

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00741

(22) Data de depozit: 16.10.2013

(41) Data publicării cererii:
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:
• 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;
• DOROBANTU 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație de sinteză a nanostructurilor de carbon prin ablație laser pulsatorie, și la o metodă de preparare a țintelor de ablație. Instalația conform invenției cuprinde: un cuptor electric de temperaturi înalte, ce reprezintă sistemul de încălzire a unei camere de sinteză, un tub de cuarț extern, ce reprezintă peretele extern de delimitare a incintei camerei de sinteză, închis la capete prin intermediul a două flanșe: frontală și dorsală, în interiorul acestui tub găsiindu-se: un tub de cuarț intern, ce servește drept canal de inserție și ghidare a unui gaz de lucru pe suprafața țintei de ablație, un sistem de susținere și rotație a țintei de ablație, format dintr-o bară de grafit pe care se fixează, prin înșurubare, un element de încastrare a țintei de ablație, capătul liber al barei fiind fixat în flanșa dorsală prin înșurubare într-un element rotativ ce face legătura cu exteriorul camerei de sinteză, precum și un con de colectare a produselor de ablație, răcit cu apă, în interiorul căruia se găsesc două țevi de cupru pentru introducerea și extracția apei de răcire, conul fiind fixat pe flanșa dorsală prin intermediul unor conectoare de racord de apă, flanșa frontală în mijlocul căreia este practicat un orificiu în care se fixează un tub sub formă de T având, pe un braț, o fereastră de iradiere, pe celălalt braț fiind introdus gazul de lucru, pentru echilibrarea termică a tubului de cuarț extern, flanșa fiind răcită cu apă, și flanșa dorsală, pe care sunt fixate atât bara port

țintă și conul de colectare, cât și un sistem de evacuare a gazelor și de control al presiunii în camera de sinteză. Metoda de preparare se bazează pe utilizarea unui ciment de carbon ca unic precursor al grafitului în ținta ablată, ciment ce se amestecă cu niște catalizatori metalici, amestecul rezultat fiind supus unor tratamente termice.

Revendicări: 5
Figuri: 27

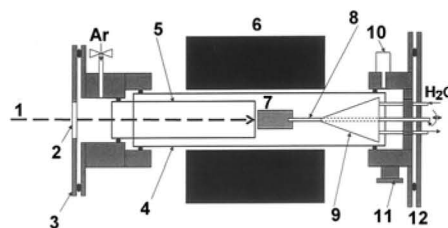


Fig. 1



0-2013-00741--
16.10-2013

32

Descriere pentru inventia cu titlul:

"INSTALATIE DE SINTEZA NANOSTRUCTURI DE CARBON PRIN ABLATIE LASER PULSATORIE SI NOUA METODA DE PREPARARE TINTA DE ABLATIE

Stadiul actual al tehnicii mondiale

Deși observate și înainte, descoperirea nanotuburilor de carbon este atribuită cercetătorului japonez Sumio Iijima de la Nippon Electric Company (NEC) care în articolul "Helitical microtubules of graphitic carbon", publicat în 1991 în Nature [1], a raportat despre o metoda de obținere și principalele proprietăți ale unor noi tipuri de structuri de dimensiuni mici tubulare de carbon. Pentru producerea acestor noi structuri de dimensiuni mici, Iijima a folosit o metoda similară celei utilizată în fabricarea fullerenelor, respectiv evaporare prin descarcare electrică cu arc.

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

Datorită proprietăților electrice, mecanice și chimice deosebite ale acestor nanostructuri de carbon, numeroase metode de producere au fost dezvoltate și testate cu scopul 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 nanotuburilor de carbon: descarcarea electrică (AD), depunerea chimică din fază de vapori (CVD) și vaporizarea prin ablație laser pulsatorie (PLV). Între aceste metode, PLV reprezintă singura metoda capabilă să producă nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWCNTs) de înaltă puritate și cu un randament de conversie de până la 85%. Prima 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 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 tinte grafitice la temperaturi înalte (1200 grC). Instalația utilizată de către grupul Smalley pentru producerea SWCNTs a fost instalația folosită la producerea de fullerene (C₆₀). Respectivă instalație a fost de altfel și patentată de către Smalley care a obținut patentul numărul US5300203 A/ 1994 cu titlul „Process for Making Fullerenes by the Laser Evaporation of Carbon”. Ulterior, tehnica 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 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%. 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, instalatia trebuie sa produca cantitati relativ mari, e.g., aproximativ 100mg/ora, de SWCNTs de inalta puritate, calitate in conditii de reproductibile tehnologica. O alta cerinta pe care trebuie sa o indeplineasca instalatiile de sinteza a SWCNTs consta in abilitatea acesteia de a produce nanotuburi cu diametru si lungime controlabile. Nu in ultimul rind, instalatiile de sinteza SWCNTs prin PLV trebuiesc sa permita controlul proprietatilor electronice al nanotuburilor sintetizate, respectiv controlul din faza de sinteza al caracterului metalic sau semiconductor al acestor nanostructuri. Astfel, pornindu-se de la instalatia utilizata la Universitatea din Rice, progrese stiintifice si tehnologice considerabile au fost obtinute de cercetatori de la diferite laboratoare de renume din intreaga lume prin proiectarea si implementarea unor instalatii specializate pentru obtinere de nanostructuri de carbon. Designul care s-a inpus si reprezinta state-of-the-art pentru instalatiile de sinteza SWCNTs prin PLV a fost propus de catre un grup reunit de cercetatori de la mai multe institute de cercetare din SUA, sub conducerea lui Brian Holloway. Proiectul instalatiei propusa de catre Holloway si coautorii a fost brevetat obtinand patentul cu numarul US7692116B1/ 2010 sub numele „Laser Ablation for the Synthesis of Carbon nanotubes” eliberat de Biroul Federal de Inventii si Marci al USA [4].

Modelul camerei patentat de catre Brian Holloway, desi a oferit o solutie tehnologica pentru o instalatie de sinteza a nanotuburilor de carbon prin proces de ablatie in regim pulsatoriu asistat in primul rind de un laser de tip Nd:YAG, de lungime de unda mare, a reprezentat si inca reprezinta o solutie tehnologica complexa si foarte putin adaptabila la cerintele din ce in ce mai variate ale cercetarii din domeniul nanotehnologiilor cum ar fi spre exemplu capabilitatea camerei de sinteza in aceeasi configuratie a camerei si fara readaptari 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 sinteza de nanostructuri de carbon prin ablatie laser pulsatorie il constituie complexitatea tehnologica a modelului respectiv, care doar spre exemplu include un tub complex, tub spiralat de insertie al gazului de lucru de la fereastra de intrare a laserului si pina in zona de formare a plumului de ablatie, intru-un cuptor electric incalzit la temperaturi de pina la 1200 °C. Nu in ultimul rind, poate cel mai important dezavantaj al modelului Holloway il constituie dimensiunea colectorului racit cu apa pe care condenseaza produsii de ablatie. In cazul modelului lui Holloway, acest colector are o lungime de doar 15 cm, acesta neintrind practic in cuptorul de reactie incalzit la temperaturi de pina la 1200 °C. Astfel, intre zona incalzita, reprezentata de incinta cuptorului, si zona de condensare, reprezentata de pozitia colectorului, exista o regiune libera, care in fapt actioneaza ca o capcana termica in deplasarea produsilor de ablatie de tinta ablata catre conul de colectare. Din aceasta cauza, doar produsii de ablatie cei mai usori, reprezentati de complexii formati din carbon amorf, CNTs si o cantitate mica de catalizatori metalici au energia cinetica suficienta pentru a fi transportati de catre gazul de lucru din instalatia de reactie catre tubul colector. Produsii mai grei, care inglobeaza de regula cu preponderenta funii/manunchiuri de SWCNTs si nanoparticule de catalizatori metalici, vor fi stopati de catre capcana termica manifestata in zona de la iesirea din cuptorul de reactie si zona con colector.

De asemenea, modelul camerei de sinteza patentat sub brevetul US7692116B1/ 2010 [4] a fost proiectat si construit pentru a satisface in primul rind necesitatile unui laser de tip Nd:YAG operabil in pulsuri succesive, la doua lungimi de unda respectiv 1580 si 548 nm. Aceasta operabilitate in tren de pulsuri de lungimi de unda diferite constituie un dezavantaj major din punct de vedere al costului acestei tehnologii.

Pe de alta parte, avantajele majore ale acestei tehnologii fata de altele de producere a nanotuburilor de carbon de inalta puritate, au intensificat eforturile cercetatorilor de a propune o instalatie de sinteza, care pastrand avantajele oferite de modelul lui Bian Holloway, sa indeparteze unele sau toate dezavantajele acesteia.

Eforturi stiintifice si tehnologice au fost desfasurate in laboratoare stiintifice din intreaga lume, din USA si pina in Japonia. O serie de proiecte au fost propuse de catre echipele de cercetare ale comunitatii stiintifice, insa aceste modele, din pacate, rezolva doar in parte problemele observate in cazul modelului Holloway. Spre exemplu modelul propus de catre Holloway desi inlatura problemele distributiei gazului de lucru din instalatia de sinteza observate in modelul propus de Smalley in patentul US5300203 [5], introduce un complex tub spiralat prin care se realizeaza admisia gazului de lucru in punctul de formare plum ablatie.

In Romania, nu au fost realizate cercetari tehnologice privind imbunatatirea proiectului instalatiei de obtinere SWCNTs prin ablatie pulsatorie. Din acest punct de vedere, laboratoarele de cercetare romanesti care isi desfasoara activitatile stiintifice in domeniul nanostructurilor de carbon, si-au concentrat eforturile in directia implementarii si exploatarei tehnicii propuse si brevete de catre Holloway. Din aceasta cauza, efortul financiar in Romania pentru utilizarea acestei tehnici bazate pe instalatia Holloway este chiar dublat de necesitatea realizarii operatiunilor de service si mentenanta la ateliere din afara tarii sau chiar din SUA.

Utilizarea tehnicii de ablatie laser in regim pulsatoriu pentru sinteza de nanostructuri de carbon implica utilizarea unei tinte de ablatie. Astazi, fabricarea tintelor de ablatie se realizeaza urmand procedura prezentata de grupul Smalley in articolul publicat in Chemical Physics Letters sub numele „Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization” [6]. In mare, aceasta procedura se bazeaza pe amestecul format din pulbere de grafit, un ciment de carbon (Dylon) si catalizatorii metalici. Amestecul astfel format este depozitat intr-o matrita care este supusa la presare la cald (130 °C) pentru 240 ore. Ulterior, produsul este supus unui tratament termic la temperatura de 810 °C pentru 480min. Procedura Samlley de preparare a tinte de ablatie se termina printr-un tratament la 1200 °C pentru 7200 min. In total, procedura Smalley de fabricare a tinte de ablatie dureaza 7920 min si implica utilizarea tehnicii de presare la cald si a tratamentelor la temperaturi inalte si atmosfere controlate.

