare răcit cu apă se găsesc fixate pe o flanșă posterioară **12** a instalației de sinteză nano-
13 tuburi de carbon. În această flanșă se mai găsesc niște orificii de fixare pentru sonde de vid
10 și pentru sistemul de vidare **11** prin intermediul unei pompe rotative. Tubul de quartz **4**
15 cu diametrul exterior de 60 mm și diametrul interior de 57 mm este debitat la o lungime de
1200 mm. Debitarea tubului se realizează prin utilizarea unui fir diamantat, astfel încât riscul
17 de inducere de stresuri mecanice să fie minim. Evitarea introducerii de stres mecanic este
deosebit de importantă, deoarece tubul în timpul exploatarei urmează a fi supus la cicluri
19 termice de încălzire de la temperatura camerei până la temperatura de ablație, care poate
fi chiar și 1300°C. În aceste condiții, este evident faptul că prezența unor zone de stres
21 mecanic cât de mici pe peretele tubului poate conduce la producerea de fisuri și sau poate
produce chiar și spargerea acestui tub.

23 Flanșa frontală **3** este unul din elementele principale ale instalației inovatoare, el
îndeplinind atât rolul de fixare a ferestrei de quartz prin care se iriază ținta, cât și al
25 sistemului de admisie al gazului de lucru. Flanșa este construită din oțel inoxidabil și este
formată din două componente. Prima componentă, internă, este fixată pe tubul extern din
27 quartz, a doua, externă, este fixată prin șuruburi de prima componentă. Pe componenta
externă a flanșei este înglobată o conductă de răcire, străbătută de apă rece. Unul din
29 rolurile acestei flanșe răcite este de a răci capătul tubului de quartz. Alt rol este de a fixa
fereastra de iradiere cu fascicolul laser pulsatoriu a țintei de ablație. În flanșa frontală răcită
31 se găsește și orificiul de admisie gaz de lucru, de exemplu: Ar. Printre cele mai importante
roluri jucate de gazul inert în procesul de obținere a nanotuburilor se poate menționa:

33 - fluxul de gaz inert previne eventualele oxidări ale țintei de ablație sau a produșilor
de ablație, facilitate prin posibila eliminare de molecule de oxigen din volumul țintei ablate.
35 Aceste molecule pot fi regăsite fie nativ în țintă (încapsulare în micro-porozitățile țintei) fie
formate prin descompuneri de substanțe organice din volumul țintei;

37 - gazul inert folosit în procesul de ablație are rol de purtător al particulelor/speciilor
eliberate din ținte. Astfel, speciile atomice sunt eliberate nativ prin interacția laser - la țintă
39 se formează un nor de plasmă în jurul zonei de ablație. Particulele/speciile care se găsesc
în acest nor, sunt expulzate din țintă pe direcții perpendiculare pe aceasta și, bineînțeles,
41 posedă energie cinetică. În lipsa unui stimul extern, aceste specii „vor cădea” pe pereții
camerei de ablație în zona imediat apropiată țintei unde nu se regăsește o diferență de
43 temperatură suficientă condensării și recombinațiilor în structuri de tip CNTs. Pentru a se
evita aceste depuneri, în camera de ablație se introduce un flux de gaz inert care
45 angrenează în mișcare speciile evaporate către conul răcit cu apă, care joacă rolul de
capcană termică;

RO 129361 B1

- unul dintre cele mai importante roluri pe care îl are gazul inert și valoarea fluxului acestuia în producerea de nanotuburi de carbon constă în controlul temperaturii în aria de interacție laser-țintă. 1
3

Modelele propuse în literatură explică faptul că germinarea și creșterea CNTs se realizează la temperaturi cel puțin egale cu temperatura eutectică a catalizatorilor folosiți [7]. 5
De regulă, această temperatură este mai mare de 2500°C. Această temperatură este mult mai mare decât temperatura tehnologic utilizabilă în camerele de ablație, i.e., 1250°C. 7
Atingerea temperaturilor de eutectic se realizează prin intermediul controlului fluxului de gaz inert în cameră. Astfel, în cazul folosirii unui flux mic de gaz în camera de ablație, norul de plasmă format în zona de interacție laser-țintă va crește în volum, permițând răcirea particulelor/speciilor până la temperaturi comparabile cu temperatura din camera de ablație. 9
În această situație, eutecticul bi-compușilor și, implicit, înglobarea de C în metal nu este posibilă, astfel încât formarea de nanotuburi nu va fi favorizată. În contrast, dacă energia cinetică a gazului inert este prea mare, particulele/speciile evaporate din țintă vor fi oprite din mișcarea lor către exteriorul norului de plasmă fierbinte sau, posibil, chiar forțate să „cadă” înapoi pe țintă. Oricum, în această situație, formarea de CNTs nu va fi favorizată. 11
13
15

Fereastra de iradiere **2** este constituită din quartz, material transparent în ultra violet, în domeniul lungimilor de undă cuprinse între 248 nm și 190 nm. 17

Bara port țintă **8** este utilizată pentru susținerea și rotația țintei de ablație și se realizează sub forma unui șurub de grafit material care poate rezista cu ușurință la temperaturile de sinteză a nanostructurilor de carbon. De asemenea, acest material-grafitul este același ca și materialul din care este constituită ținta, deci are același coeficient termic de dilatare, evitându-se astfel producerea de stresuri mecanice între diferitele elemente ale sistemului port țintă. Lungimea totală a acestui șurub este de 550 mm, și aceasta a fost calculată astfel încât șurubul să reziste fără a se deforma prin torsiune sub acțiunea forței de greutate exercitată de suportul de țintă și ținta de ablație. La capătul pe care se fixează suportul port țintă, șurubul are practicată o teșitură la 45° pentru evitarea blocărilor elementelor ansamblate prin înfiletare. 19
21
23
25
27

