



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00984**

(22) Data de depozit: **12/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2015 BOPI nr. **8/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIAȚIEI, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 126660 (A0); US 2010092367 (A1)

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



RO 130505 B1

1 Invenția face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor și tehnologiilor laser, cu
referire la sinteza de nanostructuri, utilizând metoda pirolizei cu laserul, pornind de la pre-
3 cursori solizi. Materialele nanostructurate, intens studiate în ultimii ani, prezintă interes dato-
rită proprietăților speciale mecanice, tribologice și funcționale. În prezent, aceste materiale
5 sunt utilizate și în domeniul microelectronicii, datorită proprietăților electrice, magnetice,
optice etc.

7 Caracteristicile metodei de sinteză a nanostructurilor prin metoda de piroliza indusă
cu laserul în faza gazoasă/vapori fac din această tehnică neconvențională, modernă, un
9 mijloc extrem de versatil pentru abordarea de cercetări privind noi materiale nanostructurate
dintre cele mai diverse (Pola J., Marysko M., Vorlicek V., Bastl Z., Galikova A., Vacek K.,
11 Alexandrescu R., Dumitrache F., Morjan I., Albu L., Prodan G., “*Infrared laser synthesis
and properties of magnetic nano-iron-polyoxocarbosilane composites*”, APPLIED
13 ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 19 1015-1021, 2005; R. Alexandrescu, I. Morjan, A.
Tomescu, C. E. Simion, M. Scărișoreanu, R. Birjega, C. Fleaca, L. Gavrilă, I. Soare, F.
15 Dumitrache, and G. Prodan, “*Direct Production of a Novei Iron-Based Nanocomposite
from the Laser Pyrolysis of Fe(CO)₅/MMA Mixtures: Structural and Sensing
17 Properties*”, J. of NANOMATERIALS, 2010).

Este cunoscut faptul că materialele nanostructurate sunt sintetizate printr-o largă
19 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:

21 a) precursori gazoși (L. Gavrilă-Florescu, I. Sandu, E. Duțu, I. Morjan, R. Birjega,
“The influence of dilution gases on multilayer graphene formation in laser pyrolysis”,
23 Applied Surface Science, 2013);

b) precursori lichizi: Fe(C₅H₅)₂, Fe(CO)₅, TiCl₄ etc.;

- în faza de vapori;

- prin dispersie US (S. Veintemillas-Verdaguer, Y. Leconte, Rocio Costo, O.
27 Bomati-Miguel, B. Bouchet-Fabre, M. Puerto Morales, P. Bonville, S. Pèrez-Rial, I.
Rodriguez, N. Herlin-Boime, “Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, 311
29 (2007) 120-124);

- prin barbotare (R. Alexandrescu, F. Dumitrache, I. Morjan, I. Sandu, M. Savoiu,
31 I. Voicu, C. Fleacă, R. Piticescu, “Nanotechnology”, 15 (2004));

- prin vaporizare termică în faza de vapori ($t < t_{\text{fierbere}}$), cu o instalație de vaporizare comer-
33 cială Bronkhorst (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);

- în faza gazoasă: prin vaporizare termică în faza de gaz ($t > t_{\text{fierbere}}$) (E. Popovici, C.
35 Luculescu, R. Alexandrescu, C. Fleaca, F. Dumitrache, R. Barjega, M. Scărișoreanu,
E. Duță, A. Bărbuț, I. Morjan, E. Vasile, “Applied Surface Science”, 258 (2012) -326- 93325);

c) precursori solizi: Fe(C₅H₅)₂, Mo(CO)₆ etc.;

- dizolvați, în faza lichidă;

- în faza de vapori;

- prin dispersie US (S. Veintemillas-Verdaguer, Y. Leconte, Rocio Costo, O.
41 Bomati-Miguel, B. Bouchet-Fabre, M. Puerto Morales, P. Bonville, S. Pèrez-Rial, I.
Rodriguez, N. Herlin-Boime, “Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, 311
43 (2007) 120-124);

- prin barbotare (R. Alexandrescu, F. Dumitrache, I. Morjan, I. Sandu, M. Savoiu,
45 I. Voicu, C. Fleacă, R. Piticescu, “Nanotechnology”, 15 (2004));

- prin vaporizare termică în faza de vapori ($t < t_{\text{fierbere}}$);

- dizolvați, în faza gazoasă: prin vaporizare termică în faza de gaz ($t > t_{\text{fierbere}}$);