Din aceasta cauza, cercetatorii de marile laboratoare au depus si depun eforturi sustinute pentru stabilirea unor noi proceduri de fabricare a acestor tinte de ablatie. Eforturile sunt directionate in stabilirea unei rute de fabricare care sa implice utilizarea unor tehnici si tehnologii ieftine, accesibile si cit mai putin consumatoare de timp si energie electrica.

Scopul inventiei

Aceasta inventie prezinta un nou design pentru instalatia de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatia laser in regim pulsatoriu capabila de a fi utilizata pentru obtinerea nanostructurilor zero-, uni- si bi-dimensionale. Scopul inventiei este in primul rind de a creste fiabilitatea, versatilitatea si randamentul instalatiei de sinteza a SWCNTs prin inlaturarea dezavantajelor atat indentificate de catre inventator dar si semnalate in literatura de specialitate de catre grupurile de cercetate internationale. Un alt obiectiv al inventiei il constituie propunerea unui proiect tehnologic superior celor implementate in laboratoarele din tara si strainatate, perfect adaptat cerintelor actuale si pronosticat viitoare in domeniul nanotehnologiei.

Totodata, inventia prezinta si o noua metoda, unica in lume, de fabricare a tintelor de ablatie in regim pulsatoriu utilizate in sinteza nanostructurilor zero-, mono- si bi-dimensionale de carbon. Implementarea aceste metode inovatoare de fabricare va conduce la scaderea costurilor de sinteza prin ablatie laser a nanostructurilor de carbon, ceea ce va conduce la cresterea interesului industrial pentru aceasta tehnica in vederea realizarii de produse in regim de productie de masa.

Patentarea acestui nou proiect de instalatie sinteza nanostructuri de carbon prin ablatie laser pulsatorie in Romania, permite protejarea atat pe plan intern cit si international, consolidarea si cresterea rank-ului stiintific si al know-how dobandit in domeniul nanotehnologiei castigat de catre colectivul inventator.

Expunerea inventiei (prezentarea problemei pe care o rezolva inventia)

Problema pe care o rezolva inventia este realizarea unui nou model de instalatie unica de sinteza nanostructuri de carbon, i.e. ,nanotuburi de carbon, nano-onions si grafena, prin ablatie laser pulsatorie folosind atat lasere de joasa energie cit si lasere de inalta energie.

Modelul inovator are in componenta urmatoarele elemente:

- cuptor electric de temperaturi inalte: reprezinta sistemul de incalzire a camerei de sinteza la temperaturi de pina la 1300 grdC. Cuptorul are doua parti, una fixa si una rabatabila. Deschiderea partii rabatabile permite vizualizarea tubului exterior si al sistemelor pe care acestea le include. Cuptorul este format dintr-un invelis de alumina in care este incastrata rezistenta electrica de incalzire.

- tub de quart extern: reprezinta peretele extern de delimitare al incintei camerei de sinteza a nanostructurilor de carbon. Este construit din quart, iar la capete este inchis de flansa frontala, respectiv dorsala. In interiorul acestui tub se gasesc tubul intern, sistemul de sustinere si rotatie al tinte precum si conul de colectare racit cu apa.

- tub de quart intern: este un tub situat concentric in interiorul tubului extern. Rolul acestui tub este de a servi drept canal de insertie si ghidare a gazului de lucru catre suprafata tinte de ablatie, in zona de interactie cu fascicolul laser. Se fixeaza pe flansa frontala. Instalatia poate functiona atat cu tubul intern cit si fara acesta.

- flansa frontala: este sistemul de ermetizare frontala al camerei de sinteza. Aceasta flansa este construita din otel inox. In mijlocul acestei flanse este practicat un orificiu in care prin sisteme O-RING se fixeaza un tub T la care pe un brat se fixeaza fereastra de iradiere, iar prin celalalt se introduce gazul de lucru. Flansa este fixata pe tub prin sisteme O-RING. Pentru echilibrarea termica a tubului de quart extern si pentru eliminarea stresurilor termice din acesta, flansa este racita cu apa.

- sistemul de sustinere si fixare a tinte de ablatie: reprezinta un ansamblu format dintr-o bara de grafit pe care se fixeaza prin insurubare un element de incastrare al tinte de ablatie. Capatul liber al barei se fixeaza in flansa dorsala prin insurubare intr-un element rotativ, care face legatura cu exteriorul camerei de sinteza. In celalalt capat al barei se gaseste elementul de fixare al tinte. Acesta este din grafit si se fixeaza pe bara prin insurubare. Tinta este incastrata in elementul de fixare si este rigidizata prin trei suruburi de fixare dispuse la 120 °Cunul fata de celalalt. Modalitatea inovatoare de fixare si rotire a tinte permite iradierea frontala a tinte de catre fascicolul laser intr-un mod deosebit de usor eliminand astfel limitarile constructive ale instalatiei lui Holloway.

- conul de colectare produsii de ablatie racit cu apa: este o structura conceputa, proiectata si realizata de inventator avind forma conica construita din foaie/tabla de cupru cu grosimea de 2mm. In interiorul acestuia se gasesc doua tevi din cupru prin care se realizeaza insertia si extractia apei de racire. Conul de colectare racit cu apa se fixeaza pe flansa dorsala prin conectoare racod apa. Comparativ cu modelul propus de catre Holloway, in cazul modelului din prezenta cerere brevet, lungimea conului de colectare a fost marita cu un factor de 4:1 fata de modelul Holloway. Aceasta crestere in lungime, permite cresterea semnificativa a cantitatii de produsii de ablatie recoltabili, deci implicit, contribuie semnificativ la cresterea randamentului procesului de sinteza.

- flansa dorsala: este sistemul de ermetizare dorsal al camerei de sinteza. Este o structura conceputa, proiectata si realizata de inventator. Este construit din otel inox si se fixeaza pe tubul de quart prin sisteme de tip O-RING. Pe flansa dorsala se fixeaza bara port tinta si conul de colectare racit cu apa. Bara port tinta se fixeaza perpendicular pe flansa dorsala prin insurubare intr-un element cu semering, care asigura dealtfel si transmiterea miscarii de rotatie a tinteii de catre un motor electric extern. Conul de colectare se fixeaza perpendicular pe flansa in racordurile de apa aflate pe flansa. In zona centrala a flanseii se gaseste fixat sistemul de evacuare a gazelor si control a presiunii din camera de sinteza. Acest sistem este conectat la o pompa de vid rotativa, care permite atingerea a unei presiuni de pana la $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Controlul presiunii din camera de sinteza este realizat prin intermediul unei sonde de vid.

O alta problema pe care o rezolva inventia este realizarea unei noi rute de fabricare, care implica utilizarea doar a unui singur component pentru carbon, respectiv un ciment de carbon. Prin aceasta noua procedura de fabricare se inlatura utilizarea pulberilor de grafit. De asemenea, ruta aici prezentata nu implica utilizarea echipamentelor de presare la cald; mai mult in fabricare nu este implicata in nici un fel utilizarea tehnicilor de presare. Nu in ultimul rind, prin aceasta metoda inovativa prezentata in inventie timpul de fabricare al tintelor coboara de la 7920 min cit era necesar in metoda prio art la doar 300 min.

Prezentarea solutiilor tehnice aplicate in inventie

Inventia prezinta urmatoarele solutii tehnice:

- Solutia tehnica identificata de inventatori si pusa in practica de catre acestia consta in primul rand in cresterea lungimii reactorului de sinteza al instalatiei clasice. Prin aceasta crestere in lungime a reactorului se obtine o zona cu temperatura constanta mult mai mare in instalatia de sinteza decit in cazul instalatiei clasice. Diminuarea zonei de gradient de temperatura in interiorul instalatiei de sinteza permite obtinerea unei zone mult mai largi de temperatura constanta in care procesele de recombinare a speciilor atomice produse prin ablatia pulsatorie a tinteii au loc, contribuind astfel semnificativ la cresterea randamentului procesului de sinteza a nanostructurilor de carbon.

- O alta solutie tehnica identificata de inventator este legata de necesitatea cresterii randamentului de sinteza a nanostructurilor de carbon. In acest sens, o prima solutie identificata de catre inventator si pusa in practica de catre acesta, a constat in crestere lungimii conului de colectare racit cu apa. Spre deosebire de conul colector brevetat in instalatia lui Holloway, inventatorul a crescut de patru ori lungimea acestuia. Astfel, conul propus de catre inventator si implementat de catre acesta, patrunde practic in zona activa a cuptorului de sinteza, astfel eliminandu-se zona de „capcana termica” identificata de catre cercetatorii din intreaga lume in

cazul instalatiei brevetate de catre Holloway. De asemenea, utilizarea unui con colector lung, a permis si permite utilizatorilor modelului inovator al instalatiei de sinteza pozitionarea pe suprafata conului a grilelor utilizate in analizele morfologice prin microscopie cu transmisie de electroni. In acest fel este posibila studierea distributiei spatiale a cineticii produsilor de ablatie in interiorul instalatiei de sinteza, mai precis in regiunea posterioara a acestei in care are loc condensarea acestor produse.

- Ca si solutie tehnica inovatoare identificata de catre inventator si implementata de catre acesta este si posibilitatea operarii instalatiei de sinteza, cu sau fara tubul de quart interior. Astfel, in modelul prezentat de catre inventator, tubul interior de quart poate fi demontat cu usurinta, permitind realizarea admisiei gazului de lucru in tubul extern direct printr-un orificiu de admisie practicat in flansa frontala. Controlul fluxului de gaz de lucru este realizat prin intermediul unui debitmetru extern. Ca si solutie inovatoare, daca in cazul Holloway gazul de lucru era practic purtat direct in zona de formare a plumului de ablatie, in cazul prezentului model, gazul de lucru poate fi introdus nu numai prin tubul interior de quart, dar in lipsa acestuia si prin flansa frontala. In acest caz se formeaza o atmosfera inerta in intreg volumul tubului interior, respectiv in camera de sinteza de nanostructuri de carbon. De asemenea, tot ca solutie tehnica inovatoare, datorita faptului ca flansa frontala este in afara cuptorului electric, insertia gazului de lucru prin flansa externa permite cresterea graduala a temperaturii gazului, astfel incit in zona de ablatie acesta va avea aceeasi temperatura ca si temperatura de sinterizare. Prin variatia fluxului gazului de lucru, se controleaza in primul rind expansiunea adiabatica a plumului de ablatie si, in al doilea rind, se controleaza viteza de deplasare a produsilor de ablatie din zona tinteii catre conul de colectare racit cu apa.