Unul dintre cele mai importante elemente constitutive ale instalației de sinteză nanostructuri de carbon prin ablație laser pulsatorie este conul de colectare **9** răcit cu apă. Rolul acestui element este de a colecta producția de ablație, rezultați în urma interacției dintre fascicolul laser și ținta de ablație. Invenția propune utilizarea unui con colector mai lung de patru ori decât conul folosit în cazul modelului lui Holloway. Prin aceasta, suprafața de colectare crește considerabil, evitându-se astfel depunerea de produși de ablație pe pereții tubului interior, pe flanșa posterioară sau, extragerea acestora prin sistemul de vidare. În cazul invenției aici prezentate, conul ocupă întreg spațiu exact de la limita cuptorului de încălzire și până la flanșa dorsală, pe o lungime de 260 mm. Datorită creșterii acestei suprafețe, este posibilă recoltarea produșilor de ablație din diferite poziții, permițându-se astfel studierea influenței distribuției spațiale a cineticii particulelor ablate în partea dorsală a instalației de ablație. Conul de colectare **9** trebuie menținut la o temperatură constantă, scăzută și favorabilă sintezei nanostructurilor de carbon. Această temperatură este în jurul temperaturii camerei. În cazul invenției aici prezentate, autorii au menținut apa ca agent de răcire al conului de colectare, ca și în cazul modelului lui Holloway. Pentru a se asigura circulația apei de răcire a conului de colectare, în modelul inovator al conului sunt incluse două conducte situate în interiorul conului, având fiecare diametrul de 6 mm. Pe axul central al conului se găsește o conductă tubulară prin care se introduce bara port țintă **8**. În acest fel, inventatorii folosesc conul colector și pentru a sprijini și ghida bara port țintă evitând ruperea acestuia. 29
31
33
35
37
39
41
43
45
47

RO 129361 B1

1 Ținta de ablație 7 este fabricată după un procedeu inovator. În cadrul acestuia,
Graphite Cement GC-801 OB (produs de Metal Forming Lubricants, Inc.) este utilizat drept
3 unic precursor pentru carbon. Din cantitatea inițial utilizată, 80% se va regăsi în produsul
final sub formă de grafit. Cantitatea inițială de ciment se combină cu pulberile metalice
5 utilizate drept catalizatori. Amestecul rezultat se introduce într-o matriță de teflon, care
ulterior se tratează termic la temperatura de 130°C timp de 240 min. Tratamentul termic se
7 realizează într-o etuvă, în aer și are rolul de a realiza densificarea acesteia prin eliminarea
speciilor de tip alcool din compoziția cimentului. Ulterior acestui tratament, țintă se extrage
9 din matriță și se supune unui tratament termic la temperatura de 800°C pentru 60 min pentru
eliminarea polimerilor din constituenta cimentului de carbon. Trebuie subliniat faptul că în
11 prepararea țintei nu a fost folosit nici un proces de presare nici la rece nici la cald. De
asemenea, în preparare nu s-au folosit pulberi de carbon.

13 Instalația de sinteză nanostructuri de carbon prezentată în fig. 1 a fost testată pentru
verificarea capacității acesteia de obținere a grafenei, nanotuburilor de carbon cu un singur
15 perete (SWCNTs) și nano-onions (nano-cepe). Au fost verificați în primul rând influența
diferiților parametri asupra sintezei randamentului, puritatea și structura SWCNTs:

- 17 1. Catalizatorii prezenți în țintă
- 19 2. Influența fluxului de Argon
3. Temperatura
4. Frecvența pulsurilor

21 Primii doi parametri au fost studiați și raportați anterior. Astfel pentru catalizatorii
utilizați s-au efectuat mai multe ablații utilizând următoarele compoziții:

- 23 - 98,8% at C. 0,6% at Co. 0,6% at Ni
- 99,2% at C. 0,6% at Co. 0,2% at Pt
- 25 - 99,4% at C. 0,6% at Ni
- 99% at C. 1% at Co
- 27 - 99,8% at C. 0,2% at de Pt

29 Țintele de ablație au fost realizate prin implementarea metodei inovative de preparare
propusă de invenție. Se reamintește faptul că potrivit acesteia, un ciment de carbon este
folosit drept unic precursor pentru grafitul din ținta de ablație.

31 S-a observat că țintele cu catalizatori bicomponenți oferă rezultate mai bune pentru
obținerea nanotuburilor de carbon, atât din privința purității cât și din privința distribuției de
33 diametre obținute. Ținta dopată cu Co/Ni a oferit cele mai bune rezultate motiv pentru care
această compoziție a fost utilizată în continuare.

35 Influența fluxului de Argon a fost evaluată prin ablația țintei de grafit ce a condus la
obținerea de carbon 86 amorf sau de nano-onions în funcție de fluxul folosit. Astfel în
37 următoarele experimente un flux de ~ 250 L/h a fost utilizat.

Influența temperaturii

39 Diferitele raportări științifice pentru sinteza nanotuburilor de carbon prin ablație laser
indică o influență puternică a temperaturii asupra produșilor obținuți. În cadrul proiectului s-
41 au studiat 3 temperaturi, 700, 900 și 1100°C pentru a optimiza procesul de obținere a
nanotuburilor - fig. 2...5.