RO 130505 B1

d) în faza solidă:	1
- în faza de vapori: prin vaporizare termică în faza de vapori: ($t_{\text{topire}} < t < t_{\text{fierbere}}$), fiind cunoscut din brevetul US 8097233/2012 ;	3
- în faza gazoasă: prin vaporizare termică în faza de gaz ($t > t_{\text{fierbere}}$).	
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 suprafața 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.	5 7 9
Piroliza laser poate fi aplicată substanțelor solide, lichide ori celor în stare de gaz/vapori. O caracteristică ce este comună acestor cazuri o constituie ridicarea temperaturii sistemului, însoțită de reacții chimice.	11
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 maximum 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 (A. T. Balaban ș.a., Enciclopedia de Chimie, vol. 7, Ed. Zecasin, București (1996)).	13 15 17 19
Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale nanostructurate prin piroliza laser, utilizând precursori solizi.	21
Sinteza de nanoparticule prin piroliza laser, conform invenției, utilizează precursori în stare de agregare solidă, cu preprocesare și injecție în zona de sinteză, în faza gazoasă, cu un control al debitului masic în faza de vapori, la o temperatură de topire $t < t_{\text{fierbere}}$, urmat de o procesare termică la $t > t_{\text{fierbere}}$ în faza de transport a precursorilor.	23 25
Obținerea și producerea de materiale nanostructurate prin piroliza laser are loc utilizând precursori reactivi solizi, cu temperaturi de topire și/sau fierbere până la 500°C în vaporizator, și cu temperaturi de transport până la 630°C .	27 29
Controlul masic al precursorului solid, în stare de vapori, se realizează prin sistemul de control al generatorului de vapori la temperaturi cuprinse între temperatura de topire (t_t) și temperatura de fierbere (t_f).	31
Transportul precursorului reactiv solid în stare de vapori se efectuează cu posibilitatea de schimbare de fază din faza de vapori în faza de gaz.	33
Există posibilitatea de preîncălzire a precursorilor, inclusiv a celor din stare gazoasă. Monitorizarea și controlul termic al precursorilor, individual sau în bloc, se face în canalul termic de transport. Mediul de transfer de căldură, în canalul termic de transport, pentru asigurarea unei inerții termice reduse a sistemului, este aerul la presiunea atmosferică.	35 37
Prin alegerea temperaturilor potrivite, se poate realiza descompunerea unor substanțe înainte de injectarea lor în zona de reacție.	39
Vaporizarea substanțelor solide de mare toxicitate are loc în condiții de etanșeitate care asigură condiții de securitate pentru sănătatea operatorilor și pentru mediu.	41
Sistemul de control/monitorizare automat, multipunct, a temperaturii în toate fazele de preprocesare ale precursorilor, menține temperatura gazelor în instalație în limite stricte: de minimum ± 10 și/sau $\pm 1^\circ\text{C}$ față de o valoare prestabilită. După generarea vaporilor, acest sistem nu permite condensarea sau descompunerea substanțelor precursorilor într-un proces necontrolat.	43 45 47

RO 130505 B1

1 Prin posibilitatea de realizare a transformării de fază, din stare de vapori în stare de
gaz, se elimină dezavantajele realizării acestei transformări în zona de reacție; este un
3 proces endotermic cu toate consecințele derivând din acest aspect (consum de energie
pentru creșterea entalpiei și creștere volumică, cu gradient mare cu efecte gazodinamice
5 necontrolate), și se asigură condiții de sinteză de durată mare. Condiționarea duratei de
sinteză este consecința altor aspecte, cum ar fi alimentarea generatorului de vapori,
7 capacitatea sistemului de recuperare, opriri de avarie etc.

Printr-o utilizare eficientă, având în vedere o nouă abordare a transferului energetic
9 al fasciculului în zona de sinteză către procesele fundamentale ale sintezei, se obține o
reducere a mărimii puterii fasciculului și, în consecință, a mărimii generatorului de fascicul,
11 făcând investiția mai accesibilă sub aspectul costurilor.

Invenția se înscrie în sfera invențiilor din acest domeniu tehnic, vizând importanța
13 preprocesării precursorilor, scoțând unele procese consumatoare de energie în afara zonei
de interacțiune fascicul-precursori, având în vedere transformarea de fază vapori-gaz.

Sinteza cu laser, conform invenției, se bazează pe transferul de energie a fasciculului
15 laser în zona de reacție către precursori, pe diferite căi, cum ar fi:

17 a) calea absorbției energiei radiației laser printr-un proces rezonant, de către unele
dintre substanțele precursore;

19 b) prin procesul de absorbție directă a energiei fasciculului radiației laser, transforma-
rea lui direct în căldură, prin procesul de interacțiune a radiației infraroșii (IR) cu particule
21 solide, rezultate din descompunerea unora dintre precursori (de exemplu, etilena (C_2H_4),
acetilena (C_2H_2) etc.), rezultă substanțe solide (în acest caz, carbonul).

