

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00984

(22) Data de depozit: 12.12.2013

(41) Data publicării cererii:  
28.08.2015 BOPi nr. 8/2015

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• GAVRILĂ-FLORESCU CARMEN LAVINIA,  
STR. FOCȘANI NR. 4, BL. M183, SC. 1,  
AP. 200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D  
NR.7, BL.A 5, SC.B, ET.3, AP.26,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MORJAN ION, STR.CĂRĂMIDARII DE  
JOS NR.1, BL.76, SC.B, ET.8, AP.79,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) INSTALAȚIE DE SINTEZĂ DE NANOSTRUCTURI PRIN  
PIROLIZA LASER DIN PRECURSORI SOLIZI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație de sinteză de nanostructuri, din precursori solizi, prin piroliza laser. Instalația conform invenției este constituită dintr-un sistem (A) de alimentare cu precursori gazoși, care conține un gaz de transport (GT), precursorii reactivi (PI, PII, PIII), un gaz de confinare (GC), aceste gaze fiind controlate de o unitate (GFCU) de control masic al debitului, dintr-un sistem (B) de generare a vaporilor, compus dintr-un sistem dual de termostatare a incintei de vaporizare și, respectiv, a sursei de căldură, monitorizat și controlat de un sistem cuprinzând: o unitate (TCU) pentru controlul temperaturii, o unitate (PCU) pentru controlul presiunii și un sistem (SIS) integrat de supraveghere care permite armonizarea parametrilor presiune, temperatură și debit de gaz, dintr-un canal (C) de transfer, încălzit, prin care precursorii reactivi sunt procesați sau nu, în funcție de cerințele sintezei, dintr-un injector (INJ) prin intermediul căruia precursorii sunt injectați într-o cameră de reacție unde se intersectează cu un fascicul laser generat de un generator, inclus într-un compartiment (D), împreună cu un sistem (SOTPF) optic de transfer și procesare a fasciculului, și dintr-un compartiment (E) format din camera de reacție și dintr-un sistem (PRS) de recuperare a pulberilor rezultate în urma fenomenului de sinteză.

Revendicări: 1  
Figuri: 4

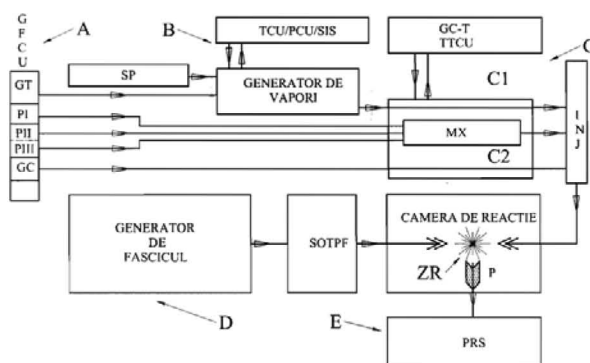
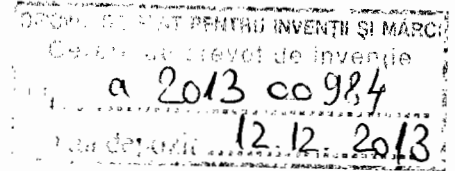


Fig. 1



## DESCRIEREA INVENTIEI



## TITLUL INVENTIEI

### INSTALATIE DE SINTEZA DE NANOSTRUCTURI PRIN PIROLIZA LASER DIN PRECURSORI SOLIZI

#### DOMENIUL TEHNIC

Domeniul tehnic din care face parte inventia este cel al nanotehnologiilor si tehnologiilor laser cu referire la sinteza de nanostructuri, utilizand metoda pirolizei cu laserul, pornind de la precursori solizi. Materialele nanostructurate, intens studiate în ultimii ani, prezintă interes datorită proprietatilor speciale mecanice, tribologice si funcționale. In prezent, aceste materiale sunt utilizate si in domeniul microelectronicii datorită proprietatilor electrice, magnetice, optice etc.

Caracteristicile metodei de sinteza a nanostructurilor prin metoda de piroliza indusa cu laserul în faza gazoasa/vapori fac din această tehnica neconvenționala, moderna, un mijloc extrem de versatil pentru abordarea de cercetări privind noi materiale nanostructurate dintre cele mai diverse [1,2].

Domeniul tehnic este o combinatie între tehnica utilizarii a fasciculului laser (prelucrare, transport), tehnica vidului si nanotehnologie (camera de reactie si piroliza laser cu atmosfera controlata).

1. Pola J, Marysko M, Vorlicek V, Bastl Z, Galikova A, Vacek K, Alexandrescu R, Dumitrache F, Morjan I, Albu L, Prodan G, *Infrared laser synthesis and properties of magnetic nano-iron-polyoxocarbosilane composites*, APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 19 1015-1021, 2005
2. R. Alexandrescu, I. Morjan, A. Tomescu, C. E. Simion, M. Scarisoreanu, R. Birjega, C. Fleaca, L. Gavrilă, I. Soare, F. Dumitrache, and G. Prodan, *Direct Production of a Novel Iron-Based Nanocomposite from the Laser Pyrolysis of Fe(CO)<sub>5</sub>/MMA Mixtures: Structural and Sensing Properties*, J. of NANOMATERIALS, 2010

## STADIUL TEHNICII

Materialele nanostructurate sunt sintetizate printr-o largă varietate de metode care pornesc de la precursori atât în stare solidă cât și lichidă sau gazoasă și care conduc în final la produsul urmărit :

i) *precursori gazoși* [1];

ii) *precursori lichizi*: TEOS, TTIP,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ , etc.

a) în faza de vapori: -prin dispersie US [2]; -prin barbotare [3]; -prin vaporizare termică în faza de vapori ( $t < t_{\text{fierbere}}$ ), cu o instalație de vaporizare comercială Bronkhorst [4],

b) în faza gazoasă: -prin vaporizare termică în faza de gaz ( $t > t_{\text{fierbere}}$ ) [5]

iii) *precursori solizi*:  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , etc.

a) dizolvați, în faza lichidă: -în faza de vapori: -prin dispersie US [2]; -prin barbotare [3]; -prin vaporizare termică în faza de vapori ( $t < t_{\text{fierbere}}$ ) [INFLPR],

b) dizolvați, în faza gazoasă: -prin vaporizare termică în faza de gaz ( $t > t_{\text{fierbere}}$ ) [INFLPR], c) în faza solidă:

-în faza de vapori: -prin vaporizare termică în faza de vapori: ( $t_{\text{topire}} < t < t_{\text{fierbere}}$ ) [6],

-în faza gazoasă: -prin vaporizare termică în faza de gaz ( $t > t_{\text{fierbere}}$ ). În ceea ce privește aplicarea acestei metode, noi nu avem date.