Referitor la prepararea tinteii de ablatie, solutia tehnica identificata si aplicata de autor consta in utilizarea unui ciment de carbon, marca Graphite Cement GC-8010B (produs de catre Metal Forming Lubricants, Inc.) ca unic precursor al carbonului. Ca solutie inovatoare, fata de ruta Smalley, autorul nu foloseste in preparare pulberi de grafit. De asemenea, nu sunt implicate operatii de presare, nici la cald dar nici la rece.

Prezentarea realizarii a inventiei cu referire la figurile explicative (in cazul in care sunt si desene)

In continuare se exemplifica prin schite tehnice si prin desene tehnice realizarea inventiei, in legatura cu figurile 1-4 care prezinta:

Figura 1: schita tehnica reprezentind sectiune laterala prin instalatia inovatoare de sinteza nanostructuri de carbon prin proces asistat de ablatie laser pulsatorie.

Fig. 2: Desen tehnic prezentand tubul de quart exterior.

Fig. 3: Desen tehnic prezentand flansa frontala racita.

Fig. 4: Desenul tehnic de executie al ferestrei de iradiere.

Fig. 5: Desen tehnic prezentind surubul de grafit port tinta.

Fig. 6: Desen tehnic prezentand conul de colectare racit cu apa.

Descrierea detaliata a inventiei

Asa dupa cum este prezentat si in Fig.1, trenul de pulsuri laser „1” patrunde in instalatia de sinteza prin fereastra de quartz „2” transparenta la radiatia ultra violeta. Aceasta fereastra este fixata pe flansa frontala „3” prin intermediul unui sistem de tip O-RING. In flansa frontala se gaseste practicat si orificiul „4” de admisie a gazelor inerte de lucru. In flansa frontala se gasesc fixate cele doua tuburi de quartz, adica tubul extern „5” si respectiv tubul intern „6”. Tubul extern se afla in interiorul cuptorului electric „7”. Trenul de pulsuri laser este directionat pe suprafata tinte de ablatie „8”, care se afla fixata pe surubul de grafit „9”. Acest surub trece prin conul de colectare de cupru „10” racit cu apa iar in exterior este fixat in sistemul de rotatie al tinte. In interiorul conului de colectare se mai gasesc si cele doua conducte de intrare/ iesire apa de racire. Atat cele doua tuburi de quartz, bara port tinta si conul de colectare racit cu apa se gasesc fixate pe flansa posterioara „11” a instalatiei de sinteza nanotuburi de carbon. In aceasta flansa se mai gasesc orificiile de fixare pentru sonde de vid „12” si pentru sistemul de vidare „13” prin intermediul unei pompe rotative.

Figura 2 prezinta desenul tehnic de executie al tubului extern de quartz „2”. Tubul de quartz cu diametrul exterior de 60 mm si diametrul interior de 57 mm este debitat la o lungime de 1200 mm. Debitarea tubului se realizeaza prin utilizarea unui fir diamantat, astfel incit riscul de inducere de stresuri mecanice sa fie minim. Evitarea introducerii de stres mecanic este deosebit de importanta, deoarece tubul in timpul exploatarei urmeaza a fi supus la cicluri termice de incalzire de la temperatura camerei pina la temperatura de ablatie, care poate fi chiar si 1300 grC. In aceste conditii, este evident faptul ca prezenta unor zone de stres mecanic cit de mici pe peretele tubului poate conduce la producerea de fisuri si sau poate produce chiar si spargerea acestui tub.

Fig. 3 prezinta desenul tehnic de executie al flansei frontale „3” a instalatiei inovatoare de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatie in regim pulsatoriu. Aceasta flansa este unul din elementele principale ale instalatiei inovatoare, el indeplinind atat rolul de fixare a ferestrei de quartz prin care se iradiaza tinta, cit si al sistemului de admisie al gazului de lucru. Flansa este construita din otel inoxidabil si este formata din doua componente. Prima componenta, interna, este fixata pe tubul extern din quartz, a doua, externa, este fixata prin suruburi de prima componenta. Asa dupa cum este evidentiat si in Fig. 3, pe componenta externa a flansei este inglobata o conducta de racire, strabatuta de apa rece. Unul din rolurile acestei flanse racite este de a raci capatul tubului de quartz. Alt rol este de a fixa fereastra de iradiere cu fascicolul laser pulsatoriu a tinte de ablatie. In flansa frontala racita se gaseste si orificiul de admisie gaz de lucru. Printre cele mai importante roluri jucate de gazul inert in procesul de obtinere a nanotuburilor se poate mentiona:

- Fluxul de gaz inert previne eventualele oxidari ale tinte de ablatie sau a produsilor de ablatie, facilitate prin posibila eliminarea de molecule de oxigen din volumul tinte ablate. Aceste molecule pot fi regasite fie nativ in tinta (incapsulare in micro-porozitatile tinte) fie formate prin descompuneri de substante organice din volumul tinte.
- Gazul inert folosit in procesul de ablatie are rol de purtator al particulelor/speciilor eliberate din tinte. Astfel, speciile atomice sunt eliberate nativ prin interactia laser – la tinta se formeaza un nor de plasma in jurul zonei de ablatie. Particulele/speciile care se gasesc in acest nor, sunt expulzate din tinta pe directii perpendiculare pe aceasta si, bineinteles, posedo energie cinetica. In lipsa unui stimul extern, aceste specii „vor cadea” pe peretii camerei de ablatie in zona

imediat apropiata tinteii unde nu se regaseste o diferenta de temperatura suficienta condensarii si recombinarii in structuri de tip CNTs. Pentru a se evita aceste depuneri, in camera de ablatie se introduce un flux de gaz inert care angreneaza in miscare speciile evaporate catre conul racit cu apa, care joaca rolul de capcana termica.

- Unul dintre cele mai importante roluri pe care il are gazul inert si valoarea fluxului acestuia in producerea de nanotuburi de carbon consta in controlul temperaturii in aria de interactie laser-tinta.

Modelele propuse in literatura explica faptul ca germinarea si cresterea CNTs se realizeaza la temperaturi cel puțin egale cu temperatura eutectica a catalizatorilor folositi [7] (. De regula, aceasta temperatura este mai mare de 2500°C. Aceasta temperatura este mult mai mare decât temperatura tehnologic utilizabila in camerele de ablatie, i.e., 1250°C. Atingerea temperaturilor de eutectic se realizeaza prin intermediul controlului fluxului de gaz inert an camera. Astfel, an cazul folosirii unui flux mic de gaz in camera de ablatie, norul de plasma format in zona de interactie laser-tinta va creste in volum, permitând racirea particulelor/speciilor pâna la temperaturi comparabile cu temperatura din camera de ablatie. In aceasta situatie, eutecticul bi-componentilor si, implicit, inglobarea de C in metal nu este posibila, astfel incit formarea de nanotuburi nu va fi favorizata. In contrast, daca energia cinetica a gazului inert este prea mare, particulele/speciile evaporate din tinta vor fi oprite din miscarea lor catre exteriorul norului de plasma fierbinte sau, posibil, chiar fortate sa „cada” inapoi pe tinta. Oricum, an aceasta situatie, formarea de CNTs nu va fi favorizata.

Fereastra de iradiere „2”, prezentata in Fig. 4, este constituita din quartz, material transparent in ultra violet, in domeniul lungimilor de unda cuprinse intre 248 nm si 190 nm.

Fig. 5 prezinta desenul tehnic de executie al surubului de grafit „9” utilizat pentru sustinerea si rotatia tinteii de ablatie. Materialul din care este construit acest surub este grafitul, material care poate rezista cu usurinta la temperaturile de sinteza a nanostructurilor de carbon. De asemenea, acest material-grafitul este acelasi ca si materialul din care este constituita tinta, deci are acelasi coeficient termic de dilatare, evitindu-se astfel producerea de stresuri mecanice intre diferitele elemente ale sistemului port tinta. Lungimea totala a acestui surub este de 550 mm, si aceasta a fost calculata astfel incit surubul sa reziste fara a se deforma prin torsiune sub actiunea fortei de greutate exercitata de suportul de tinta si tinta de ablatie. La capatul pe care se fixeaza suportul port tinta, surubul are practicata o tesitura la 45° pentru evitarea blocarilor elementelor ansamblate prin infiletare.

Unul dintre cele mai importante elemente constitutive ale instalatiei de sinteza nanostructuri de carbon prin ablatie laser pulsatorie este conul de colectare racit cu apa „10”. Desenul tehnic de executie al acestui element este prezentat in Fig. 6. Rolul acestui element este de a colecta produsii de ablatie, rezultati in urma interactiei dintre fascicolul laser si tinta de ablatie. Inventia propune utilizarea unui con colector mai lung de patru ori decit conul folosit in cazul modelului lui Holloway. Prin aceasta, suprafata de colectare creste considerabil, evitandu-se astfel depunerea de produse de ablatie pe peretii tubului interior, pe flansa posterioara sau, extragerea acestora prin sistemul de vidare. In cazul inventiei aici prezentate, conul ocupa intreg spatiu exact de la limita cuptorului de incalzire si pina la flansa dorsala, pe o lungime de 260 mm. Datorita cresterii acestei suprafete, este posibila recoltarea produsilor de ablatie din diferite pozitii, permitindu-se astfel studierea influentei distributiei spatiale a cineticii particulelor ablate in partea dorsala a instalatiei de ablatie. Conul de colectare „10” trebuie mentinut la o

temperatura constanta, scazuta si favorabila sintezei nanostructurilor de carbon. Aceasta temperatura este in jurul temperaturii camerei. In cazul inventiei aici prezentate, autorii au mentinut apa ca agent de racire al conului de colectare, ca si in cazul modelului lui Holloway. Pentru a se asigura circulatia apei de racire a conului de colectare, in modelul inovator al conului sunt incluse doua conducte situate in interiorul conului, avind fiecare diametrul de 6 mm. Pe axul central al conului se gaseste o conducta tubulara prin care se introduce surubul port tinta „9”. In acest fel, inventatorii folosesc conul colector si pentru a sprijini si ghida surubul port tinta evitind ruperea acestuia.

Tinta de ablatie „7” este fabricata dupa o ruta inovatoare propusa de catre inventator. In cadrul acestei rute, Graphite Cement GC-8010B (produs de Metal Forming Lubricants, Inc.) este utilizat drept unic precursor pentru carbon. Din cantitatea initial utilizata, 80% se va regasi in produsul final sub forma de grafit. Cantitatea initiala de ciment se combina cu pulberile metalice utilizate drept catalizatori. Amestecul rezultat se introduce intr-o matrita de teflon, care ulterior se trateaza termic la temperatura de 130 °C timp de 240 min. Tratamentul termic se realizeaza intr-o etuva, in aer si are rolul de a realiza densificarea acesteia prin eliminarea speciilor de tip alcool din compozitia cimentului. Ulterior acestui tratament, tinta se extrage din matrita si se supune unui tratament termic la temperatura de 800 °C pentru 60 min pentru eliminarea polimerilor din constituenta cimentului de carbon. Trebuie subliniat faptul ca in prepararea tintei nu a fost folosit nici un proces de presare nici la rece nici la cald. De asemenea, in preparare nu s-au folosit pulberi de carbon.