23 Carbonul solid în condițiile de sinteză date, cum ar fi lipsa de oxigen, presiune sub-
atmosferică etc., reprezintă, în stare de agregare solidă până la temperatura de sublimare
25 de $3642^\circ C$, un agent de transfer de căldură ideal și de mare eficiență, demonstrată și pe cale
experimentală, datorită mai ales faptului că după descompunere are o stare atomică și/sau
27 moleculară. În această stare dimensională carbonul solid asigură un gradient de încălzire și
răcire foarte mare, păstrând starea sa de agregare, permanent combinat cu o reactivitate
29 chimică ridicată. Acest fenomen asigură un control al temperaturii în zona de sinteză/reacție,
prin densitatea de putere a fasciculului, de mare eficiență și în limite foarte largi, mai ales
31 combinat și cu modificarea altor parametri, cum ar fi viteza gazelor, suprafețele de inter-
acțiune, măsurile de răcire, preprocesarea termică a precursorilor, arhitectura camerei de
33 reacție, configurația injectorului etc. Prin reacțiile chimice și prin alegerea potrivită a reactan-
ților se obțin pulberi nanostructurate de o structură foarte diferită. Creșterea temperaturii
35 reactanților peste temperatura de descompunere a acestora prin reacții chimice specifice și
brusc răciți, ca efect al ieșirii din flacără și al destinderii lor, are ca rezultat faptul că în colec-
37 torul de pulbere se formează nanoparticulele. Scăderea bruscă a temperaturii are ca efect
oprirea creșterii particulelor. Prin stabilirea diversilor parametri, cum ar fi: debite, presiuni,
39 temperaturi, raporturi masice, natura gazelor tehnologice, tipuri de precursori, puterea și pre-
lucrarea optică a fasciculului laser, arhitectura camerei de reacție și de ardere, se obțin
41 nanopulveri cu caracteristici fizice și chimice propuse. Temperaturile caracteristice, specifice
substanțelor, care marchează limitele domeniilor stărilor de agregare, sunt temperatura de
43 solidificare sau de înghețare, de topire și de fierbere la presiunea de un bar. Dacă, la începu-
turile sintezei de nanoparticule și/sau nanostructuri, piroliza laser s-a făcut prin utilizarea
45 substanțelor în stare gazoasă, odată cu perfecționarea și lărgirea/cunoașterea acestui
domeniu, s-a extins gama precursorilor, din punct de vedere al stării lor de agregare, și spre
47 substanțe în stare lichidă și/sau gazoase, solide. Acest lucru este posibil apelând la piroliza
prin laser clasică, utilizând precursori în stare gazoasă, prin preprocesarea precursorilor prin

RO 130505 B1

trecerea lor prin diferite stări de agregare, în așa fel încât în final sinteza să se realizeze cu precursorii în stare gazoasă, asigurându-le parametri de temperatură pentru această fază de stare de agregare. Această invenție utilizează integrat în instalația de sinteză de nanostructuri prin piroliză laser, din precursori solid (vapori/gaz)-gaz, un generator de vapori din substanțe solide, pe cale termică, pentru obținerea de nanoparticule compozite prin piroliza laser, prin care este asigurat controlul masic al precursorului solid, în funcție de temperatură și presiune. Există o posibilă o postprocesare a vaporilor prin aducerea lor în stare gazoasă, pe traiectul de transport către camera de reacție. Această postprocesare a vaporilor de precursori este multifuncțională, întrucât permite procesarea termică și a celorlalți precursori gazoși, și nu numai a precursorului în stare de agregare solidă. Instalația asigură: sursa de căldură electrică; aportul de energie în zona de sinteză în infraroșu-fasciculul laser cu CO₂; alimentarea cu gaze; sisteme de control și/sau monitorizare presiuni în diferite componente a sistemului; sistem de vidare și recuperare a nanoparticulelor obținute; sisteme de protecție a mediului înconjurător (trapa cu azot lichid); sistemul de măsură și reglare a temperaturii prin termostatare în diferite stadii de procesare a precursorilor și a gazelor tehnologice; vaporizarea substanței solide; preîncălzirea gazelor tehnologice, a gazului transportor, a sensibilizatorului; etanșeitatea substanțelor toxice și periculoase; izolarea termică față de mediul înconjurător; izolație electrică; sistemul de alimentare cu precursori solizi; control integrat al procesului. Sistemul de injecție asigură injectarea în camera de reacție atât a precursorului solid, cât și a altor gaze reactive pe canale diferite.

Avantajele invenției sunt următoarele:

- instalația de sinteză de nanostructuri prin piroliză laser, din precursori solizi, procesează precursori în faza solidă, cu controlul masic al debitului precursorului în faza de vapori, cu posibilitate de postprocesare peste limita temperaturii de fierbere, cu injectare în camera de reacție în faza gazoasă;
- asigură postprocesarea termică a precursorului solid și a celorlalte gaze reactive, inclusiv a gazelor tehnologice;
- în procesul de injecție este prevenită o eventuală condensare a vaporilor sau a gazului, a precursorului solid;
- injectarea unei cantități de energie sub formă de căldură, care nu mai este consumată din cel al fasciculului laser. În urma unor experimente a fost demonstrat efectul benefic asupra gradientelor de temperatură în zona de sinteză;
- sistemul de transport al precursorilor rezolvă postprocesarea substanțelor solide periculoase și cu mare toxicitate, cu temperaturi de fierbere până la 630°C;
- prin tehnologia de monitorizare/control a temperaturilor, nu există posibilități de puncte locale calde (pericol de descompunere) sau reci (pericol de condensare);
- precizia de control al temperaturii substanței vaporizate în tot procesul de transport este sub $\pm 10^{\circ}\text{C}$ și/sau $\pm 1^{\circ}\text{C}$;
- reproductibilitatea, de rată mare, este asigurată prin înregistrarea și/sau controlarea tuturor parametrilor fizici, chimici și mecanici care caracterizează procesul de sinteză și instalația;
- izolația termică este compusă din învelișuri de oțel inox refractar, slab conducătoare de căldură, termoizolație cu fibră bazaltică, învelișuri de protecție din metale ușoare, pe traiectul de preîncălzire a gazelor tehnologice, și asigură obținerea temperaturii maxime de procesare până la 630°C, cu consum energetic minim;
- 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;