-combinat: -controlul masic în faza de vapori: ( $t_{\text{topire}} < t < t_{\text{fierbere}}$ ) urmat de o procesare termică ( $t > t_{\text{fierbere}}$ ).

Privind aplicarea acestei metode noi nu avem date, iar inventia prezenta încearcă să rezolve această problemă tehnică.

De obicei, sintezele convenționale de nanostructuri pornind de la precursori solizi sunt realizate prin amestecarea mecanică a acestora, presând amestecul rezultat din reacție în pastile, și apoi tratând termic pastilele în condiții de gaz inert sau reactiv. Această abordare sintetică produce în general materiale cu suprafață specifică mică (adesea mai mică de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) și poate duce la un amestec de faze, datorită difuziei incomplete a părții solide.

Piroliza laser poate fi aplicată atât substanțelor solide, lichide ori celor în stare de gaz/vapori. O caracteristică comună acestor cazuri o constituie ridicarea temperaturii sistemului însoțită de reacții chimice.

Activarea fotochimică are un caracter selectiv. Independent de temperatura sistemului, alegerea convenabilă a lungimii de undă a radiației excitatoare poate determina excitarea preferențială a unui grup de atomi sau a unei anumite legături

din moleculă și deci a unei anumite specii dintr-un amestec iradiat. Orice spectru de absorbție prezintă cel puțin un maxim de absorbție la o anumită lungime de undă, corespunzătoare tranziției celei mai probabile, adică cea care are loc în cele mai multe molecule la iradierea lor cu fotoni de diferite lungimi de undă [7].

1. L. Gavrilă-Florescu, I. Sandu, E. Dutu, I. Morjan, R. Birjega, *The influence of dilution gases on multilayer graphene formation in laser pyrolysis*, *Applied Surface Science* 01/2013
2. S. Veintemillas-Verdaguer, Y. Leconte, Roci'o Costo, O. Bomati-Miguel, B. Bouchet-Fabre, M. Puerto Morales, P. Bonville, S. Pe'rez-Rial, I. Rodriguez, N. Herlin-Boime, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007) 120–124
3. R. Alexandrescu, F. Dumitrache, I. Morjan, I. Sandu, M. Savoiu, I. Voicu, C. Fleaca, R. Piticescu, *Nanotechnology* 15 (2004)
4. R. D'Amato, M. Falconieri, S. Gagliardi, E. Popovici, E. Serra, G. Terranova, E. Borsella, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) 461–469
5. E. Popovici, C. Luculescu, R. Alexandrescu, C. Fleaca, F. Dumitrache, R. Barjega, M. Scarisoreanu, E. Duta, A. Barbut, I. Morjan, E. Vasile, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9326– 9332
6. Dominique Porterat, Patent No.: US 8,097,233/2012
7. A.T.Balaban s.a., *Enciclopedia de Chimie*, vol.7, Ed. Zecasin, Bucuresti (1996)

## PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

- Inventia rezolva sinteza de nanoparticule prin piroliza laser, utilizand precursori in stare de agregare solida, cu preprocesare si injectie in zona de sinteza, in faza de gazoasa, in urma controlului debitului masic in faza de vapori, la  $t_{topire} < t < t_{fierbere}$ , urmat de o procesare termica la  $t > t_{fierbere}$  in faza de transport a precursorilor.
- Obținerea și producerea de materiale nanostructurate, prin piroliza laser, utilizand precursori reactivi solizi cu temperaturi de topire și/sau fierbere pana la 500 °C in vaporizator și cu temperaturi de transport pana la 630 °C.
- Controlul masic al precursorului solid, in stare de vapori, prin sistemul de control al generatorului de vapori la temperaturi cuprinse intre temperatura de topire ( $t_t$ ) și temperatura de fierbere ( $t_f$ ).
- Transportul precursorului reactiv solid in stare de vapori, cu posibilitatea de schimbare de faza, din faza de vapori in faza de gaz.

- Posibilitatea de preincalzire a precursorilor, inclusiv al celor din stare gazoasa. Monitorizarea si controlul termic al precursorilor, individual sau in bloc, in canalul termic de transport. Mediul de transfer de caldura, in canalul termic de transport, pentru asigurarea unei inertii termice reduse a sistemului este aerul la presiunea atmosferica.
- Prin alegerea temperaturilor potrivite, se poate realiza descompunerea unor substante, inainte de injectarea lor in zona de reactie.
- Vaporizarea substantelor solide de mare toxicitate, in conditii de etanseitate, care asigura conditii de securitate pentru sanatatea operatorilor si pentru mediu.
- Sistem de control/monitorizare automat, multipunct, a temperaturii in toate fazele de preprocesare ale precursorilor, care mentine temperatura gazelor, in instalatie, in limite stricte: de minim  $\pm 10$  si/sau  $\pm 1$  °C fata de o valoare prestabilita. Dupa generarea vaporilor, acest sistem nu permite condensarea sau descompunerea substantelor precursoarelor intr-un proces necontrolat.
- Reproductibilitatea conditiilor de sinteza prin precizarea si recomandarea unor valori concrete pentru temperaturi, precizie ridicata a sistemului de control a temperaturilor ridicate.
- Posibilitatea de scalare a sistemului pentru obtinerea de productivitati marite, industriale, cu indicatori de productivitate masica specifice mari.
- Prin posibilitatea de realizare a transformarii de faza, din stare de vapori in stare de gaz, se elimina dezavantajele realizarii acestei transformari in zona de reactie -este un proces endotermic cu toate consecintele derivand din acest aspect (consum de energie pentru cresterea entalpiei si crestere volumica, cu gradient mare cu efecte gazodinamice necontrolate)- si se asigura conditii de sinteza de durata mare. Conditionarea duratei de sinteza este consecinta altor aspecte cum ar fi alimentarea generatorului de vapori, capacitatea sistemului de recuperare, opriri de avarie, etc.
- Aplicarea inventiei rezolva problema maririi productivitatii in perspectiva scalarii industriale in conditii de reproductibilitate buna.
- Inventia contribuie la rezolvarea unor probleme privind modul de utilizare a fasciculului laser. Printr-o utilizare eficienta, avand in vedere o noua abordare a transferului energetic al fasciculului in zona de sinteza catre procesele fundamentale a sintezei, se obtine o reducere a marimii puterii fasciculului si in consecinta a

marimii generatorului de fascicul, facand investitia mai accesibila sub aspectul costurilor.