EXEMPLIFICARE

Instalatia de sinteza nanostructuri de carbon prezentata in Fig. 1 a fost testata pentru verificarea capacitatii acesteia de obtinere a grafenei, nanotuburilor de carbon cu un singur perete (SWCNTs) si nano-onions (nano-cepe). Au fost verificati in primul rind influenta diferitilor parametrii asupra sintezei randamentului, puritatea si structura SWCNTs:

1. Catalizatorii prezenti in tinta
2. Influenta fluxului de Argon
3. Temperatura
4. Frecventa pulsurilor

Primii doi parametrii au fost studiat si raportati anterior. Astfel pentru catalizatorii utilizati s-au efectuat mai multe ablatii utilizand urmatoarele compozitii:

- C 98.8 at% Co 0.6 at% Ni 0.6 at%
- C 99.2 at% Co 0.6 at% Pt 0.2 at%
- C 99.4 at% Ni 0.6 at%
- C 99 at% Co 1 at%
- C 99.8 at% Pt 0.2 at%

Tintele de ablatie au fost realizate prin imlementarea rutei inovative de preparare propusa de inventator. Se reaminteste faptul ca in aceasta ruta, un ciment de carbon este folosit drept unic precursor pentru grafitul din tinta de ablatie.

S-a observat ca tintele cu catalizatori bicomponenti ofera rezultate mai bune pentru obtinerea nanotuburilor de carbon, atat din privinta puritatii cat si din privinta distributiei de diametre

obtinute. Tinta dopata cu Co/Ni a oferit cele mai bune rezultate motiv pentru care aceasta compozitie a fost utilizata in continuare.

Influenta fluxului de Argon a fost evaluata prin ablatia tinteii de grafit ce a concus la obtinerea de carbon amorf sau de nano-onions in functie de fluxul folosit. Astfel in urmatoarele experimente un flux de ~250 L/h a fost utilizat.

Influenta temperaturii

Diferitele raportari stiintifice pentru sinteza nanotuburilor de carbon prin ablatie laser indica o influenta puternica a temperaturii asupra produsilor obtinuti. In cadrul proiectului s-au studiat 3 temperaturi, 700, 900 si 1100°C pentru a optimiza procesul de obtinere a nanotuburilor.

Produsii de ablatie obtinuti au fost colectati de pe cold finger si studiatii prin microscopie electronica de transmisie (TEM) in urma dispersarii in etanol intr-o baie de ultrasunete timp de 30 de minute. Produsii au fost caracterizati de asemenea, fara procesare in urma colectarii, prin micro-spectroscopie Raman-confocala.

Fig. 7 prezinta o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 700°C. Analiza TEM nu arata prezenta nanotuburilor in produsii de ablatie.

In Fig. 8 se poate observa o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 900°C.

In Fig. 9 se poate observa o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 1100°C.

Probele au fost investigate cu ajutorul microscopului Raman Horiba LabRam800 fara a fi prelucrate dupa colectarea de pe cold finger. Lungimile de unda a laserului incident utilizate pentru achizitia spectrelor au fost 532nm si respectiv 633nm. Aceste lungimi de unda corespund unor energii ale fotonilor de 2.33eV si respectiv 1,96eV.

Fig. 10 prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 700°C.

Fig. 11 prezinta spectrul Raman la frecvente inalte (1000-1800cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 700°C.

Fig. 12 prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 900°C.

Fig. 13 prezinta spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 900°C.

Fig. 14 prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 1100°C.

Fig. 15 spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 1100°C.

Pentru nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWCNTs, single wall carbon nanotubes) cel mai puternic mod Raman la frecvente joase (intre 120cm⁻¹ si 300cm⁻¹) este modul de respiratie radiala A_{1g} (RBM, radial breathing mode). Deoarece aceasta frecventa se afla in zona linistita a spectrului Raman a grafitului sau altor specii de carbon, acest mod A_{1g} reprezinta un bun indicator al prezentei SWCNTs. De asemenea frecventa RBM in spectrul Raman este cea mai sensibila fata de diferentele in structura nanotubului motiv pentru care poate fi folosita pentru a calcula diametrul mediu al nanotuburilor din proba^[1]. Pe un grafic in care sunt reprezentate toate frecventele RBM a diferitelor nanotuburi (n,m), putem observa o dependenta a frecventei RBM invers proportionala cu diametrul nanotuburilor. Aceasta frecventa prezinta de asemenea

o mica deviatie rezultata din interactiunea nanotub-nanotub intr-un manunchi de nanotuburi. Este important de subliniat ca determinarile frecventei RBM nu ne ofera informatii despre chiralitatea nanotuburilor.

Maultzch si coautorii [8] au aratat ca frecventa RBM este invers proportionala cu diametrul nanotuburilor dupa relatia de mai jos:

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

in care ω_{RBM} este frecventa RBM in cm^{-1} , c_1 este o constanta cu valoarea 215 cm^{-1} si $c_2=18\text{cm}^{-1}$. In functie de proba ce trebuie caracterizata si de conditiile de lucru aceste valori pot fi usor diferite dar diferenta de calcul al diametrului pentru nanotuburi cu diametrul intre 1 si 2 nm este foarte mica.

Din spectrele Raman prezentate mai sus s-au estimat diametrele nanotuburilor obtinute. In proba obtinuta prin ablatia la 700°C diametrele estimate se afla intre 0.8 si 1.26nm, in proba obtinuta prin ablatia la 900°C diametrele estimate se afla intre 1 si 1.35nm iar in proba obtinuta la 1100°C diametrele estimate se afla intre 1.2 si 1.47nm. Astfel se poate evidentia ca o temperatura de ablatie mai ridicata conduce la obtinerea unor nanotuburi cu diametrul mai mare. De asemenea, se observa ca distributia diametrelor creste invers proportional cu temperatura de ablatie astfel incat la temperature cea mai scazuta, 700°C s-a obtinut o distributie mare de diameter, 0.56nm, pe cand la temperaturile de 900 si 1100°C distributiile au fost de 0.35nm si respectiv 0.27nm.

In spectrul Raman al nanotuburilor de carbon se observa de asemenea o serie de peak-uri in jurul frecventei 1580cm^{-1} . Aceasta se numeste banda G si ne ofera de asemenea informatii importante despre structura nanotuburilor. Banda G este caracteristica vibratiilor atomilor de carbon cu hibridizare sp^2 . Acest mod tangential in spectrul grafitului prezinta un peak la 1582 cm^{-1} , dar la SWCNTs prezinta o despicare in G^+ si G^- . Peak-ul G^+ este caracteristic vibratiilor atomilor de carbon pe directia longitudinala a nanotubului, pe cand G^- este caracteristic vibratiilor pe axa transversala.

Influenta frecventei pulsurilor laser

Unul din parametrii ce poate fi optimizat pentru obtinerea de nanotuburi de carbon este frecventa pulsurilor laser. Laserul Compex Pro205 de la Coherent, utilizat in cadrul proiectului pentru ablatia tintelor de carbon, poate functiona la frecvente de la 1 la 50Hz. Frecventele investigate pentru a stabili influenta frecventei pulsurilor au fost 10, 30 si 50Hz.

Produsii de ablatie obtinuti au fost colectati de pe cold finger si studiatii prin microscopie electronica de transmisie (TEM) in urma dispersarii in etanol intr-o baie de ultrasunete timp de 30 de minute. Produsii au fost caracterizati de asemenea, fara procesare in urma colectarii, prin micro-spectroscopie Raman-confocala.

In Fig. 16 se poate observa o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 10Hz.

Fig. 17 prezinta o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 30Hz

In Fig. 18 se poate observa o imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 50Hz.

Produsii de ablatie au fost caracterizati de asemenea prin micro-spectroscopie Raman-confocala. In figurile de mai jos sunt prezentate spectrele Raman au fost inregistrate utilizand 532nm si 633nm ca lungimi de unda a laserului incident.

Imaginile TEM arata o crestere a raportului intre procentul de nanotuburi observate in imagini si procentul de carbon amorf observabil. De asemenea, diametrul manunchiurilor de nanotuburi creste cu cresterea frecventei pulsurilor.

Fig. 19: Spectrul Raman la frecvente joase ($100-300\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 10Hz.

Fig. 20: Spectrul Raman la frecvente inalte ($1200-1800\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 10Hz

Fig. 21: Spectrul Raman la frecvente joase ($100-300\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 30Hz.

Fig. 22: Spectrul Raman la frecvente inalte ($1200-1800\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 30Hz

Fig. 23: Spectrul Raman la frecvente joase ($100-300\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 50Hz

Fig. 24: Spectrul Raman la frecvente inalte ($1200-1800\text{cm}^{-1}$) a produsilor de ablatie la 50Hz

Estimarea puritatii prin analize termo-gravimetrice

Prin analiza TGA se pot observa schimbari fizice sau chimice ale probei prin cresterea temperaturii. Aceasta analiza poate fi utilizata pentru a estima procentul de carbon amorf si de nanotuburi din produsii obtinuti prin ablatie. Analiza TGA este o tehnica distructiva ce presupune incalzirea probei in atmosfera oxidativa conducand astfel la oxidarea compusilor din proba analizata.

In Fig. 25 este prezentata analiza TGA pe produsii de ablatie obtinuti din tinta dopata cu Co/Ni la 1100°C si cu o frecventa a pulsurilor de 30Hz.

Analiza a fost efectuata prin incalzirea probei cu o rata de incalzire de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la temperatura camerei pana la 1000°C . Pentru a evita oxidarea violenta a probei s-a utilizat un flux de Ar de $20\text{mL}/\text{min}$.

Se observa ca oxidarea compusilor de carbon are loc intre temperaturile 350 si 800°C . Pierderea de masa in domeniul $350-515^{\circ}\text{C}$ poate fi atribuita oxidarii nanotuburilor iar cea intre 515 si 787°C poate fi atribuita oxidarii compusilor grafitici din proba. Astfel se poate estima puritatea nanotuburilor in proba analizata ca fiind $\sim 80\%$.

Grafena

Aceiasi instalatie de sinteza, in aceeasi configuratie a fost utilizata pentru producerea de grafena. Ablatia a fost realizata prin utilizarea unei tinte de grafit dopat cu catalizator de Co si Ni. Parametrii de ablatie au fost cei utilizati la sinteza SWCNTs, respectiv temperatura de 1100°C , rata de repetitie 50 Hz , energia per puls 680 mJ .