RO 130505 B1

1 - 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 al energiei
3 fasciculului (direct și indirect prin sensibilizator) în zona de sinteză, și prin eliminarea pro-
ceselor endotermice (vaporizare), printr-o nouă abordare a transferului energetic a fascicu-
5 lului în zona de sinteză, către procesele fundamentale ale sintezei, se obține o reducere a
mărimii puterii fasciculului și, în consecință, a mărimii generatorului de fascicul, făcând
7 investiția mai accesibilă sub aspectul investițiilor;

- este asigurată preprocesarea în diferite variante și modalități (fizice, energetice și
9 chimice) a precursorilor, individual sau în bloc, inclusiv cu transformări de fază a substanțelor
(fizice), cu descompunerea parțială sau totală a substanțelor (chimice);

11 - 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
13 importanța preprocesării precursorilor (de exemplu, transformarea de fază vapori-gaz);

- prin optimizarea raportului și a balanței debitelor precursorilor reactivi, și a gazelor
15 tehnologice (debitele gazelor de confinare și de ferestre), procesul de răcire a NP/NS este
controlabil într-un mod eficient și reproductibil.

17 Nivelul energetic al gazelor tehnologice este controlabil prin temperatură și debit și,
pentru prima dată, este introdus printre parametrii de sinteză monitorizați și/sau controlați.
19 Acest lucru se realizează printr-o procesare termică (dacă este necesar), ce reprezintă un
factor cu influență mai mare sau mai mică asupra reproductibilității sintezei;

21 - raportul și balanța debitelor precursorilor reactivi și a gazelor tehnologice în același
timp au o influență directă asupra sintezei, prin efectul lor gazodinamic, determină direct
23 gradul de turbulență la confluența curenților de gaze, care este optimizată prin introducerea
unor elemente constructive: aperturi, colector, configurația injectorului, arhitectura camerei
25 de reacție etc.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...4.

27 În fig. 1 este reprezentată schema generală pe blocuri funcționale, împreună cu siste-
mele de monitorizare și control aferente, urmând traseul parcurs de precursori până la injec-
29 tor. **A** reprezintă sistemul de alimentare cu precursori gazoși: **GT** - gaz de transport (gaz
neutru sau gaz reactiv), **PI-PIII** - precursori reactivi, **GC** - gaz de confinare, neutru din punct
31 de vedere chimic, cum ar fi Ar, N₂, He etc. Aceste gaze sunt controlate de unitatea de control
masic al debitului (**GFCU**). Această unitate este compusă din debitmetre pentru fiecare gaz,
33 și din unitatea de control, care poate fi gestionată prin intermediul unui computer. Alimen-
tarea precursorului (**SP**) solid se face cu o cantitate suficientă pentru sinteza de nanoparti-
35 cule preconizate. **B** este sistemul de generare a vaporilor. Este compus dintr-un sistem dual
de termostatare a incintei de vaporizare și, respectiv, a sursei de căldură. Scopul este evita-
37 rea atât a creșterii temperaturii peste temperatura de fierbere a precursorului solid - fierbe-
rea, vaporizarea în masă, cât și scăderea temperaturii sub temperatura de topire, adică soli-
39 dificarea. Sistemul de termostatare reușește să mențină un interval de temperatură care să
asigure doar vaporizarea superficială a precursorului. Acest sistem este foarte important mai
41 ales în cazurile în care intervalul de temperatură - cel de topire și, respectiv, de fierbere -
este mic, de ordinul gradelor, cum este, de exemplu, Mo(CO)₆, cu temperatura de topire de
43 152°C și temperatura de fierbere de 156°C. În această situație debitul de **GT**, neutru sau
reactiv, în funcție de parametrii din incinta de vidare: p - presiune și t - temperatură - va
45 extrage o masă cunoscută de substanță sub formă de vapori. Generatorul de vapori este
monitorizat și controlat de un sistem compus din unitate de control temperatura - **TCU**,
47 unitate de control presiune - **PCU** și sistem integrat de supraveghere - **SIS**, care permite
armonizarea parametrilor presiune, temperatură și debit de gaz în așa fel încât debitul masic