43 Produșii de ablație obținuți au fost colectați de pe cold finger și studiați prin
microscopie electronică de transmisie (TEM) în urma dispersării în etanol într-o baie de
45 ultrasunete timp de 30 min. Produșii au fost caracterizați de asemenea, fără procesare în
urma colectării, prin micro-spectroscopie Raman-confocala.

47 În fig. 2, analiza TEM nu arată prezența nanotuburilor în produșii de ablație.

RO 129361 B1

Probele au fost investigate cu ajutorul microscopului Raman Horiba LabRam800 fără a fi prelucrate după colectarea de pe cold finger. Lungimile de undă a laserului incident utilizate pentru achiziția spectrelor au fost 532 nm și respectiv 633 nm. Aceste lungimi de undă corespund unor energii ale fotonilor de 2,33 eV și respectiv 1,96 eV.

Pentru nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWCNTs, single wall carbon nanotubes) cel mai puternic mod Raman la frecvențe joase (între 120 cm^{-1} și 300 cm^{-1}) este modul de respirație radială A_{1g} (RBM, radial breathing mode). Deoarece această frecvență se află în zona liniștită a spectrului Raman a grafitului sau altor specii de carbon, acest mod A_{1g} reprezintă un bun indicator al prezenței SWCNTs. De asemenea frecvența RBM în spectrul Raman este cea mai sensibilă față de diferențele în structura nanotubului motiv pentru care poate fi folosită pentru a calcula diametrul mediu al nanotuburilor din probă [1].

Pe un grafic în care sunt reprezentate toate frecvențele RBM a diferitelor nanotuburi (n,m), putem observa o dependența a frecvenței RBM invers proporțională cu diametrul nanotuburilor. Această frecvență prezintă de asemenea o mică deviație rezultată din interacțiunea nanotub-nanotub într-un mănunchi de nanotuburi.

Este important de subliniat că determinările frecvenței RBM nu ne oferă informații despre chiralitatea nanotuburilor.

Maultzch și coautorii [8] au arătat că frecvența RBM este invers proporțională cu diametrul nanotuburilor după relația de mai jos:

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d} + C_2$$

În care ω_{RBM} este frecvența RBM în cm^{-1} , c_1 este o constantă cu valoarea 215 cm^{-1} și $C_2 = 18 \text{ cm}^{-1}$. În funcție de proba ce trebuie caracterizată și de condițiile de lucru aceste valori pot fi ușor diferite dar diferența de calcul al diametrului pentru nanotuburi cu diametrul între 1 și 2 nm este foarte mică.

Din spectrele Raman prezentate mai sus s-au estimat diametrele nanotuburilor obținute. În proba obținută prin ablația la 700°C diametrele estimate se află între 0,8 și 1,26 nm, în proba obținută prin ablația la 900°C diametrele estimate se află între 1 și 1,35 nm iar în proba obținută la 1100°C diametrele estimate se află între 1,2 și 1,47 nm. Astfel se poate evidenția că o temperatură de ablație mai ridicată conduce la obținerea unor nanotuburi cu diametrul mai mare. De asemenea, se observă ca distribuția diametrelor crește invers proporțional cu temperatura de ablație astfel încât la temperatura cea mai scăzută, 700°C s-a obținut o distribuție mare de diameter, 0,56 nm, pe când la temperaturile de 900 și 1100°C distribuțiile au fost de 0,35 nm și respectiv 0,27 nm.

În spectrul Raman al nanotuburilor de carbon se observă de asemenea o serie de peak-uri în jurul frecvenței 1580 cm^{-1} . Aceasta se numește banda G și ne oferă de asemenea informații importante despre structura nanotuburilor. Banda G este caracteristică vibrațiilor atomilor de carbon cu hibridizare sp^2 . Acest mod tangențial în spectrul grafitului prezintă un peak la 1582 cm^{-1} , dar la SWCNTs prezintă o despicare în G^+ și G^- . Peak-ul G^+ este caracteristic vibrațiilor atomilor de carbon pe direcția longitudinală a nanotubului, pe când G^- este caracteristic vibrațiilor pe axa transversală.

Influența frecvenței pulsurilor laser

Unul din parametrii ce poate fi optimizat pentru obținerea de nanotuburi de carbon este frecvența pulsurilor laser. Laserul Compex Pro205 de la Coherent, utilizat în cadrul proiectului pentru ablația țintelor de carbon, poate funcționa la frecvențe de la 1 la 50 Hz. Frecvențele investigate pentru a stabili influența frecvenței pulsurilor au fost 10, 30 și 50 Hz - fig. 13...19.

RO 129361 B1

1 Producții de ablație obținute au fost colectate de pe cold finger și studiate prin
microscopie electronică de transmisie (TEM) în urma dispersării în etanol într-o baie de
3 ultrasunete timp de 30 min. Producții au fost caracterizate de asemenea, fără procesare în
urma colectării, prin micro-spectroscopie Raman-confocală.

5 Producții de ablație au fost caracterizate de asemenea prin micro-spectroscopie
Raman-confocală. În figurile de mai jos sunt prezentate spectrele Raman au fost înregistrate
7 utilizând 532 nm și 633 nm ca lungimi de undă a laserului incident.

9 Imaginile TEM arată o creștere a raportului între procentul de nanotuburi observate
în imagini și procentul de carbon amorf observabil. De asemenea, diametrul mănunchiurilor
de nanotuburi crește cu creșterea frecvenței pulsurilor.

11 *Estimarea purității prin analize termo-gravimetrice*

13 Prin analiza TGA se pot observa schimbări fizice sau chimice ale probei prin
creșterea temperaturii.

15 Această analiză poate fi utilizată pentru a estima procentul de carbon amorf și de
nanotuburi din producții obținute prin ablație. Analiza TGA este o tehnică distructivă ce
presupune încălzirea probei în atmosfera oxidativă conducând astfel la oxidarea compușilor
17 din proba analizată.