- Inventia se inscrie in sfera inventiilor din acest domeniu tehnic, vizand importanta preprocesarii precursorilor, scotand unele procese consumatoare de energie in afara zonei de interactiune fascicul-precursori, avand in vedere transformarea de faza vapori-gaz.

### EXPUNEREA INVENTIEI

Sinteza cu laser se bazeaza pe transferul de energie a fasciculului laser in zona de reactie catre precursori, pe diferite cai, cum ar fi: i) calea absorbtiei energiei radiatiei laser printr-un proces rezonant de catre unele dintre substantele precursoare; ii) prin procesul de absorbtie directa a energiei fasciculului radiatiei laser, transformarea lui direct in caldura, prin procesul de interactiune a radiatiei infrarosii (IR) cu particule solide, rezultate din descompunerea unora dintre precursori (ex. etilena ( $C_2H_4$ ), acetilena ( $C_2H_2$ ), etc.), rezulta substante solide (in acest caz, carbonul). Carbonul solid in conditiile de sinteza date, cum ar fi lipsa de oxigen, presiune subatmosferica, etc., reprezinta, in stare de agregare solida pana la temperatura de sublimare de  $3642\text{ }^{\circ}C$ , un agent de transfer de caldura ideal si de mare eficienta, demonstrata si pe cale experimentală, datorita mai ales faptului ca dupa descompunere are o stare atomica si/sau moleculara. In aceasta stare dimensionala carbonul solid asigura un gradient de incalzire si racire foarte mare, pastrand starea sa de agregare permanent combinat cu o reactivitate chimica ridicata. Acest fenomen asigura un control a temperaturii in zona de sinteza/reactie, prin densitatea de putere a fasciculului, de mare eficienta si in limite foarte largi, mai ales combinat si cu modificarea altor parametri cum ar fi viteza gazelor, suprafete de interactiune, masurile de racire, preprocesarea termica a precursorilor, arhitectura camerei de reactie, configuratia injectorului, etc. Prin reactiile chimice si prin alegerea potrivita a reactantilor se obtin pulberi nanostructurate de o structura foarte diferita. Cresterea temperaturii reactantilor peste temperatura de descompunere a acestora prin reactii chimice specifice si brusc raciti, ca efect al iesirii din flacara si a destinderii lor in colectorul de pulbere se formeaza nanoparticulele. Scadere brusca a temperaturii are ca efect oprirea cresterii particulelor. Prin stabilirea diverselor parametri cum ar fi: debite, presiuni, temperaturi, raporturi masice, natura gazelor

tehnologice si de confinare, tipuri de precursori, puterea si prelucrarea optica al fasciculului laser, arhitectura camerei de reactie si de ardere se obtin nanopulberi cu caracteristici fizice si chimice propuse. Temperaturile caracteristice specifice substantelor, care marcheaza limitele domeniilor starilor de agregare sunt temperatura de solidificare sau de inghetare, de topire si de fierbere la presiunea de un bar. Daca la inceputurile sintezei de nanoparticule si/sau nanostructuri prin piroliza laser s-a facut prin utilizarea substantelor in stare gazoasa odata cu perfectionarea si largirea/cunoasterea acestui domeniu s-a extins gama precursorilor din punct de vedere a starii lor de agregare si spre substante in stare lichida si/sau gazoase, solide. Acest lucru este posibil, apeland la piroliza prin laser clasica, utilizand precursori in stare gazoasa, prin preprocesarea precursorilor prin trecerea lor prin diferite stari de agregare in asa fel incat in final sinteza sa se faca cu precursorii in stare gazoasa, asigurandu-le parametri de temperatura pentru aceasta faza de stare de agregare. Aceasta inventie utilizeaza integrat in instalatia de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solid (vapori/gaz)-gaz un generator de vapori din substante solide pe cale termica, pentru obtinerea de nanoparticule compozite prin piroliza laser, prin care este asigurata controlul masic al precursorului solid functie de temperatura si presiune. Este aplicata/posibila o postprocesare a vaporilor prin aducerea lor in stare gazoasa pe traiectul de transport catre camera de reactie. Aceasta postprocesare a vaporilor de precursori este multifunctionala, intrucat permite procesarea termica si a celorlalti precursori gazosi si nu numai a precursorului in stare de agregare solida. Avantajele sunt clare intrucat in procesul de injectie este prevenita o eventuala condensare, a vaporilor sau a gazului, a precursorului solid. Un alt efect benefic este obtinerea si injectarea unei cantitati de energie sub forma de caldura, care numai este consumat din cel al fasciculului laser. In urma unor experimente a fost demonstrata efectul benefic asupra gradientelor de temperatura in zona de sinteza. Instalatia asigura: sursa de caldura electrica; aportul de energie in zona de sinteza in infrarosu-fasciculul laser cu CO<sub>2</sub>; alimentarea cu gaze; sisteme de control si/sau monitorizare presiuni in diferite componente a sistemului; sistem de vidare si recuperare a NP/NS obtinute; sisteme de protectie a mediului inconjurator (trapa cu azot lichid); sistemul de masura si reglare a temperaturii prin termostatare in diferite stadii de procesare a precursorilor si a gazelor tehnologice; vaporizarea substantei solide; preincalzirea gazelor tehnologice, gazului transportor, sensibilizatorului; etanseitatea substantelor toxice si periculoase;

izolarea termica fata de mediul inconjurator; izolatie electrica; sistemul de alimentare cu precursori solizi toxice si periculoase; control integrat al procesului. Sistemul de injectie asigura injectarea in camera de reactie atat a precursorului solid cat si a altor gaze reactive pe canale diferite.