In Fig. 26 este prezentata imaginea TEM a structurilor tip garfena astfel obtinute.

Nano-onions

In configuratie nemodificata fata de aceea in care au fost sintetizate SWCNTs dar si grafena, instalatia inovatoare de sinteza nanostructuri de carbon prin ablatie laser pulsatorie a fost utilizata pentru a se proba abilitatea acesteia de a produce si nano-onions.

Ablatia a fost realizata pe o tinta de grafit pur nedopat, la o temperatura de 900°C , la o rata de repetitie de 30 Hz si o energie de 680 mJ per puls.

Produsii de ablatie au fost analizati prin TEM, o imagine tipica este prezentata in Fig. 27.

Revendicari

1. Instalatie de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatie pulsatorie cu laser de mare energie utilizind un tub de quartz interior „2” si a unui cuptor electric de temperatura inalta „7” ambele avind o lungime mare care sa permita obtinerea unui spatiu cu temperatura uniforma in interiorul instalatiei de sinteza pe o suprafata net superioara celei din modelele prior-art. Prin eliminarea gradientelor de temperatura interioare instalatiei de sinteza se favorizeaza cresterea randamentului de sinteza a nanostructurilor de carbon.
2. Instalatie de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatie pulsatorie cu laser de mare energie utilizind o flansa frontala racita cu apa „3” indeplinind atat rolul de fixare a ferestrei de quartz „2” prin care se iradiază tinta, cit si al sistemului de admisie al gazului de lucru „4”. Deasemeni flansa racita cu apa permite in acelasi timp si fixarea tubului exterior „5” si a celui interior „6”.
3. Instalatie de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatie pulsatorie cu laser de mare energie utilizind un con de colectare racit cu apa „10” pentru colectare produsilor de ablatie. In acest caz, inovarea consta in utilizarea unui con de patru ori mai lung decit in cazul modelelor prior-art, favorizandu-se astfel cresterea randamentului de sinteza a nanostructurilor de carbon prin utilizarea instalatiei inovatoare.
4. Instalatie de sinteza a nanostructurilor de carbon prin ablatie pulsatorie cu laser de mare energie utilizind o metoda inovatoare de sustinere a tinteii de ablatie „8” si de transmisie catre aceasta a unei miscari de rotatie cu viteza controlata. Sustinerea tinteii de ablatie este realizata prin utilizarea unui surub de grafit „9” care strabate pe intreaga sa lungime conul de colectare racit cu apa „10”. In acest fel, intreaga lungime a conului actioneaza ca suprot a surubului evitindu-se astfel fracturarea surubului sustinator datorita fortei de greutate exercitata de tinta de ablatie. De asemenea modalitatea inovatoare de sustinere a tinteii asigura mentinerea pozitiei axiale a tinteii de ablatie in raport cu fascicolul laser incident „1”.
5. Noua metoda de preparare a tintelor de ablatie pulsatorie pentru sinteza nanostructurilor de carbon, bazata pe utilizarea unui ciment de carbon ca unic precursor al grafitului in tinta ablata. Cimentul se amesteca cu catalizatorii metalici dupa care amestecul rezultat este supus la doua tratamente termice: primul are drept scop densificarea prin eliminare de specii alcoolice, al doilea are drept scop eliberarea speciilor polimerice din constituenta cimentului de carbon.

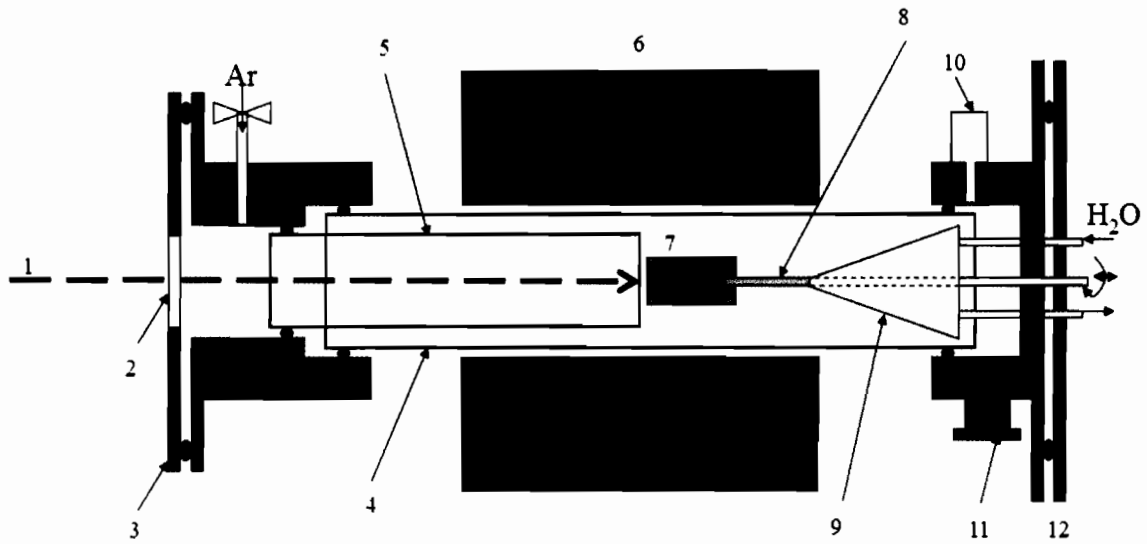


Figura 1: schita tehnica reprezentind sectiune laterala prin instalatia inovatoare de sinteza nanostructuri de carbon prin proces asistat de ablatie laser pulsatorie.

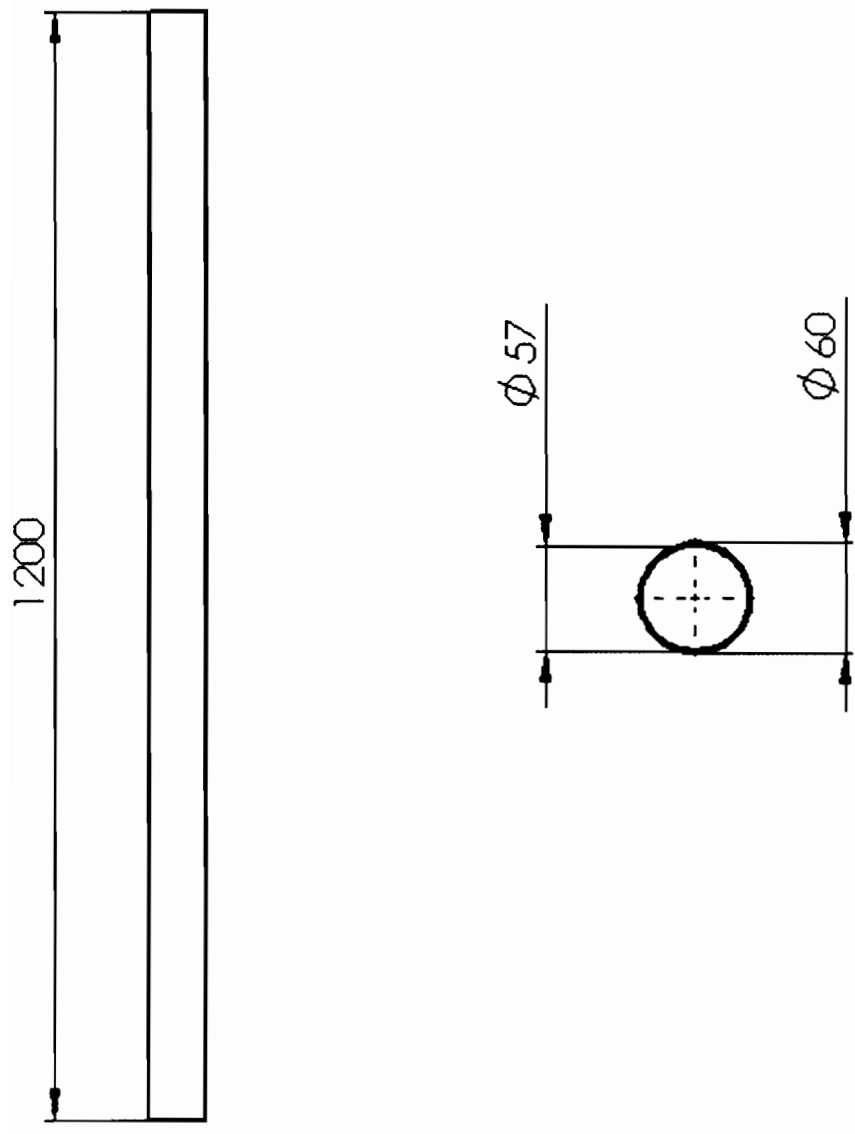


Fig. 2: Desen tehnic prezentind tubul de quart exterior.

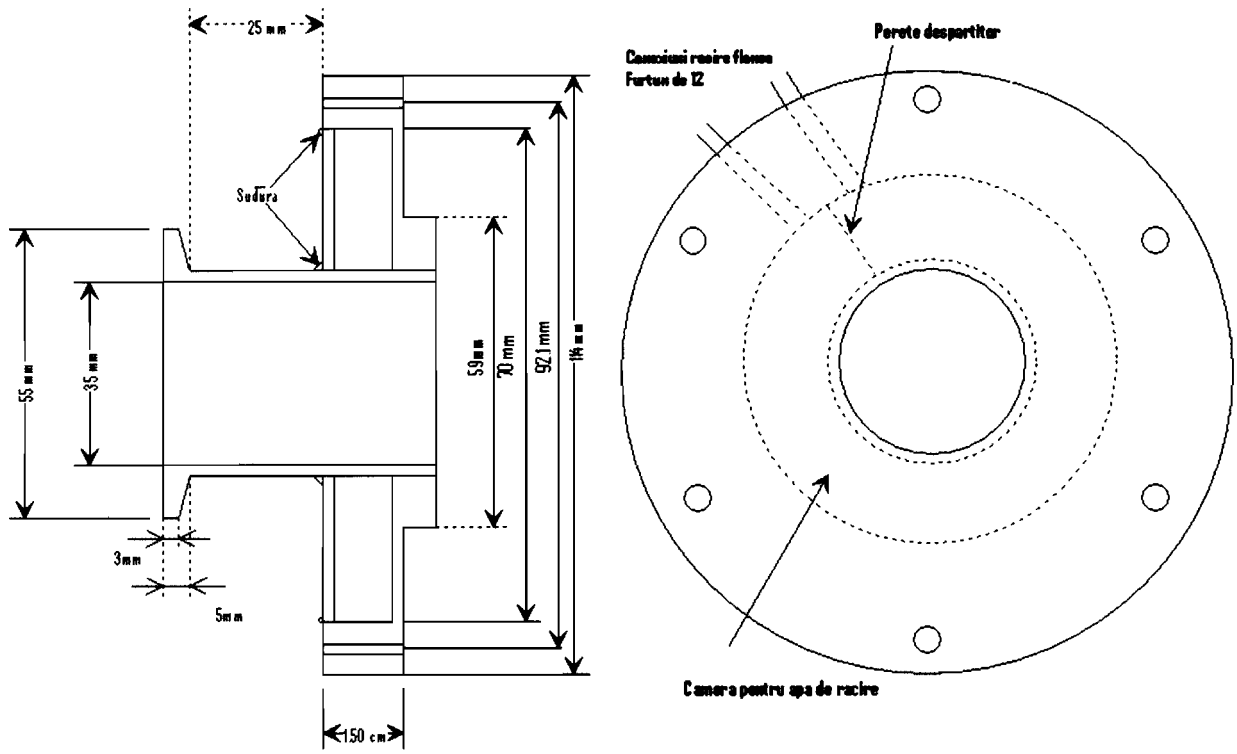


Fig. 3: Desen tehnic prezentind flansa frontala racita.