19 În fig. 20 este prezentată analiza TGA pe producții de ablație obținute din ținta dopată
cu Co/Ni la 1100°C și cu o frecvență a pulsurilor de 30 Hz.

21 Analiza a fost efectuată prin încălzirea probei cu o rată de încălzire de 5°C/min de la
temperatura camerei până la 1000°C. Pentru a evita oxidarea violentă a probei s-a utilizat
un flux de Ar de 20 mL/min.

23 Se observă că oxidarea compușilor de carbon are loc între temperaturile 350 și
800°C. Pierderea de masă în domeniul 350-515°C poate fi atribuită oxidării nanotuburilor iar
25 cea între 515 și 787°C poate fi atribuită oxidării compușilor grafitici din probă. Astfel se poate
estima puritatea nanotuburilor în proba analizată ca fiind - 80%.

27 *Grafena*

29 Aceeși instalație de sinteză, în aceeași configurație a fost utilizată pentru
producerea de grafenă. Ablația a fost realizată prin utilizarea unei ținte de grafit dopat cu
catalizator de Co și Ni. Parametrii de ablație au fost cei utilizați la sinteza SWCNTs, respectiv
31 temperatura de 1100°C, rata de repetiție 50 Hz, energia per puls 680 mJ.

33 În fig. 21 este prezentată imaginea TEM a structurilor tip garfenă astfel obținute.

35 *Nano-onions*

37 În configurație nemodificată față de aceea în care au fost sintetizate SWCNTs dar și
grafena, instalația inovatoare de sinteză nanostructuri de carbon prin ablație laser pulsatorie
a fost utilizată pentru a se proba abilitatea acesteia de a produce și nano-onions.

39 Ablația a fost realizată pe o țintă de grafit pur nedopat, la o temperatură de 900°C,
la o rată de repetiție de 30 Hz și o energie de 680 mJ per puls.

41 Producții de ablație au fost analizați prin TEM, o imagine tipică este prezentată în
fig. 22.

RO 129361 B1

Bibliografie	1
1. S. Iijima, <i>Helitical Microtubules Of Graphitic Carbon</i> , Nature, 354.56 (1991).	3
2. T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzier, D. Bnek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, <i>Self-Assembly of Tubular Fullerenes</i> , Journal of Physical Chemistry, 99, 10694 (1995).	5
3. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzier, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fisher, R.E. Samlley, <i>Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes</i> , Science 273, 483 (1996).	7
4. B.C. Hoiloway, P.C. Ekiund, M.W. Smith, K.C. Jordan, M. Shinn, <i>Laser Ablation For The Synthesis Of Carbon Nanotubes</i> , Patent US7692116, B1 (2010).	9
5. R.E. Smalley, <i>Process For Making Fullerenes By The Laser Evaporation Of Carbon</i> , Patent No. 5, 300, 203(1994).	11
6. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, <i>Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization</i> , Chemical Physics Letters 243, 49 (1995).	13
7. A. Szbo, C. Perri, A. Csato, G. Giordano, D. Vuono, J.B. Nagy, <i>Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials</i> , Materials, 3,3092 (2010)	15
8. J. Maultzch, H. Teig, S. Reich, C.Thomsen, <i>Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment</i> , Phys. Rev. Lett. B, 72, 20 (2005).	17
	19

RO 129361 B1

Revendicări

1

3

1. Instalație de sinteză a nanostructurilor de carbon prin ablație laser pulsatorie bazată pe utilizarea unui laser de mare energie, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită dintr-o fereastră (2) a unui tub de quartz interior prin care pătrunde în instalația de sinteză un tren de impulsuri laser (1) fixată pe o flanșă frontală (3) răcită cu apă în care se găsește practicat un orificiu de admisie a gazelor inerte de lucru și pe care sunt fixate două tuburi de quartz, respectiv un tub extern (4) și un tub intern (5), tubul extern (4) aflându-se în interiorul unui cuptor electric (6), astfel că trenul de pulsuri laser (1) este direcționat pe suprafața unei ținte de ablație (7), care se află fixată pe o bară port țintă (8) de grafit, care trece printr-un con de colectare (9) de cupru răcit cu apă, iar în exterior este fixat în sistemul de rotație al țintei, în interiorul conului de colectare (9) găsindu-se și două conducte de intrare respectiv de ieșire a apei de răcire, instalația fiind astfel concepută încât tubul de quartz (4), bara port țintă (8) și conul de colectare (9) sunt fixate pe o flanșă posterioară (12) a instalației, flanșa în care se mai găsesc niște orificii de fixare pentru o sondă de vid (10) și pentru un sistem de vidare (11) prin intermediul unei pompe rotative.

17

2. Instalație conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, conul de colectare (9) pentru colectarea produselor de ablație este construită din foaie/tabla de cupru cu grosimea de 2 mm, în interiorul căruia se găsesc două țevi din cupru prin care se realizează intrarea și respectiv ieșirea apei de răcire, conul de colectare (9) fiind fixat pe flanșa posterioară (12) prin conectoare racord apă, iar în vederea creșterii semnificative a cantității de produși de ablație și implicit a randamentului procesului de sinteză înălțimea conului de colectare a fost mărită cu un factor de 4:1.