RO 130505 B1

să fie cel cerut de sinteză. Poziția **C** este un canal de transfer încălzit, prin care precursorii reactivi sunt procesați sau nu, în funcție de cerințele sintezei. Acest canal de transfer asigură posibilitatea compartimentării **C1- C2** izolate termic între ele, pentru a asigura diferite valori ale temperaturii de preprocesare pentru diferiți precursori. În acest canal temperatura vaporilor este crescută peste valoarea temperaturii de fierbere, în așa fel încât, din punct de vedere fizic, precursorul să fie în faza de gaz. Pentru procesarea mai multor precursori gazoși există posibilitatea de mixare a lor într-un amestecător - **MX**. Mediul de transfer de căldură în amestecător este aerul, încălzit într-un generator de aer cald, cu debit mare și cu temperatura limită de 630°C, cu posibilitatea de reglare a temperaturii din 10 în 10 grade. Controlul procesului este asigurat de o unitate de control pentru temperatura generatorului de aer cald **GC-T**, și de termostatare a temperaturii în canalul de transfer **TTCU**. Următorul ansamblu, în sensul de deplasare a precursorului, este injectorul **INJ**, de o construcție specială, particularizat pentru fiecare sinteză în parte. Precursorii sunt injectați în camera de reacție, unde se intersectează cu fasciculul laser livrat de un compartiment **D**, compus din generatorul de fascicul din sistemul optic de transfer și procesare a fascicului **SOTPF**. În zona de reacție **ZR** se intersectează fasciculul cu precursorii și rezultă, în urma fenomenului de sinteză, pulbera **P** de NP/NS. Compartimentul **E** este format din camera de reacție și din sistemul de recuperare a pulberilor nanoparticule obținute prin piroliză laser.

În fig. 2 este reprezentată diagrama transformărilor de fază a precursorului solid până la zona de reacție, și ilustrează transformările de fază ale precursorului solid, în funcție de temperaturile caracteristice ale substanței, și procesarea în diferitele compartimente ale sistemului.

În fig. 3 este reprezentată schema generală a instalației. Principalele sisteme ale instalației de sinteză de nanostructuri prin piroliza laser, din precursori solizi, sunt evidențiate împreună cu legăturile lor tehnologice. Ansamblurile principale, corespunzătoare și fig. 1, schema generală pe blocuri funcționale, sunt: niște legături **1-3**, **8**, **10** și **11** completate cu legăturile tehnologice **4-7** și **9**, un compartiment suport **1** pentru sistemele de monitorizare și control al procesului: **GFCU** - unitatea de control masiv a debitelor de gaze, **TCU** - unitatea de control al temperaturii, **PCU** - unitate de control al presiunii, **SIS** - sistem integrat de supraveghere, **GC-T** - unitate de control pentru temperatura generatorului de aer cald, **TTCU** - unitate de termostatare a temperaturii în canalul de transfer, un blocator de fascicul **2** având și funcția de monitorizare/control al fascicului laser, cu sistem de răcire cu lichid, camera de reacție **3**, un ansamblu complex cu multiple funcții, în care are loc sinteza, prin piroliza laser, din precursori solizi de NP/NS, un ansamblu **8** în care are loc transformarea fizică a precursorului solid. Precursorul solid este topit și vaporizat, în această fază având loc controlul masiv al precursorului solid, care este deplasat de un gaz de transport, neutru sau reactiv, cu un debit foarte bine controlat prin canalul de transfer. În canalul de transfer este supus unei procesări de creștere a entalpiei amestecului, cu aport de căldură al unui agent de încălzire, aer în cazul de față. În această fază și în acest canal de transfer temperatura precursorului solid crește peste temperatura de fierbere, și acesta este adus în faza de gaz. Această schimbare de fază este foarte importantă, deoarece este eliminat acest proces endoterm din sinteza propriu-zisă, ceea ce duce la eliminarea unor procese perturbatoare, care însoțesc această creștere de temperatură, indiferent de locul unde se petrece: în zona de sinteză sau în afara ei. Aceste fenomene perturbatoare sunt: creștere de volum prin producere de turbulențe; perturbarea confinării; condensarea pe parcurs, din cauza variației de temperatură în injector și a destinderii după părăsirea injectorului și până la întâlnirea cu fasciculul etc. Toate aceste fenomene sunt proprii sintezelor care procesează precursori în

RO 130505 B1

1 stare de agregare vapori/aerosoli, obținuți prin: barbotare TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; disper-
sie ultrasonică (US) TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sau prin vaporizare termică, la temperaturi sub tempera-
3 tura de fierbere, de TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Un ansamblu **10** este format din sistemul optic
de transfer și procesare a fasciculului - **SOTPF**. Acest sistem controlează aportul și modul
5 de aplicare/transfer al energiei radiației infraroșii a laserului precursorilor injectați în camera
de reacție. Este propriu fiecărei sinteze și, ca atare, este elaborat cu mare atenție. Un
7 generator de fascicul **11** este ales potrivit nevoilor sintezei preconizate; uzual se adaptează
la instalație prin sistemul optic de transfer și procesare a fasciculului. Niște legăturile la
9 sistemele de alimentare cu gaz sunt **4-7** și **9**: **4** - gazul de confinare - **GF**; **5-7** - precursorii
PI-PIII; **9** - gazul de transport neutru și/sau reactiv al precursorului solid - **GT**.