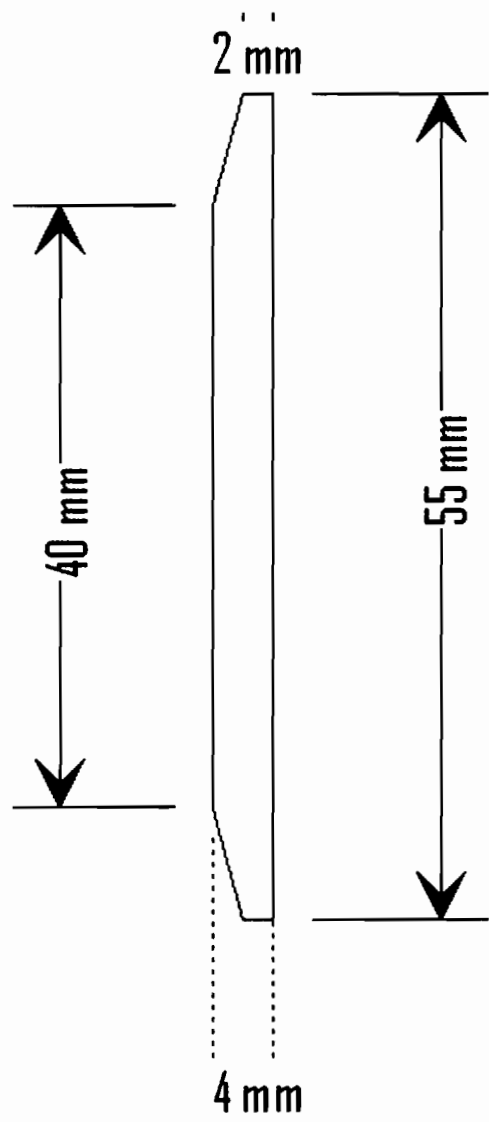


Fig. 4: Desenul tehnic de executie al ferestrei de iradiere.

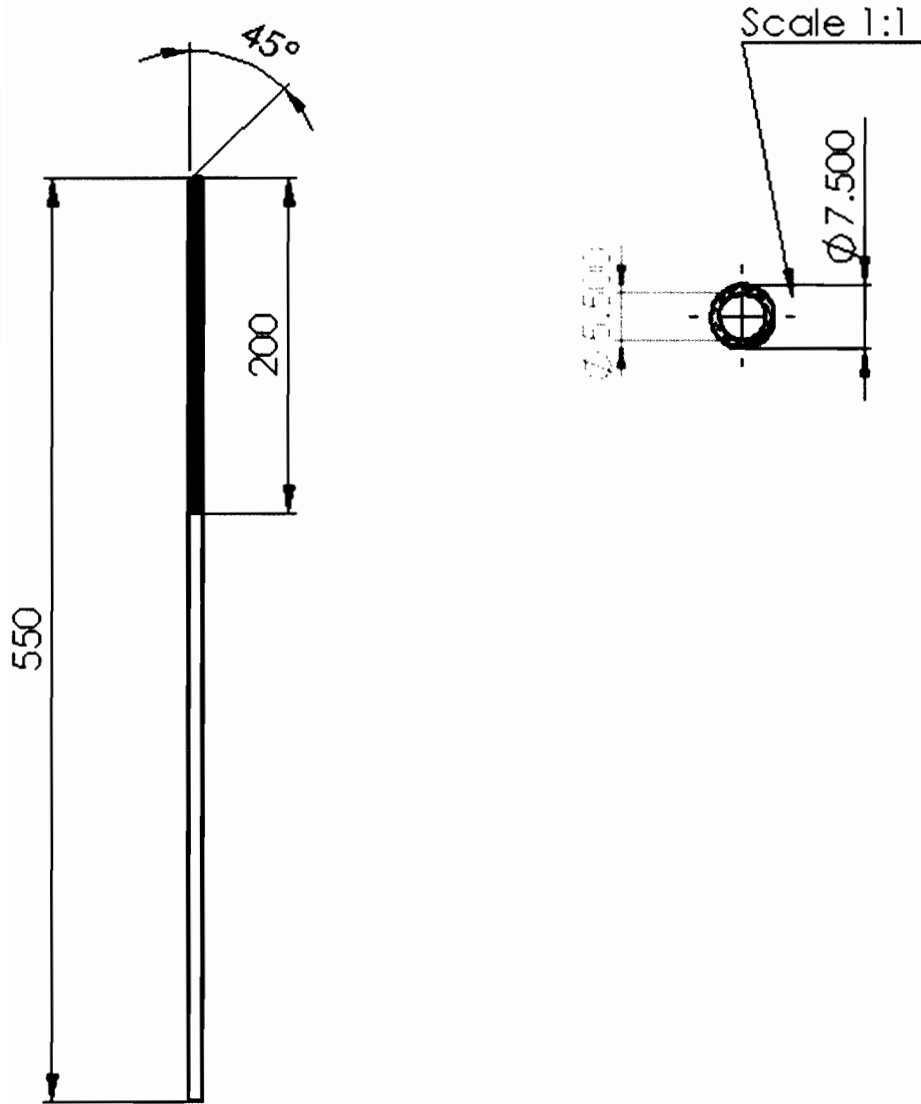


Fig. 5: Desen tehnic prezentind surubul de grafit port tinta.

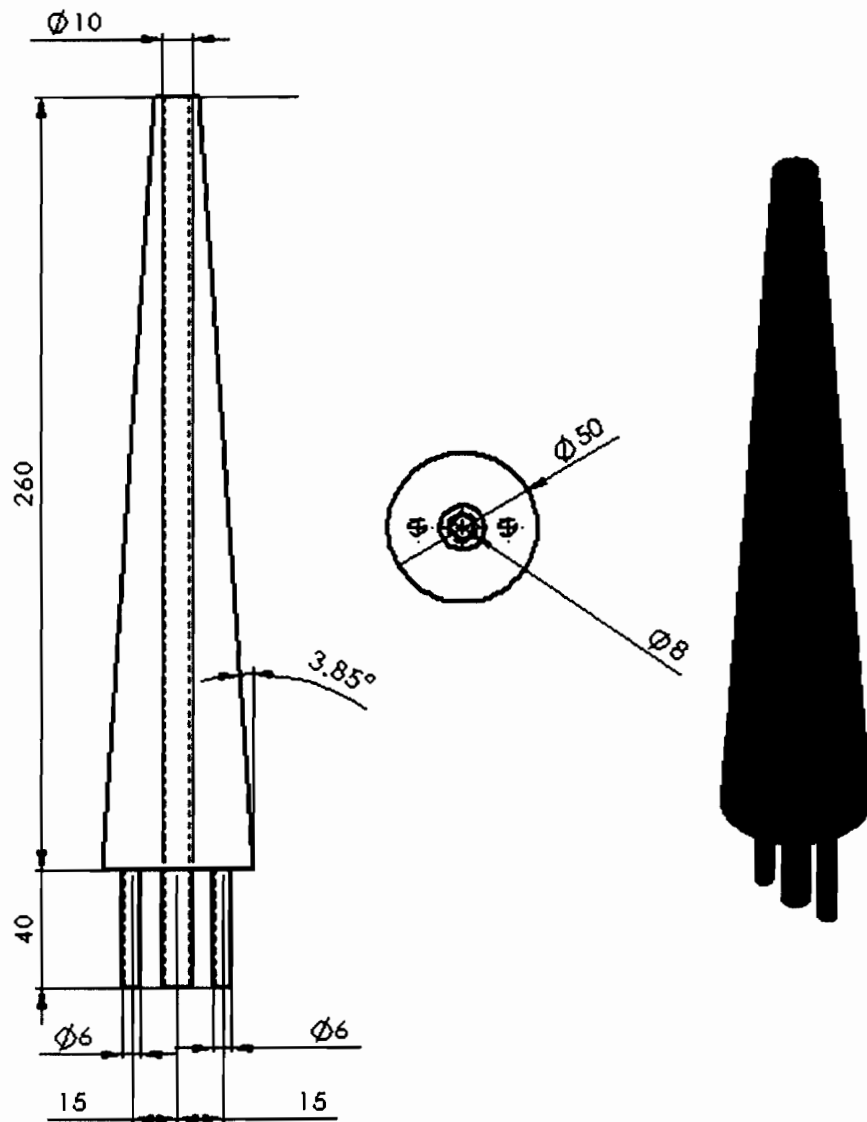


Fig. 6: Desen tehnic prezentind conul de colectare racit cu apa.

”

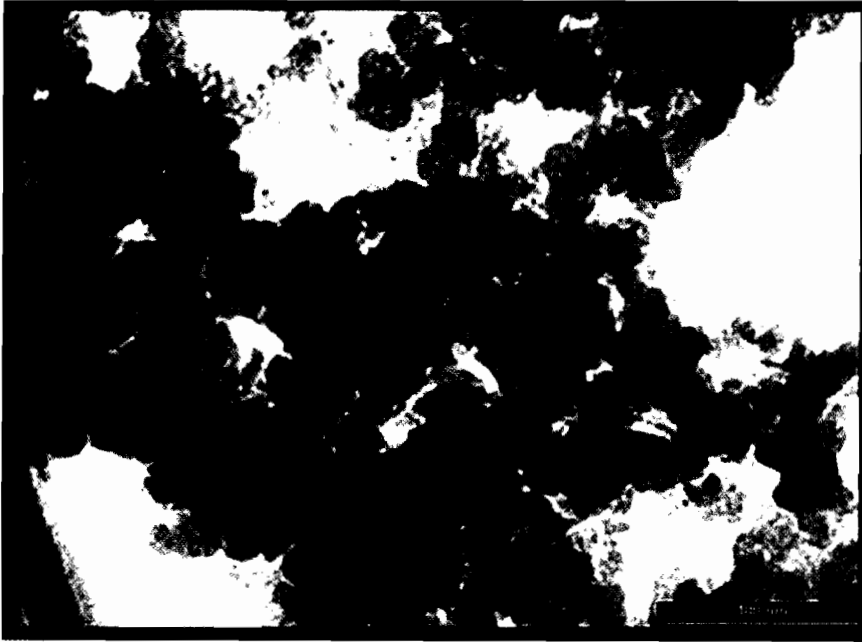


Fig. 7: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 700°C.