25

3. Instalație conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, susținerea țintei de ablație (7) și transmiterea către aceasta a unei mișcări de rotație cu viteza controlată este realizată prin bara port țintă (8) care străbate pe întreaga sa înălțime conul de colectare (9) astfel că întreaga înălțime a conului (9) acționează ca suport al barei port țintă (8) evitându-se astfel fracturarea barei port țintă (8) datorită forței de greutate exercitată de ținta de ablație (7) și asigurându-se menținerea poziției axiale a țintei de ablație (7) în raport cu trenul de impulsuri fascicolul laser incident (1).

31

4. Procedeu special conceput pentru prepararea țintei de ablație pulsatorie de la revendicarea 1, destinată sintezei nanostructurilor de carbon, **caracterizată prin aceea că** nu implică folosirea niciunui proces de presare la rece sau la cald ori folosirea de pulberi de carbon, și se bazează pe utilizarea unui tip special de ciment de carbon ca unic precursor al grafitului în ținta ablată, astfel că într-un prim pas cimentul se amestecă cu pulberile metalice utilizate drept catalizatori metalici, într-un al doilea pas amestecul rezultat este supus la un prim tratament termic care are drept scop densificarea prin eliminare de specii alcoolice și care constă în introducerea într-o matriță de teflon, care ulterior se tratează termic la temperatura de 130°C timp de 240 min, tratamentul termic fiind realizat într-o etuvă, în aer, într-un al treilea pas, ținta se extrage din matriță și potrivit unui pas final ținta se supune unui al doilea tratament termic la temperatura de 800°C pentru 60 min care are drept scop eliberarea speciilor polimerice din constituenta cimentului de carbon, întreaga derulare a metodei conducând la rezultatul ca 80% din cantitatea inițial utilizată este regăsită în produsul final sub formă de grafit.