11 În fig. 4 este reprezentat un detaliu al instalației, atât principiul de funcționare, cât și
soluțiile tehnice cu care este realizată instalația de sinteză de nanostructuri prin piroliza
13 laser, din precursori solizi. Ansamblurile **1**, **16** și **17** pe calea de fascicul sunt: un blocator de
fascicul **1** cu funcția de măsurare/control al puterii fasciculului după traversarea zonei de
15 sinteză și de absorbție a energiei remanente a fasciculului; un sistem optic de transfer și pro-
cesare **16** și **17** a fasciculului - **SOTPF** - și, respectiv, un generator de fascicul, generatorul
17 de căldură cu aer **3** cald - **HAG-T**, cu o unitate de monitorizare/control și de feedback al tem-
peraturii mediului de transfer - **TT-CU**, privind procesarea termică în canalul de transfer a
19 precursorilor. Acest ansamblu conține și un sistem de termostate pentru asigurarea eliminării
fenomenului de condensare, dacă temperatura scade sub valoarea temperaturii de fierbere
21 în canalul de transfer. Un mixer **4** amestecă precursorii chimic compatibili înainte de injecție
în camera de reacție, având niște legături **5-8** și **11** către alimentarea cu gaze reactive, de
23 transport și de confinare. Spațiul **9** este utilizat pentru curgerea aerului cald din generator,
în contracurent față de sensul de curgere a precursorilor, și poate fi compartimentat, iar
25 izolația termică **10** este eficientă pentru a păstra căldura generată în canalul de transfer,
poate fi de natură minerală, cu fibră bazaltică sau de altă natură, având niște învelișuri de
27 protecție **12** și **13**: rigid cel exterior și flexibil cel interior, o izolație **14** de fibră de sticlă sau
de fibră bazaltică, un generator de vapori **15**.

29 Aplicațiile industriale ale nanoparticulelor care se pot obține prin instalația de sinteză
de nanostructuri prin piroliză laser, din precursori solizi, conform invenției, sunt multiple, și
31 aplicarea industrială presupune și elaborarea unor produse în componența cărora intră
nanoparticule țintite. Aplicațiile industriale sunt recomandate prin faptul că nanotehnologiile
33 au cunoscut în ultimii ani o dezvoltare extensivă. Aria de cuprindere a acestei noțiuni sunt
atât obținerea prin diferite căi, cât și găsirea de noi aplicații.

RO 130505 B1

Revendicare

	1
Instalație de sinteză de nanostructuri prin piroliză laser din precursori solizi, cu pre-procesare și injecție în zona de sinteză în faza de gazoasă, cu controlul debitului masic în faza de vapori, la temperatura de topire $t_f < t_f$ temperatura de fierbere, urmat de o procesare termica la o temperatură mai mare decât temperatura de fierbere în faza de transport a precursorilor, caracterizată prin aceea că este alcătuită dintr-un compartiment suport (1) pentru sisteme de monitorizare și control al procesului, și anume: unitatea de control masic al debitelor de gaze, unitatea de control al temperaturii, unitatea de control al presiunii, sistemul integrat de supraveghere, unitate de control pentru temperatura generatorului de aer cald, unitatea de termostatare a temperaturii în canalul de transfer, un blocator de fascicul (2), având și funcția de monitorizare/control al fasciculului laser, o cameră de reacție (3) reprezentând un ansamblu cu multiple funcții, în care are loc sinteza prin piroliză laser din precursori solizi, un ansamblu (8) în care are loc transformarea fizică a precursorului solid, un ansamblu (10) format din sistemul optic de transfer și procesare a fasciculului, controlând aportul și modul de aplicare/transfer al energiei radiației infraroșii a laserului precursorilor injectați în camera de reacție, un generator de fascicul (11) adaptat instalației prin sistemul optic de transfer și procesare a fasciculului, niște legături (4, 5, 6, 7, 9) la sistemele de alimentare cu gaz, și anume: legătura (4) pentru gazul de confinare, legăturile (5, 6, 7) pentru precursori solizi, legătura (9) pentru gazul de transport neutru și/sau reactiv a precursorului solid.	3 5 7 9 11 13 15 17 19 21

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01);

B01J 19/08 (2006.01);

C01G 1/04 (2006.01)