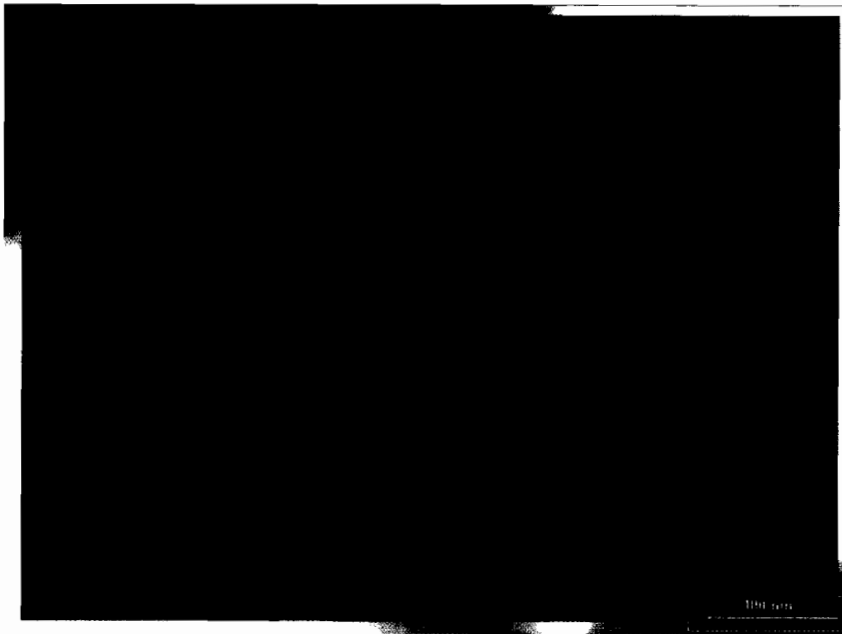


Fig. 8: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 900°C.



Fig. 9: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 1100°C.

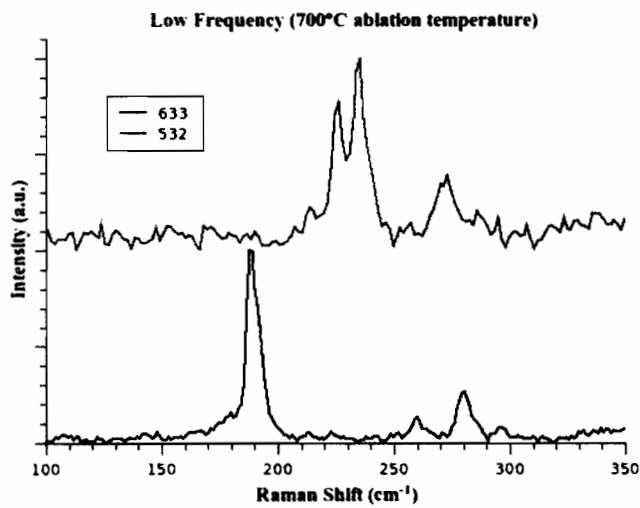


Figura 10 prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 700°C.

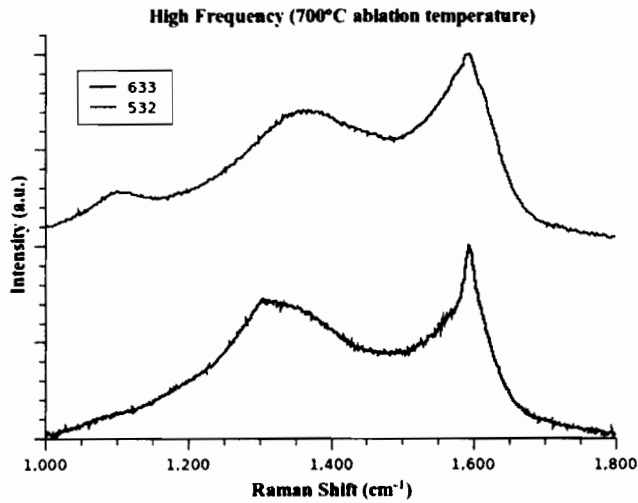


Figura 11: prezinta spectrul Raman la frecvente inalte (1000-1800cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 700°C.

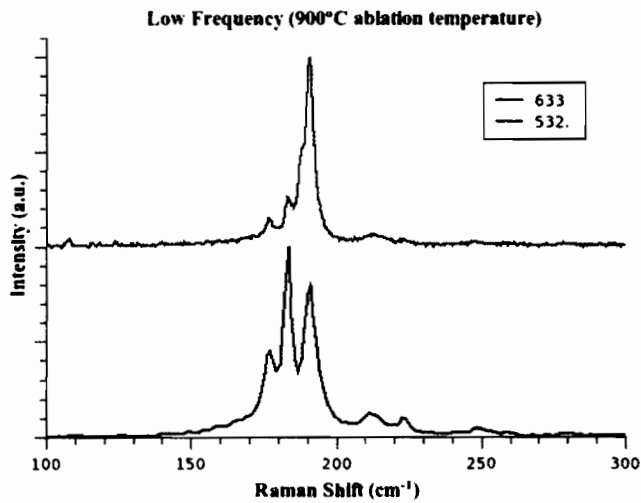


Figura 12: prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 900°C.

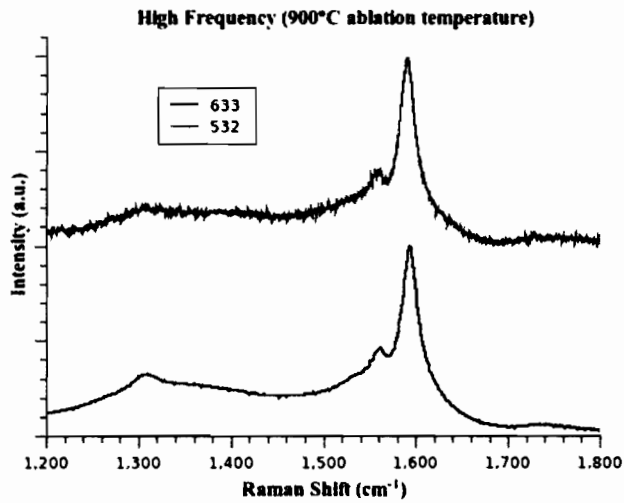


Figura 13: prezinta spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 900°C.

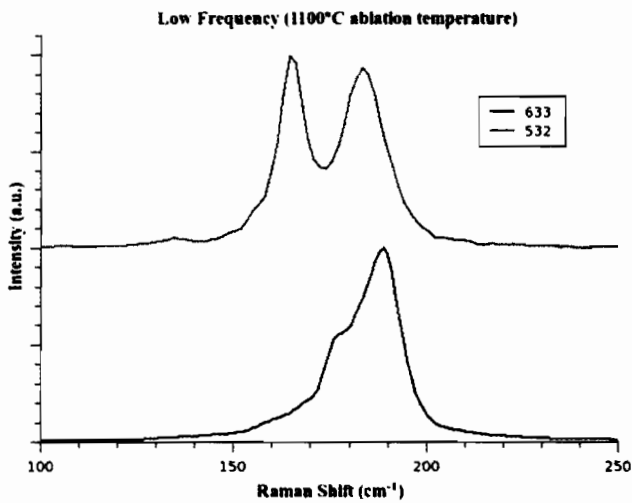


Figura 14: prezinta spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹), folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 1100°C

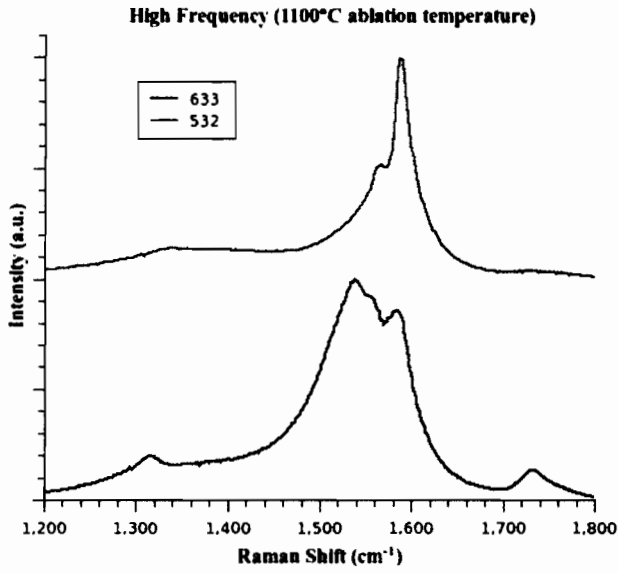


Figura 15: spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹) folosind lungimile de unda 532nm si 633nm, a produsilor de ablatie la 1100°C.

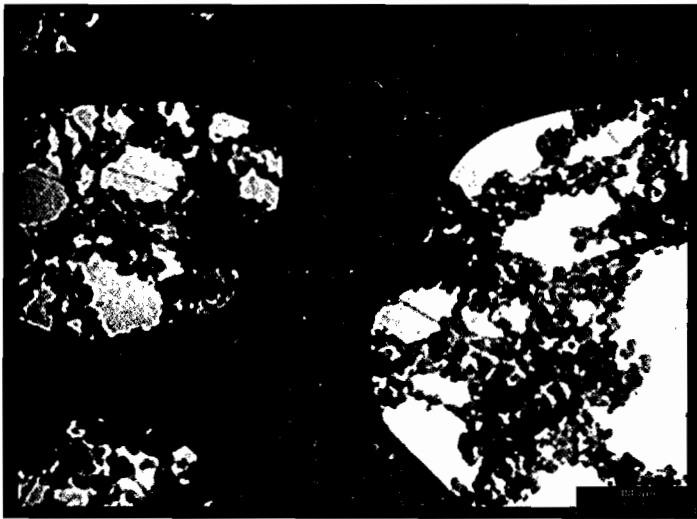


Figura 16: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 10Hz



Figura 17: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 30Hz



Figura 18: Imagine TEM reprezentativa a produsilor de ablatie la 50Hz

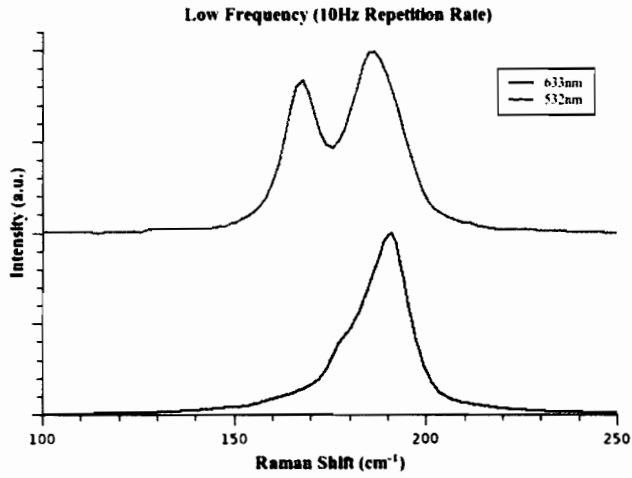


Figura 19: Spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 10Hz.