43

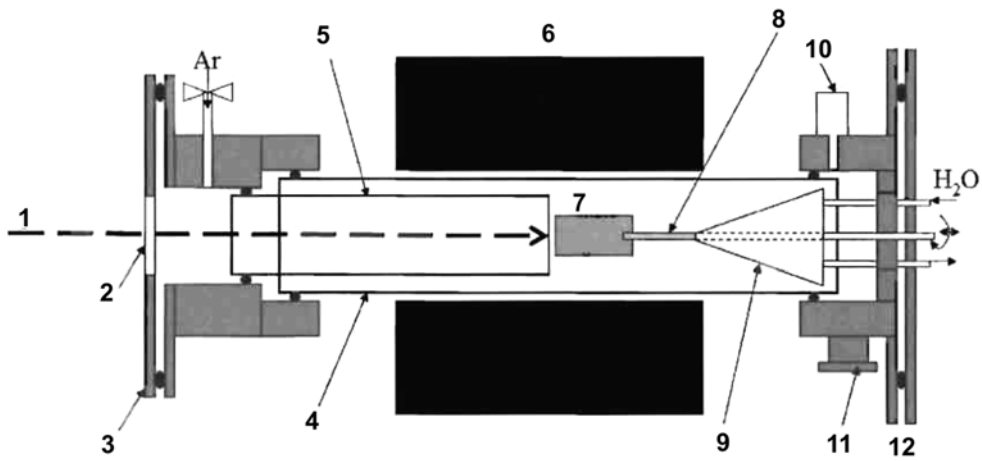


Fig. 1

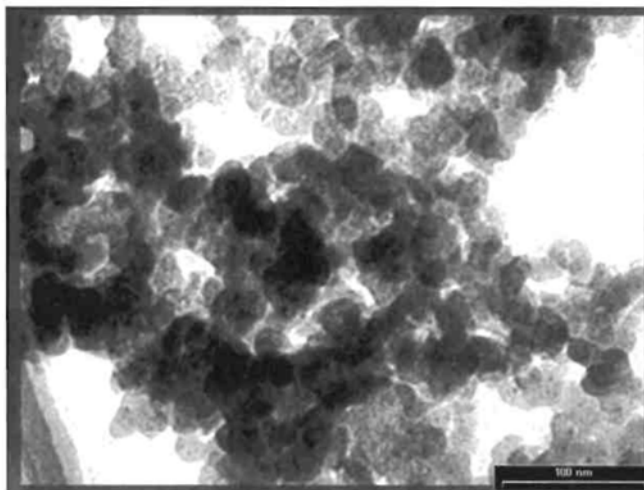


Fig. 2

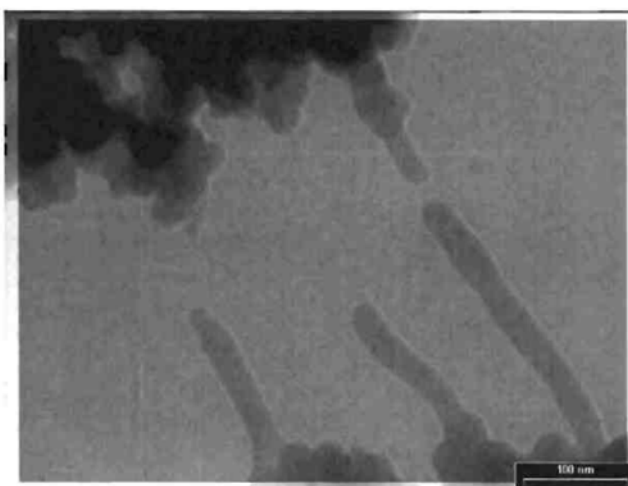


Fig. 3

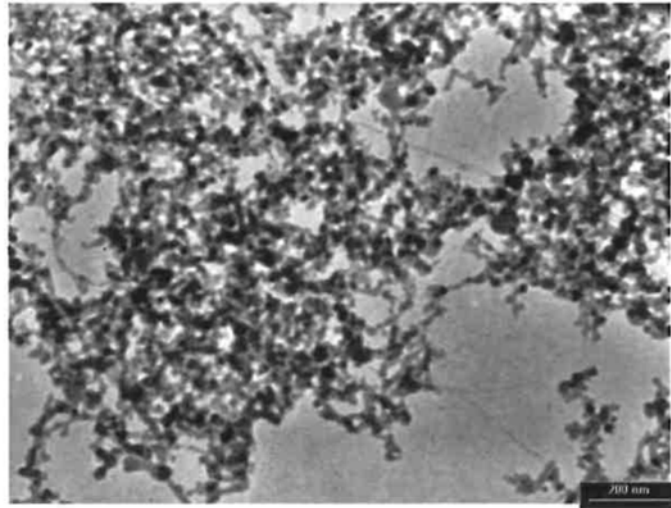


Fig. 4

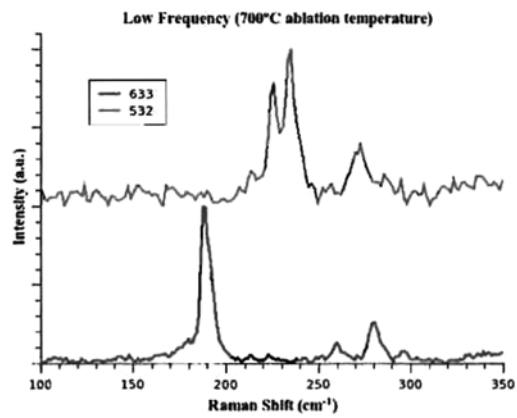


Fig. 5

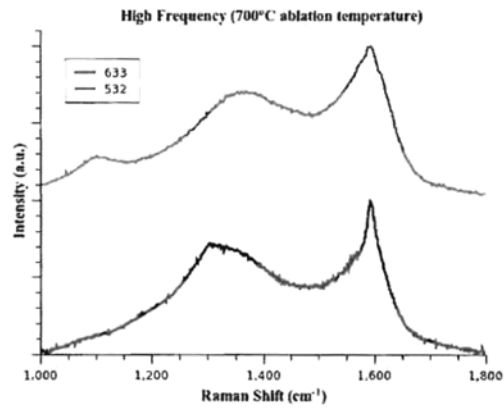


Fig. 6

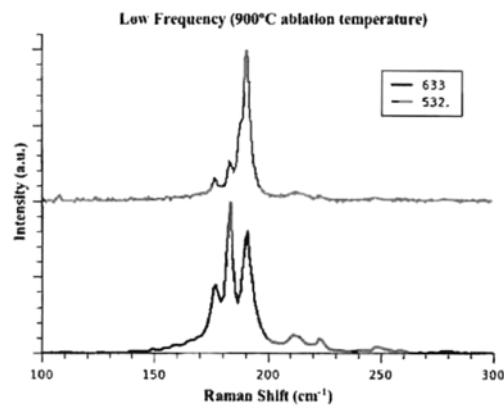


Fig. 7