## **PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII**

- i) instalatia de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi proceseaza precursori in faza solida, cu controlul masic al debitului precursorului in faza de vapori, cu posibilitate de postprocesare peste limita temperaturii de fierbere, cu injectare in camera de reactie in faza gazoasa.
- ii) asigura postprocesarea termica a precursorului solid si a celorlalte gaze reactive, inclusiv a gazelor tehnologice,
- iii) in procesul de injectie este prevenita o eventuala condensare, a vaporilor sau a gazului, a precursorului solid,
- iv) injectarea unei cantitati de energie sub forma de caldura, care numai este consumata din cel al fascicolului laser. In urma unor experimente a fost demonstrat efectul benefic asupra gradientelor de temperatura in zona de sinteza,
- v) sistemul de transport al precursorilor rezolva postprocesarea substantelor solide periculoase si cu mare toxicitate cu temperaturi de fierbere pana la 630 °C,
- vi) prin tehnologia de monitorizare/control a temperaturilor, nu exista posibilitati de puncte locale calde (pericol de descompunere) sau reci (pericol de condensare),
- vii) precizia de control a temperaturii substantei vaporizate in tot procesul de transport este sub  $\pm 10$  °C si/sau  $\pm 1$  °C,
- viii) reproductibilitatea, de rata mare, este asigurata prin inregistrarea si/sau controlarea tuturor parametrilor fizici, chimici si mecanici care caracterizeaza procesul de sinteza si instalatia,
- ix) functie de productivitatea tinta, pentru cresterea eficientei, geometria duzelor este variabila, schimbarile sunt atat ca arhitectura cat si ca pozitie fata de axa optica a fasciculului,
- x) izolatia termica este compusa din invelisuri de otel inox refractar, slab conducatoare de caldura, termoizolatie cu fibra bazaltica, invelisuri de protectie din metale usoare pe traiectul de preincalzirea a gazelor tehnologice si asigura obtinerea temperaturii maxime de procesare pana la 630 °C cu consum energetic minim,



- xi) posibilitatea de scalare industrială a sistemului, pentru obținerea de productivități mari industriale, cu indicatori de productivitate masivă specifice mari,
- xii) sunt eliminate cauzele care determină limitarea duratei de sinteză, transformările de fază în zona de sinteză a precursorilor, în comparație cu celelalte moduri de sinteză a precursorilor solizi precizate mai sus,
- xiii) invenția rezolvă modul de utilizare eficientă a fasciculului laser. Printr-un sistem de procesare și transport a fasciculului laser combinat cu diferite moduri de transfer a energiei fasciculului (direct și indirect prin sensibilizator) în zona de sinteză și prin eliminarea proceselor endotermice (vaporizare), printr-o nouă abordare a transferului energetic a fasciculului în zona de sinteză către procesele fundamentale a sintezei, se obține o reducere a mării puterii fasciculului și în consecință a mării generatorului de fascicul, făcând investiția mai accesibilă sub aspectul investițiilor,
- xiv) este asigurată preprocesarea în diferite variante și modalități (fizice, energetice și chimice) a precursorilor, individual sau în bloc, inclusiv cu transformări de fază a substanțelor (fizice), cu descompunerea parțială sau totală a substanțelor (chimice).
- xv) prin scoaterea unor procese consumatoare de energie în afara zonei de interacțiune fascicul-precursori, invenția se înscrie în sfera invențiilor în acest domeniu tehnic vizând importanța preprocesării precursorilor (de ex. transformarea de fază vapori-gaz).
- xvi) prin optimizarea raportului și a balanței debitelor precursorilor reactivi și a gazelor tehnologice (debitele gazelor de confinare și de ferestre) procesul de răcire a NP/NS este controlabil într-un mod eficient și reproductibil. Nivelul energetic al gazelor tehnologice este controlabil prin temperatură și debit și pentru prima dată este introdus printre parametri de sinteză monitorizați și/sau controlați. Acest lucru se realizează printr-o procesare termică (dacă este necesar), care reprezintă un factor cu influență mai mare sau mai mică asupra reproductibilității sintezei.
- xvii) raportul și balanța debitelor precursorilor reactivi și a gazelor tehnologice în același timp are o influență directă asupra sintezei prin efectul lor gazodinamic, determină direct gradul de turbulență la confluența curenților de gaze care este optimizată prin introducerea unor elemente constructive: aperturi, colector, configurația injectorului, arhitectura camerei de reacție, etc.).

## PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1 Schema generala pe blocuri functionale. Sunt reprezentate intr-o ordine logica blocurile functionale impreuna cu sistemele de monitorizare si control aferente, urmand traseul parcurs de precursori pana la injector. Poz. A reprezinta sistemul de alimentare cu precursori gazosi: GT-gaz de transport ( gaz neutru sau gaz reactiv), PI-PIII precursori reactivi, GC-gaz de confinare, neutru din punct de vedere chimic cum ar fi Ar, N<sub>2</sub>, He, etc. Aceste gaze sunt controlate de unitatea de control masic a debitului (GFCU). Aceasta unitate este compusa din debitmetre pentru fiecare gaz si din unitatea de control care poate fi gestionata prin intermediul unui computer. Alimentarea precursorului (SP) solid se face bulk cu o cantitate suficienta pentru sinteza de NP/NS preconizate. Poz. B este sistemul de generare a vaporilor. Este compus dintr-un sistem dual de termostatare a incintei de vaporizare si respectiv a sursei de caldura. Scopul este evitarea atat a cresterii temperaturii peste temperatura de fierbere a precursorului solid-fierberea,vaporizarea in masa- cat si scaderea temperaturii sub temperatura de topire, adica solidificarea. Sistemul de termostatare reuseste sa mentina un interval de temperatura care sa asigure doar vaporizarea superficiala a precursorului. Acest sistem este foarte important mai ales in cazurile in care intervalul de temperatura –cel de topire si respectiv de fierbere- este mica, de ordinul gradelor, cum este de exemplu Mo(CO)<sub>6</sub> cu temperatura de topire de 152 °C si temperatura de fierbere de 156 °C. In aceasta situatie debitul de GT, neutru sau reactiv, functie de parametri din incinta de vidare: p-presiune si t-temperatura, va extrage o masa cunoscuta de substanta sub forma de vapori. Generatorul de vapori este monitorizat si controlat de un sistem compus din unitate de control temperatura-TCU, unitate de control presiune-PCU si sistem integrat de supraveghere-SIS care permite armonizarea parametrilor presiune, temperatura si debit de gaz in asa fel incat debitul masic sa fie cel cerut de sinteza. Pozitia C este un canal de transfer incalzit prin care precursorii reactivi sunt procesati sau nu functie de cerintele sintezei. Acest canal de transfer asigura posibilitatea compartimentarii -C1-C2- izolate termic intre ele pentru a asigura diferite valori a temperaturii de preprocesare pentru diferiti precursori. In acest canal temperatura vaporilor sunt crescute peste valoarea temperaturii de fierbere in asa fel incat din punct de vedere fizic precursorul sa fie in faza de gaz. Pentru procesarea mai multor precursori gazosi exista posibilitatea de mixare a lor intr-un amestecator – MX. Mediul de transfer de caldura