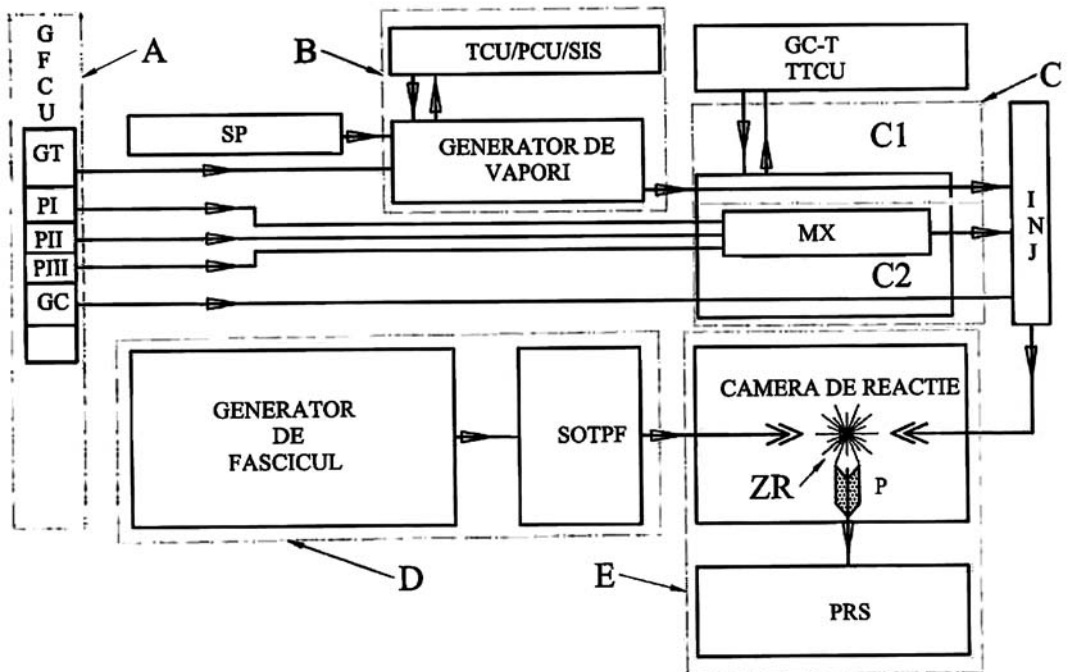


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01);

B01J 19/08 (2006.01);

C01G 1/04 (2006.01)

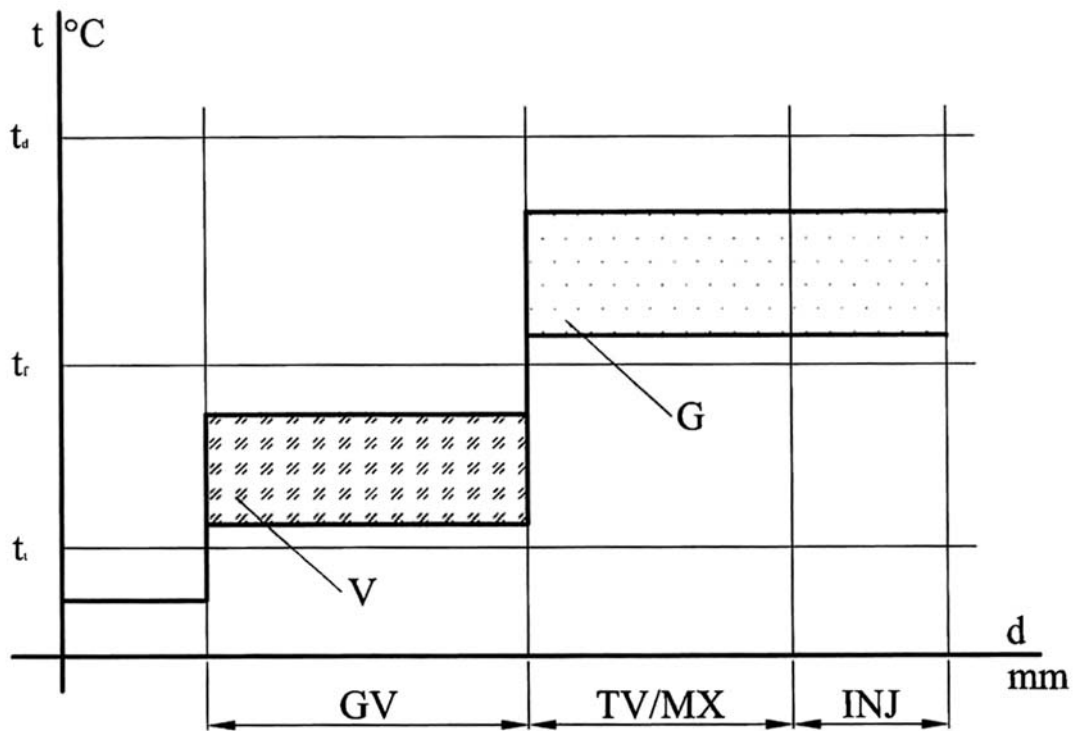


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01);

B01J 19/08 (2006.01);

C01G 1/04 (2006.01)