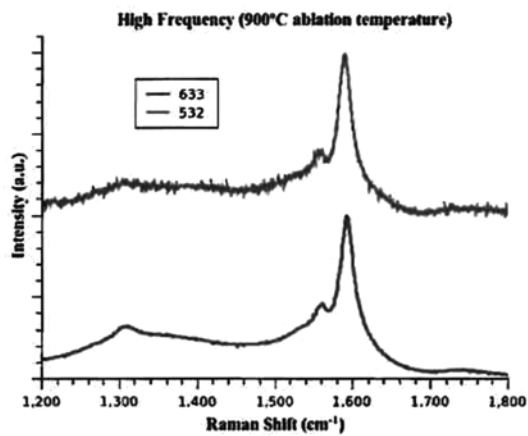


Fig. 8

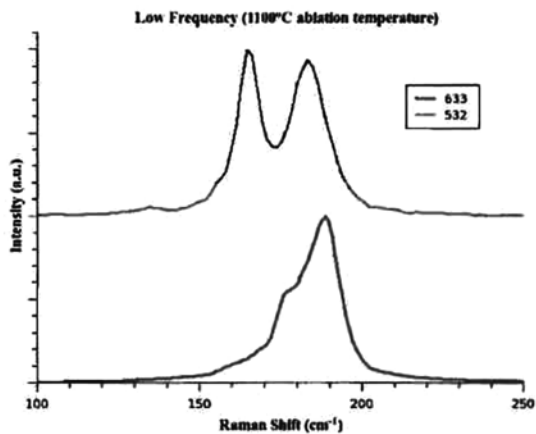


Fig. 9

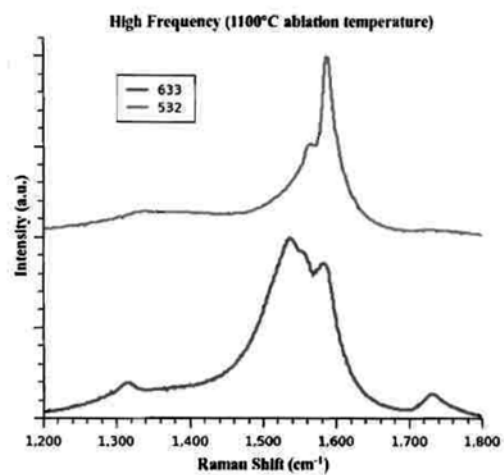


Fig. 10

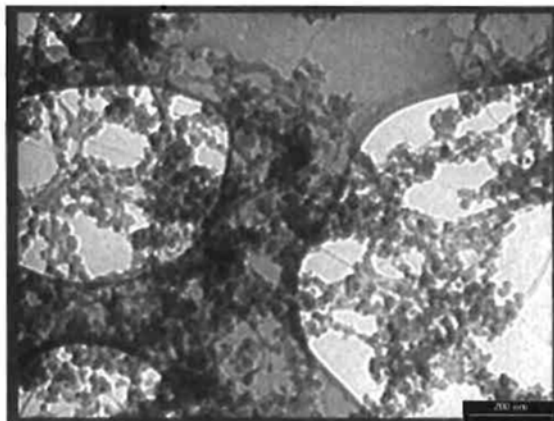


Fig. 11

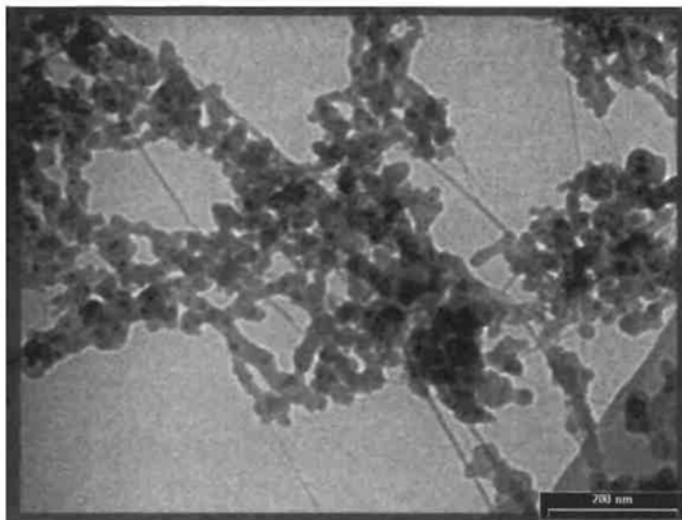


Fig. 12

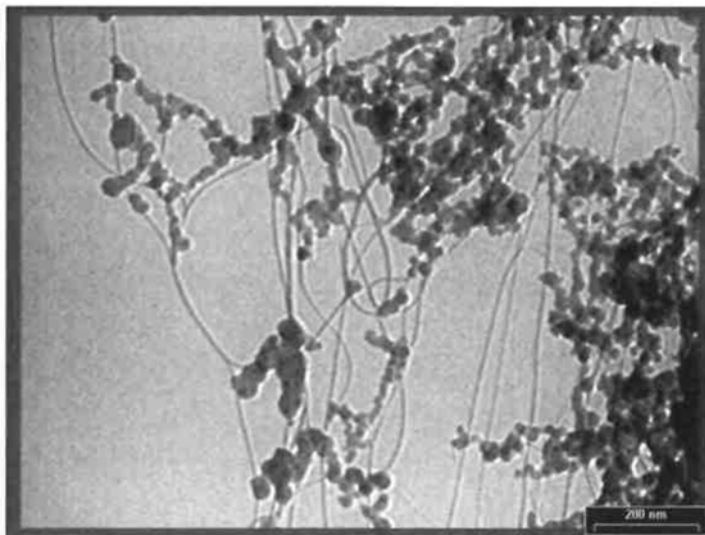


Fig. 13

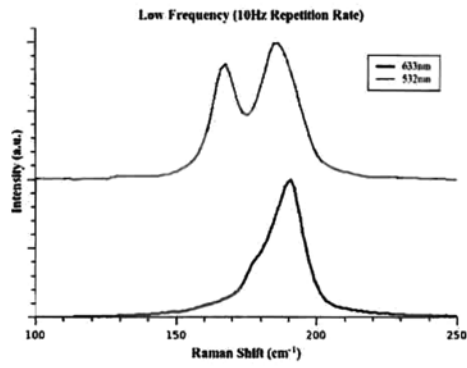


Fig. 14

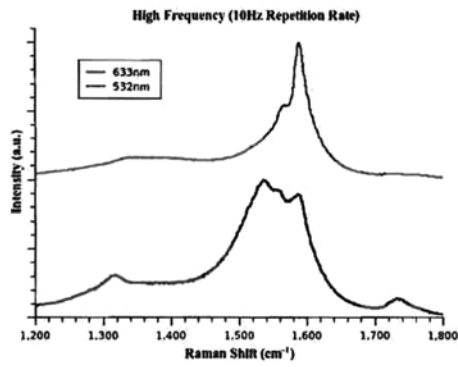