12-12-2013

in amestecator este aerul, incalzit intr-un generator de aer cald, cu debit mare si cu temperatura limita de  $630^{\circ}\text{C}$ , cu posibilitatea de reglare a temperaturii din 10/10 grade. Controlul procesului este asigurat de o unitate de control pentru temperatura generatorului de aer cald GC-T si de termostatare a temperaturii in canalul de transfer TTCU. Urmatorul ansamblu, in sensul de deplasare a precursorului, este injectorul INJ, de o constructie speciala, particularizat pentru fiecare sinteza in parte. Precursorii sunt injectati in camera de reactie unde se intersecteaza cu fasciculul laser livrat de un compartiment D, compus din generatorul de fascicul din sistemul optic de transfer si procesare a fasciculului SOTPF. In zona de reactie ZR se intersecteaza fasciculul cu precursorii si rezulta, in urma fenomenului de sinteza, pulberea P de NP/NS. Compartimentul E este format din camera de reactie si din sistemul de recuperare a pulberilor NP/NS – PRS.

Fig. 2 Diagrama transformarilor de faza a precursorului solid pana la zona de reactie. Ilustreaza transformarile de faza a precursorului solid functie de temperaturile caracteristice a substantei si procesarea in diferitele compartimente a sistemului.

Fig. 3 Schema generala a instalatiei. Principalele sisteme ale instalatiei de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi sunt evidentiata impreuna cu legaturile lor tehnologice. Ansamblele principale, corespunzator si cu Fig. 1 schema generala pe blocuri functionale, sunt: Poz. 1-3, 8, 10 si 11 completate cu legaturile tehnologice Poz. 4-7 si 9. Poz. 1 este compartimentul suport pentru sistemele de monitorizare si control al procesului: GFCU - unitatea de control masic a debitelor de gaze, TCU - unitate de control temperatura, PCU - unitate de control presiune, SIS - sistem integrat de supraveghere, GC-T - unitate de control pentru temperatura generatorului de aer cald, TTCU - de termostatare a temperaturii in canalul de transfer. Poz. 2 este beam-stopper-I, avand si functia de monitorizare/control a fasciculului laser, are sistem de racire cu lichid. Poz. 3 este camera de reactie, un ansamblu complex cu multiple functii in care are loc sinteza, prin piroliza laser, din precursori solizi de NP/NS. Poz. 8 reprezinta ansamblul in care are loc transformarea fizica a precursorului solid. Precursorul solid este topit si vaporizat, in aceasta faza are loc controlul masic a precursorului solid, care este deplasat de un gaz de transport, neutru sau reactiv, cu-un debit foarte bine controlat prin canalul de transfer. In canalul de transfer este supus unei procesari, de cresterea entalpiei amestecului, cu aport de caldura printr-un agent de incalzire,

aer in cazul de fata. In aceasta faza si in acest canal de transfer temperatura precursorului solid creste peste temperatura de fierbere si este adus in faza de gaz. Aceasta schimbare de faza este foarte importanta, deoarece este eliminata acest proces endotermic din sinteza propriu zisa, ceea ce duce la eliminarea unor procese perturbatoare, care insotesc aceasta crestere de temperatura, indiferent de locul unde se petrece: in zona de sinteza sau inafara ei. Aceste fenomene perturbatoare sunt: crestere de volum prin producere de turbulente; perturbarea confinarii; condensarea pe parcurs datorita variatiei de temperatura in injector si datorita destinderii dupa parasirea injectorului si pana la intalnirea cu fasciculul; etc. Toate aceste fenomene sunt proprii sintezelor care proceseaza precursori in stare de agregare vapori/aerosoli, obtinuti prin: barbotare  $TiCl_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$ ; dispersie ultrasonica (US)  $TiCl_4$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$  sau prin vaporizare termica, la temperaturi sub temperatura de fierbere,  $TiCl_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$ , TTIP, TEOS. Poz. 10 este un ansamblu important, de care depind foarte multe, in privinta sintezei de NP/NS: sistemul optic de transfer si procesare a fasciculului-SOTPF. Acest sistem controleaza aportul si modul de aplicare/transfer a energiei radiatiei infrarosii a laserului precursorilor injectati in camera de reactie. Este proprii fiecărei sinteze si ca atare este elaborat cu mare atentie. Poz. 11 este generatorul de fascicul, care rareori este ales potrivit nevoilor sintezei preconizate, uzual se adapteaza la instalatie prin sistemul optic de transfer si procesare a fasciculului. Poz. 4-7 si 9 sunt legaturile la sistemele de alimentare cu gaz: 4-gazul de confinare-GF; 5-7-precursorii PI-PIII; 9 - gazul de transport neutru si/sau reactiv a precursorului solid-GT.

Fig. 4 Detaliu instalatie. Reprezinta detaliat, atat principiul de functionare cat si solutiile tehnice cu care este realizata instalatia de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi. Poz. 1, 16 si 17 sunt ansamblele pe calea de fascicul: Poz. 1 este beam-stopper-I, cu functia de masurare/control a puterii fasciculului dupa traversarea zonei de sinteza si de absorbtie a energia remanenta a fasciculului; Poz. 16 si 17 este sistemul optic de transfer si procesare a fasciculului-SOTPF si respectiv generatorul de fascicul. Poz. 3 – este generatorul de caldura cu aer cald-HAG-T, cu o unitate de monitorizare/control si de feedback a temperaturii mediului de transfer-TT-CU, privind procesarea termica in canalul de transfer a precursorilor. Acest ansamblu contine si un sistem de termostate pentru asigurarea eliminarii fenomenului de condensare, daca temperatura scade sub valoarea temperaturii de fierbere in canalul de transfer. Poz. 4 este un mixer pentru ca

precursorii chimic compatibili sa poata fi amestecati inainte de injectie in camera de reactie. Poz. 5—8 si 11 sunt legaturile catre alimentarea cu gaze reactive, de transport si de confinare. Poz. 9 este spatiul pentru curgerea aerului cald din generator, in contracurent fata de sensul de curgere a precursorilor, si care poate fi compartimentat. Sensul de curgere a fluidelor, sunt determinate din ratiuni care privesc schimbul de caldura dintre ele. Poz. 10 este o izolatie termica eficienta, pentru a pastra caldura generata in canalul de transfer, poate fi de natura minerala, cu fibra bazaltica sau de alta natura. Poz. 12 si 13 sunt invelisuri usoare de protectie: rigid cel exterior si flexibil cel interior. Poz. 14 este o izolatie de natura de fibra de sticla sau de fibra bazaltica. Poz. 15 este generatorul de vapori din precursorul solid. Este un ansamblu sinestatator si nu face parte din prezenta inventie, doar sub aspectul integrarii sale in ansamblul instalatiei de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi.