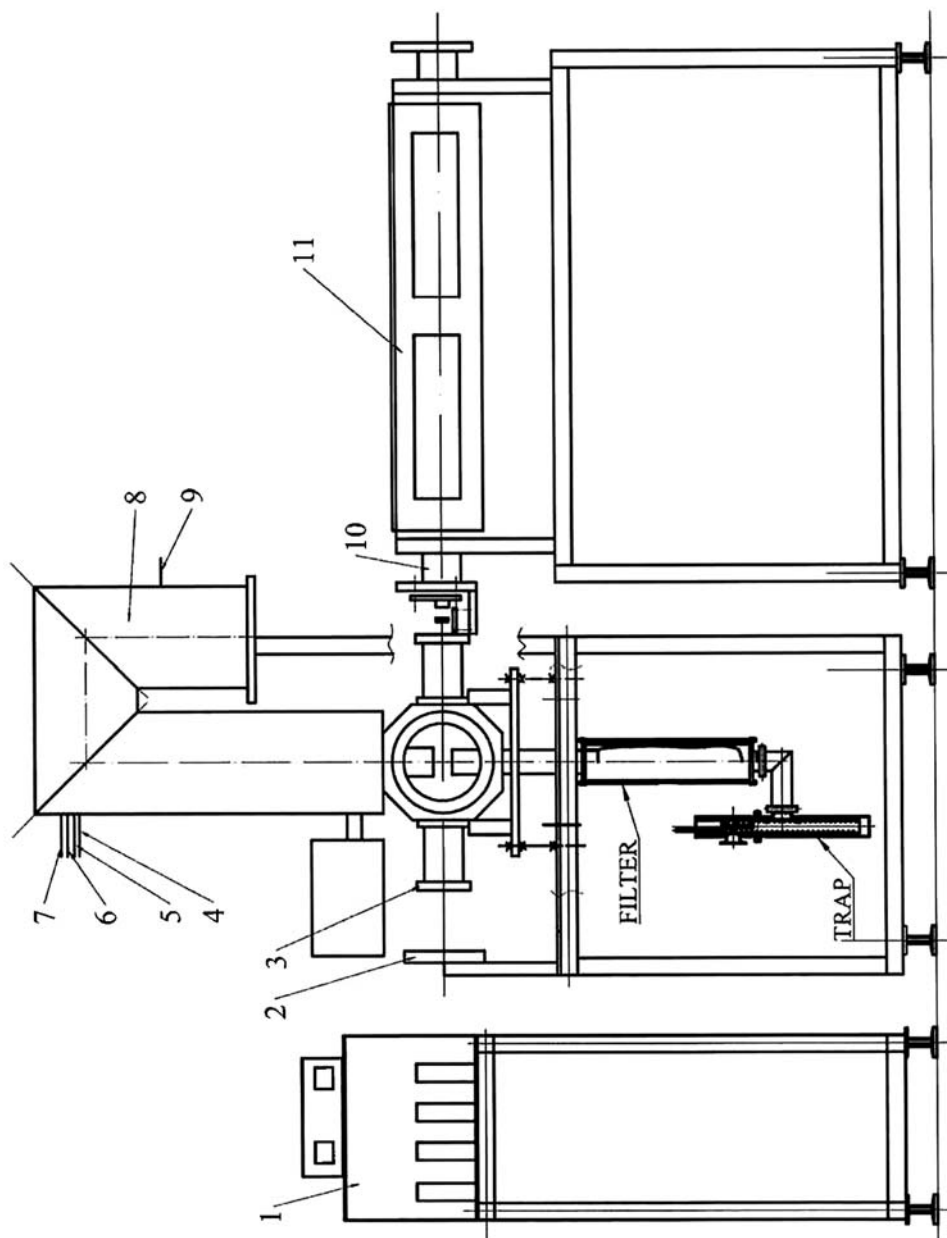


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01);

B01J 19/08 (2006.01);

C01G 1/04 (2006.01)

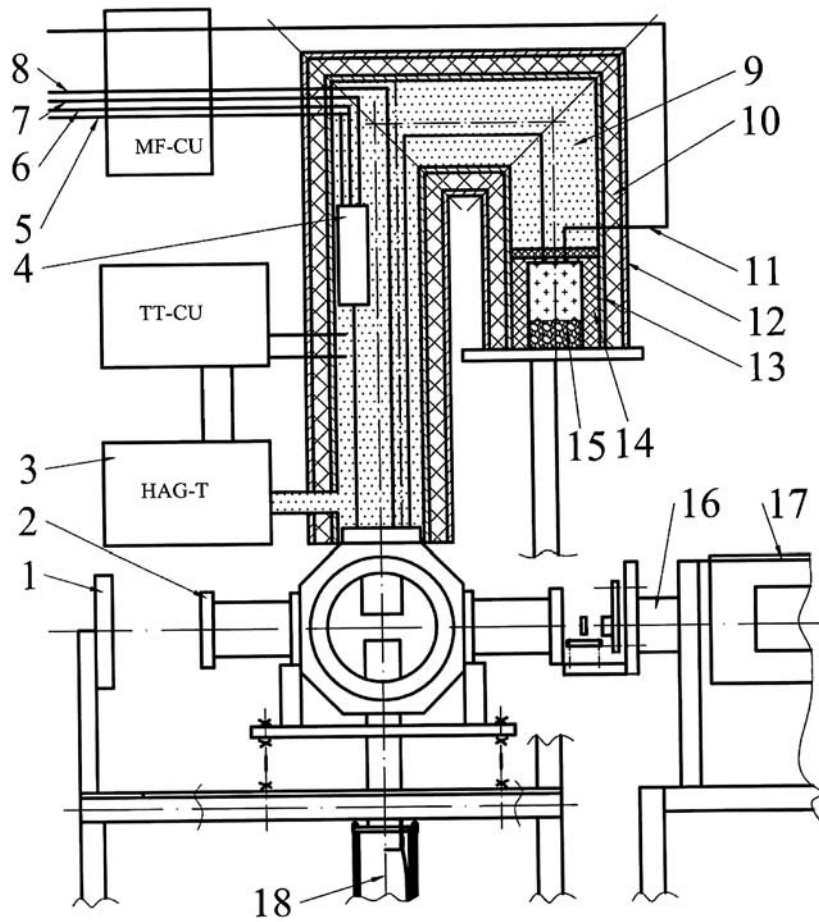


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 296/2017