Fig. 15

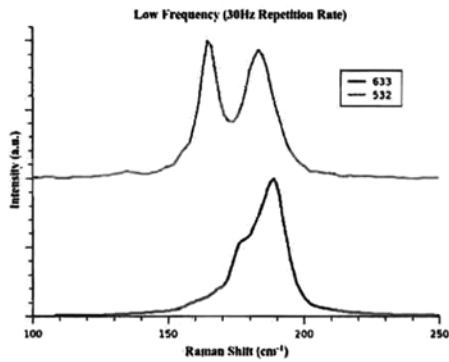


Fig. 16

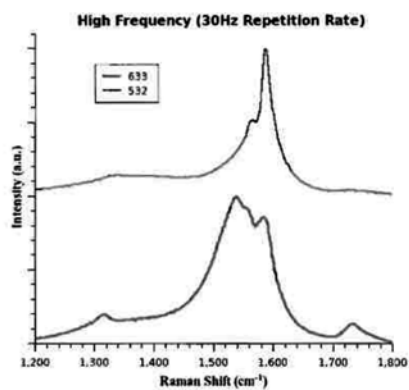


Fig. 17

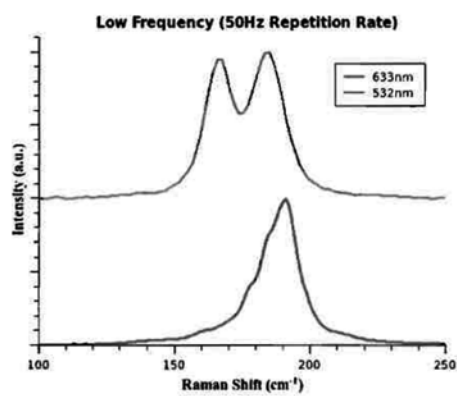


Fig. 18

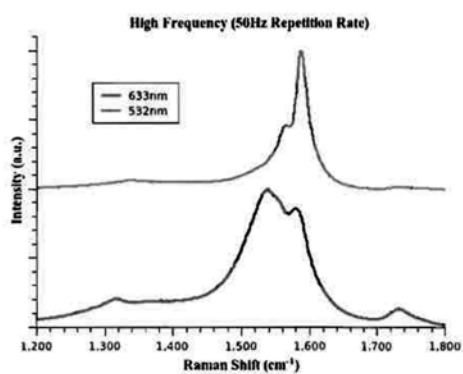


Fig. 19

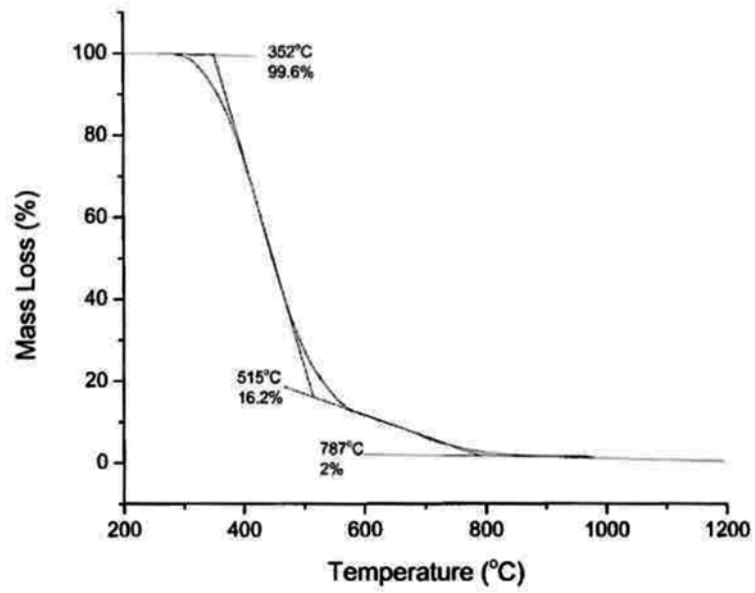


Fig. 20

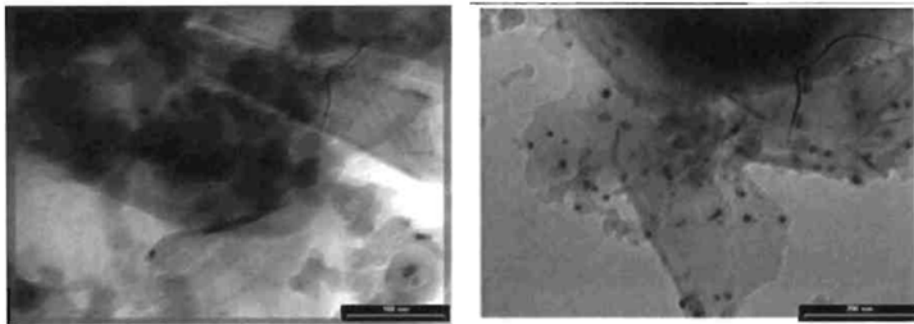


Fig. 21

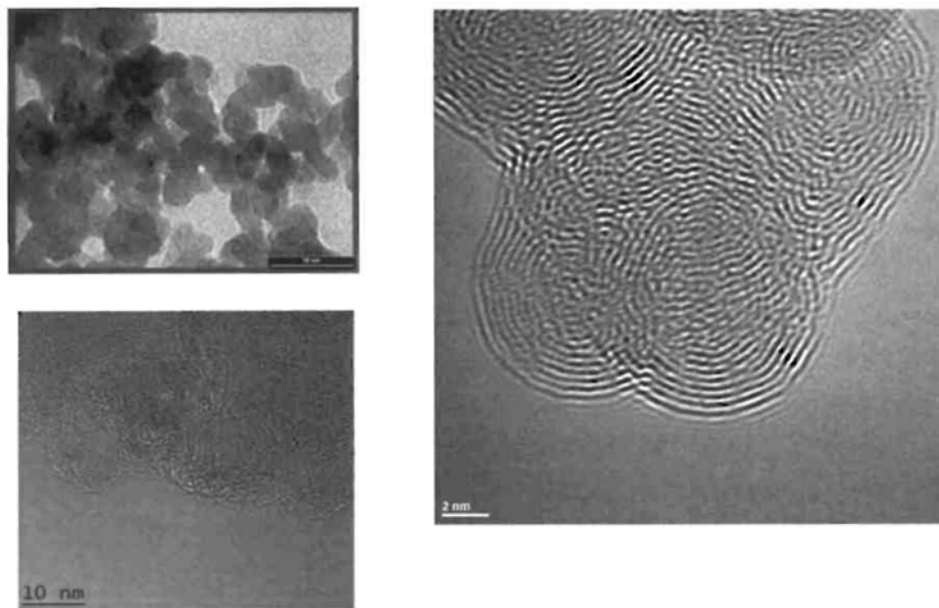


Fig. 22