#### **PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE**

Realizarea unei instalatii de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi este relativ accesibil, intrucat sunt prevazute elemente executabile cu o tehnologie si materiale uzuale. Anumite elemente cum ar fi Poz. 1,2, 10, 11/Fig. 3 si Poz.. 1, 3, 15, 16, 17/Fig. 4 se achizitioneaza din comert. Majoritatea elementelor se pot realiza prin tehnologii si materiale uzuale disponibile in unitati de productie mediu dotate. In detaliu inasa, sa fie realizabil, este necesar de a dispune de un proiect de executie. Punctul de plecare este precizarea cerintelor, printr-o specificatie tehnica, si in primul rand a NP/NS tintite. Realizarea instalatiei pilot experimentale a implicat cercetari si experimentari a caror rezultate reprezinta aceasta inventie. Prin prezentarea si folosirea partilor grafice anexate se poate concepe o instalatie de sinteza, prezentata in aceasta inventie. Trebuie avuta in vedere inasa scalarea industrială, care nu presupune numai copierea la scara ca atare.

## MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Aplicatiile industriale a NP/NS care se pot obtine prin instalatia de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi, care este obiectul acestei inventii, sunt multiple si aplicarea industrială presupune si elaborarea unor produse in componenta carora intra NP/NS tintite. Aplicatiile industriale sunt recomandate prin faptul ca nanotehnologiile au cunoscut in ultimii ani o dezvoltare extensiva. Aria de cuprindere a acestei notiuni cuprinzatoare sunt atat obtinerea prin diferite cai de NP/NS cat si gasirea de noi aplicatii. Faza de obtinere de NP/NS experimentale a fost depasita si in momentul de fata sunt sinteze cu productivitate ridicate care sunt in masura sa relizeze cantitati implicate in cercetarile aplicative si se au in vedere scalarea industrială. Aceasta inventie este in faza de a raspunde unei cerinte de scalare industrială oferind spre aplicare industrială solutii noi si de mare productivitate de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi.

## REVEDICARILE

Obiectul revendicarii este instalatia de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi, utilizand precursori in stare de agregare solida, cu preprocesare si injectie in zona de sinteza in faza de gazoasa, in urma controlului debitului masic in faza de vapori la  $t < t_{\text{de fierbere}}$ , urmat de o procesare termica la  $t > t_{\text{de fierbere}}$  in faza de transport a precursorilor, caracterizata prin aceea ca: i) realizeaza sinteza de materiale nanostructurate, prin piroliza laser, utilizand precursori reactivi solizi cu temperaturi de topire si/sau fierbere pana la  $500^{\circ}\text{C}$  in vaporizator si cu temperaturi de transport pana la  $630^{\circ}\text{C}$ ; ii) controlul masic a precursorului solid se realizeaza in stare de vapori, prin sistemul de control a generatorului de vapori la temperaturi intre temperatura de topire ( $t_t$ ) si temperatura de fierbere ( $t_f$ ); iii) asigura transportul precursorului reactiv solid in stare de vapori cu posibilitatea de schimbare de faza, din faza de vapori in faza de gaz; iv) realizeaza preincalzirea precursorilor si/sau selectiv inclusiv a celor in stare gazoasa; v) executa monitorizarea si controlul termic a precursorilor, individual sau in bloc, in canalul termic de transport; vi) mediul de transfer de caldura, in canalul termic de transport este aerul, pentru asigurarea unei inertii termice reduse a sistemului, la presiune atmosferica; vii) prin selectarea temperaturilor potrivite se poate realiza descompunerea unor precursori inainte de injectarea lor in zona de reactie; viii) asigura vaporizarea substantelor solide de mare toxicitate, in conditii de etanseitate, de securitate pentru sanatatea operatorilor si pentru mediul inconjurator; ix) sisteme de control/monitorizare automate, multipunct, a temperaturii in toate fazele de preprocesare a precursorilor care mentine temperatura gazelor in limite stricte: de minim  $\pm 10$  si/sau  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  fata de o valoare prestabilita, in instalatie; x) dupa generarea vaporilor nu permite condensarea sau descompunerea substantelor precursoarelor intr-un proces necontrolat; xi) este asigurata reproductibilitatea conditiilor de sinteza prin precizarea si recomandarea unor valori concrete pentru temperaturi, prin precizia ridicata a sistemului de control a temperaturilor; xii) asigura posibilitatea de scalare a sistemului, pentru obtinerea de productivitati marite industriale, cu indicatori de productivitate masica specifice mari; xiii) prin posibilitatea de realizare a transformarii de faza din stare de vapori in stare de gaz si elimina dezavantajele realizarii acestei transformari in zona de reactie si se asigura conditii de sinteza de durata mare; xiv) conditionarea duratei de sinteza este consecinta altor aspecte cum

ar fi alimentarea generatorului de vapori, capacitatea sistemului de recuperare, opriri de avarie, etc.; xv) este rezolvata problema maririi productivitatii in perspectiva scalarii industriale; xvi) inventia rezolva unele probleme a utilizarii fasciculului laser in conditii economice, printr-o utilizare eficienta, cu o noua abordare a transferului energetic a fasciculului in zona de sinteza catre procesele fundamentale a sintezei, cu reducerea marimii puterii fasciculului si in consecinta a marimii generatorului de fascicul, facand investitia mai accesibila sub aspectul costurilor; xvii) inventia se inscrie in sfera inventiilor in acest domeniu tehnic vizand importanta preprocesarii a precursorilor, scotand unele procese consumatoare de energie inafara zonei de interactiune fascicul-precursori, avand in vedere transformarea de faza vapori-gaz.