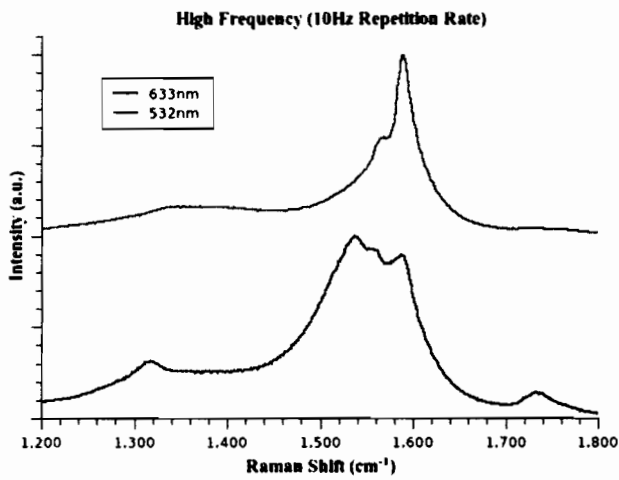


Figura 20: Spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 10Hz

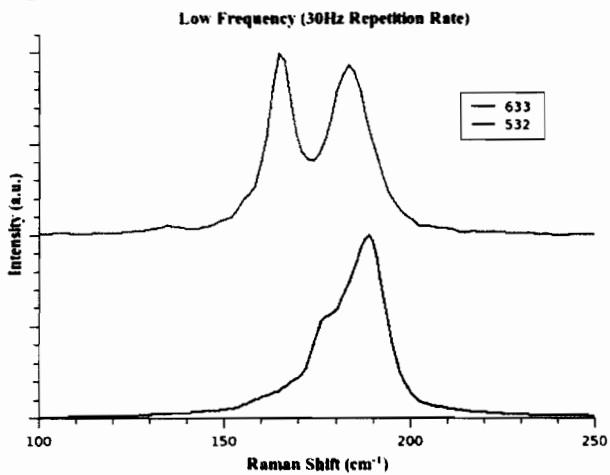


Figura 21: Spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 30Hz

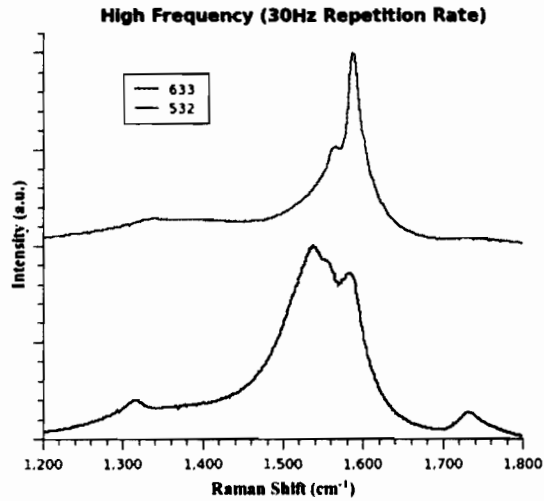


Figura 22: Spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 30Hz

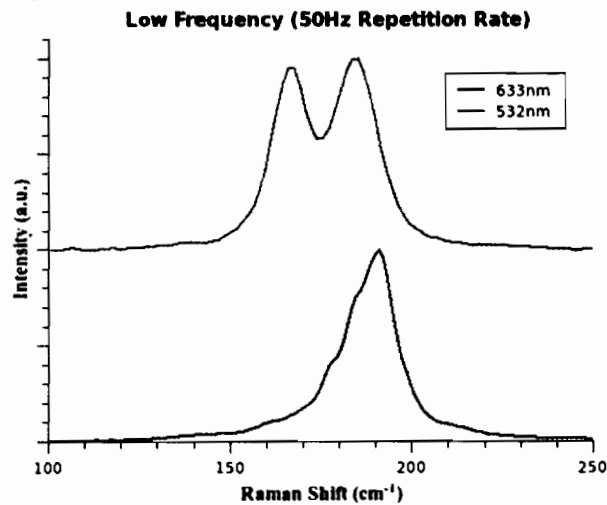


Figura 23: Spectrul Raman la frecvente joase (100-300cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 50Hz

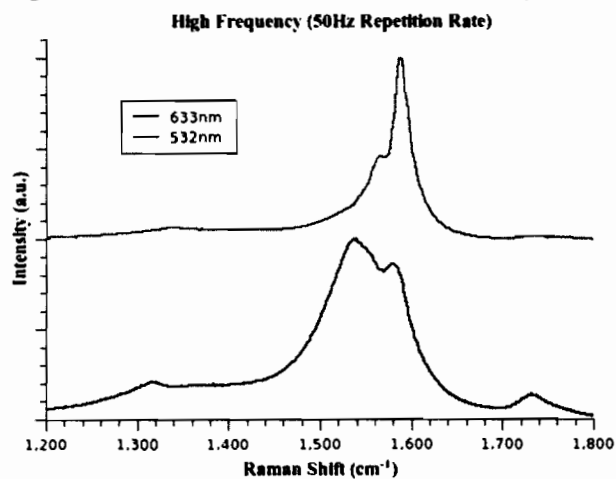


Figura 24: Spectrul Raman la frecvente inalte (1200-1800cm⁻¹) a produsilor de ablatie la 50Hz

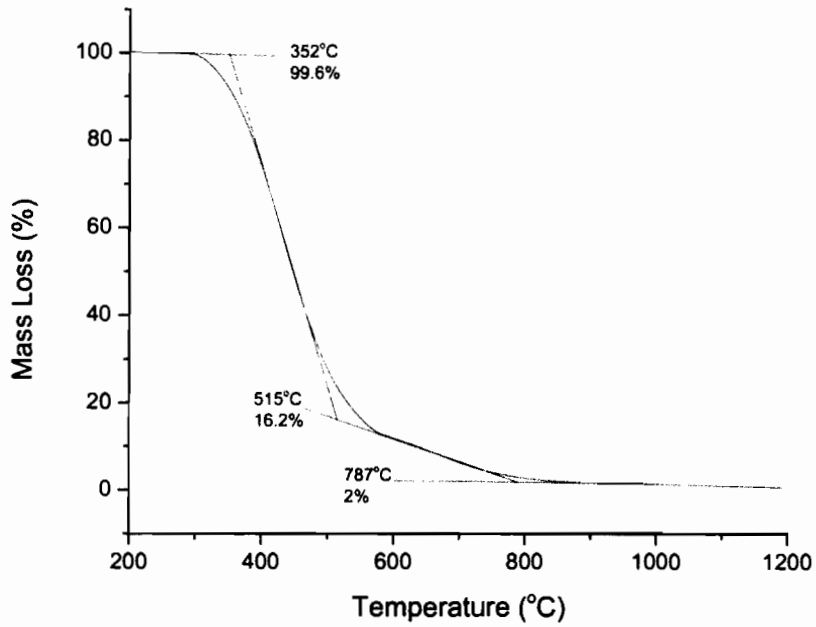


Fig. 25: Analiza TGA pe produsii de ablatie obtinuti din tinta dopata cu Co/Ni la 1100°C si cu o frecventa a pulsurilor de 30Hz.



Fig. 26: Imagini TEM ale structurilor de tip grafena obtinute prin utilizarea instalatiei inovatoare de sinteza nanostructuri de carbon.

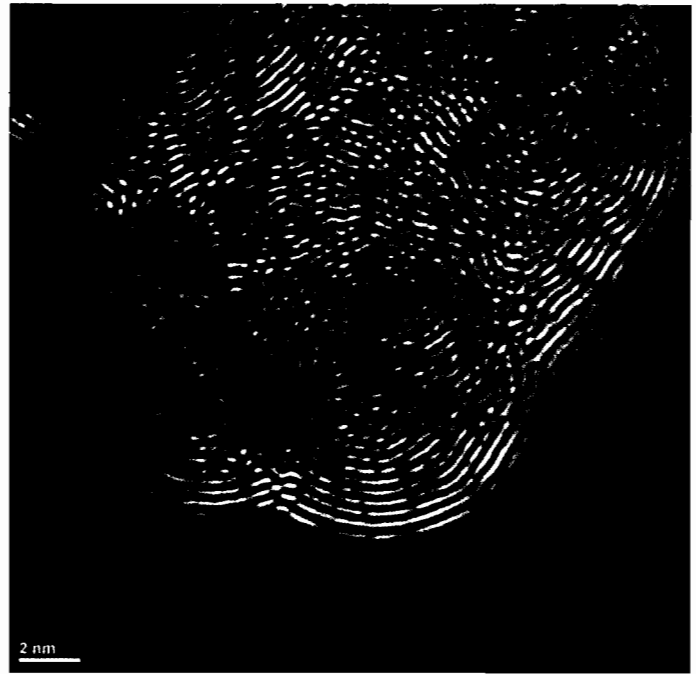
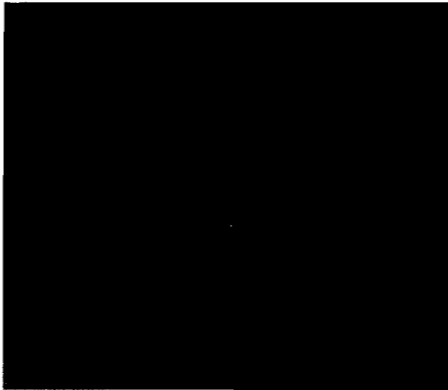
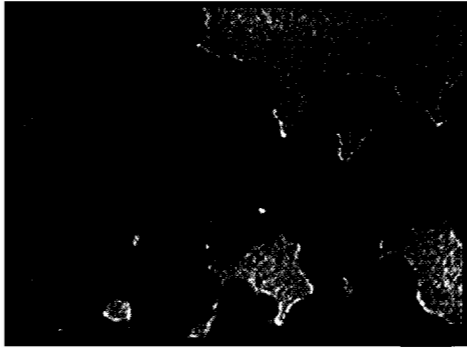


Fig. 27: Structuri de tip nano-onions obtinute prin utilizarea instalatiei inovatoare de sinteza nanostructuri de carbon