### DESENELE EXPLICATIVE

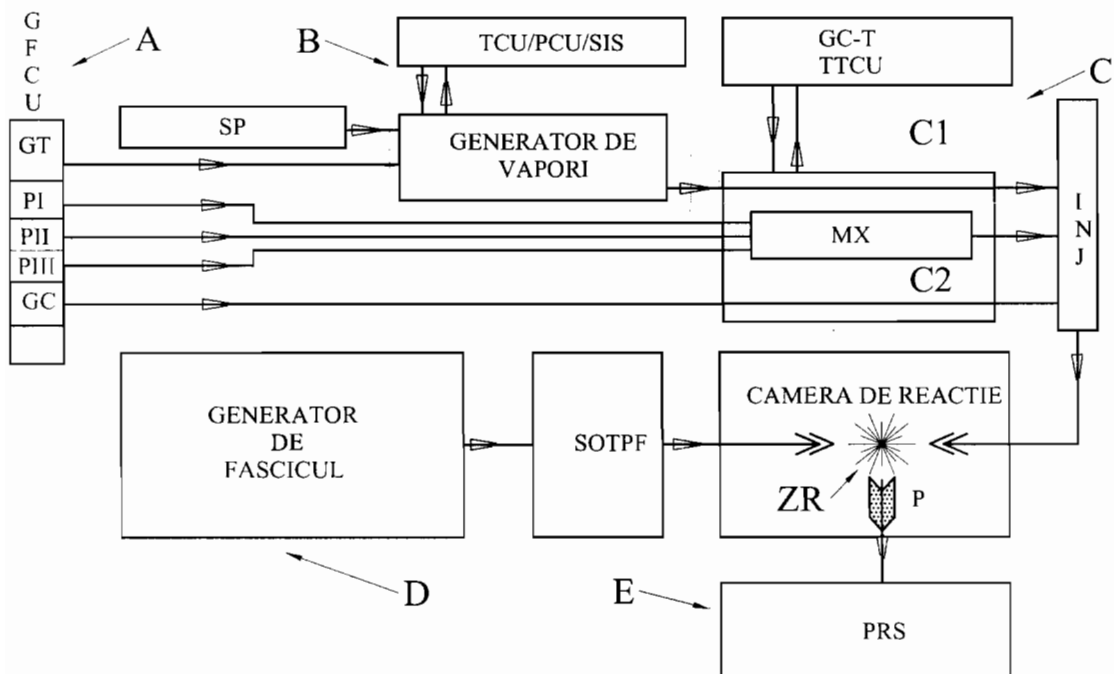


Fig. 1 Schema generala pe blocuri functionale

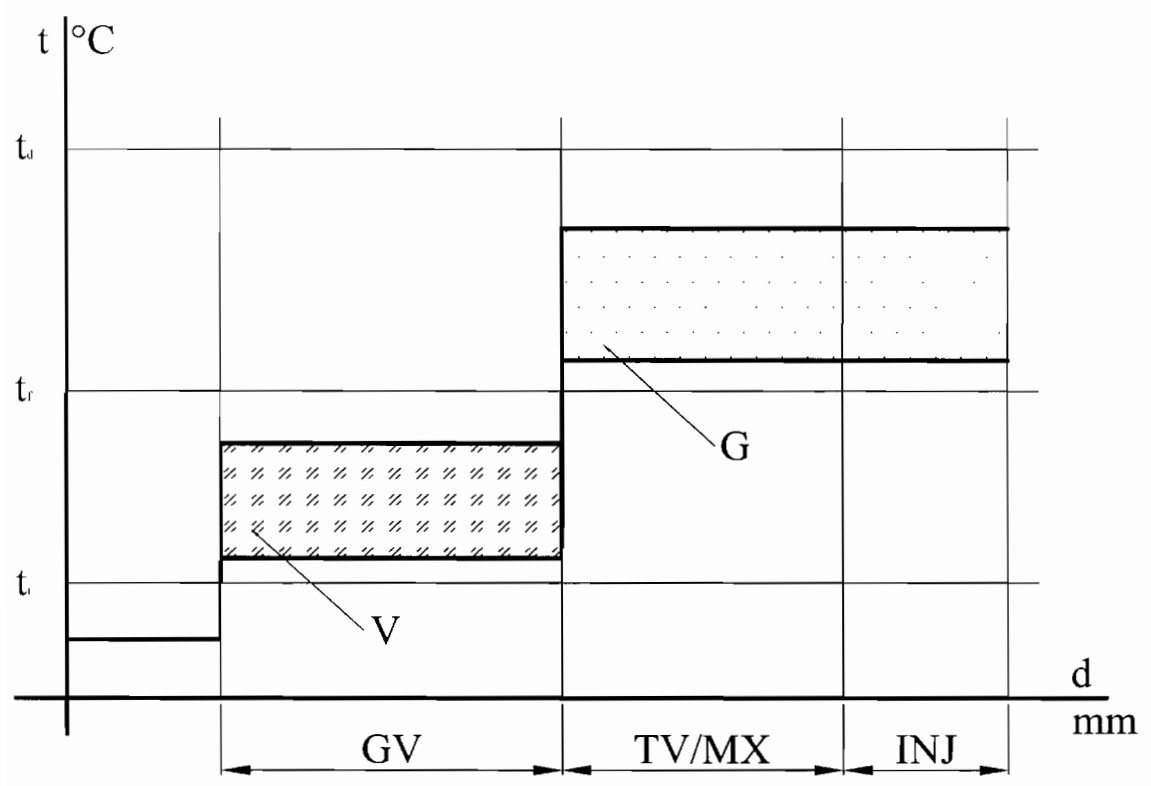


Fig. 2 Diagrama transformarilor de faza a precursorului solid pana la zona de reactie.

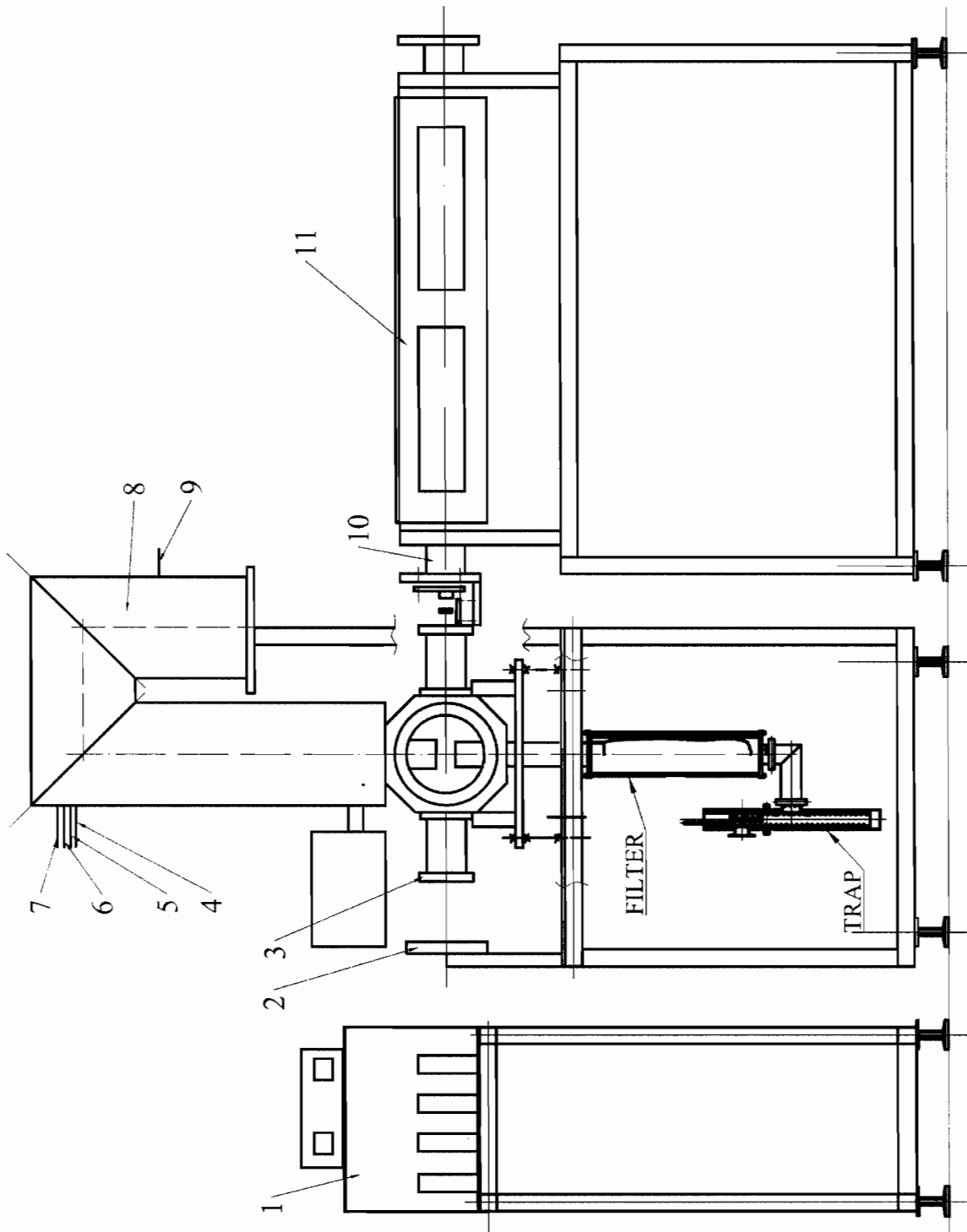


Fig. 3 Schema generala a instalatiei

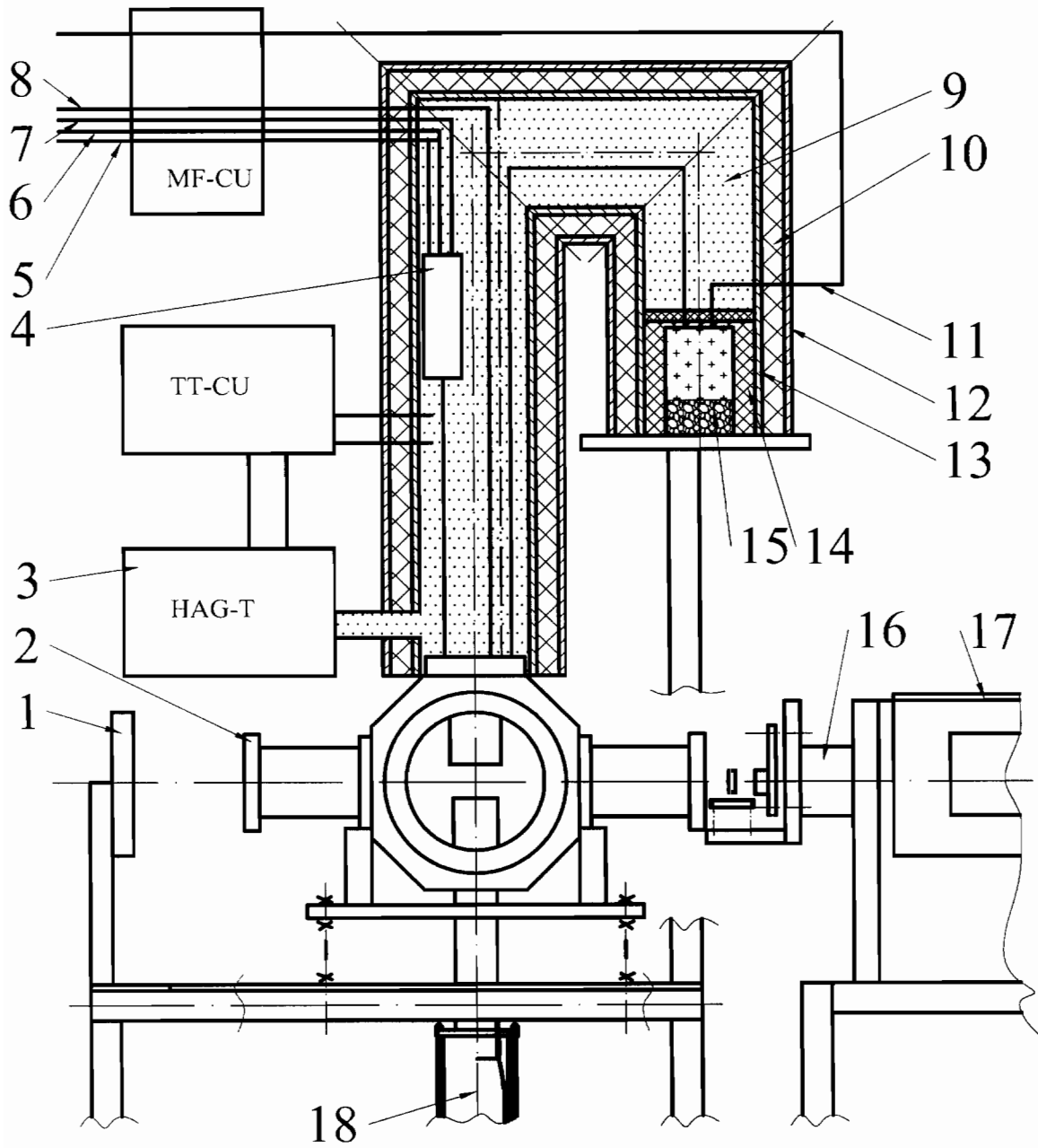


Fig. 4 Detaliu instalatie