



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2014 00946**

(22) Data de depozit: **03/12/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**29/07/2016** BOPI nr. 7/2016

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA  
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -  
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,  
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **GAVRILĂ-FLORESCU CARMEN LAVINIA,  
STR. FOCȘANI NR.4, BL.M 183, SC.1, ET.9,  
AP.200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MORJAN ION, STR. CĂRĂMIDARII DE  
JOS NR.1, BL.76, SC.B, ET.8, AP.79,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D  
NR.7, BL.A 5, SC.B, ET.3, AP.26,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUCULESCU CĂTĂLIN- ROMEO,  
DRUMUL TABEREI NR.104, BL.M 17, SC.A,  
ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **MORJAN IULIANA,  
STR.CĂRĂMIDARII DE JOS NR.1, BL.76,  
SC.B, ET.8, AP.79, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BĂDOI ANCA DANIELA, STR.NOVACI  
NR.4, BL.S9, SC.2, AP.54, ET.4, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

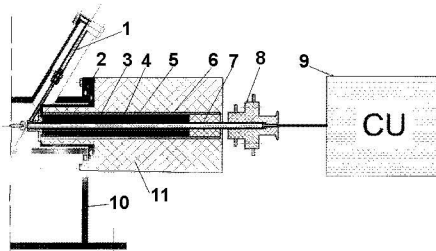
(54) **DISPOZITIV DE PROCESARE A PRECURSORILOR GAZOȘI  
ȘI SOLIZI PENTRU OBTINEREA DE NANOTUBURI  
CARBONICE DE PRODUCTIVITATE MARE, UTILIZÂND UN  
LASER CW CU CO<sub>2</sub>**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv de procesare a precursorilor gazoși și solizi, pentru obținerea de nanotuburi carbonice, cu aplicații în diferite domenii ale științei și tehnicii. Dispozitivul conform invenției este alcătuit dintr-un sistem de alimentare cu diferite gaze, și dintr-un sistem de alimentare cu diferite nanostructuri carbonice, dopate cu catalizatori, și cuprinde un ansamblu (1) termocuplu, care monitorizează temperatura direct în fluxul de fluid, o interfață (2) cu instalația de sinteză, care este personalizată pentru fiecare caz în parte, o cale (3) de circulație a fluidului, o izolație (4) termică din ceramică, un dispozitiv (5) de încălzire în două trepte, cu temperatura maximă de 1200°C, o altă izolație (6) ceramică externă, termorezistentă, precum și o izolație (7) termică de capăt, o interfață (8) electrică și mecanică, o unitate (9) de control proces, care

include sistemele de alimentare cu precursori, inclusiv precursori solizi, și controlul parametrilor, o instalație (10) de piroliză și o izolație (11) termică de protecție.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



27

## DESCRIEREA INVENTIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2014 00946
Data depozit ..... 03-12-2014

## TITLUL INVENTIEI

**DISPOZITIV DE PROCESARE A PRECURSORILOR GAZOSI SI SOLIZI PENTRU  
OBTINEREA DE NANOTUBURI CARBONICE DE PRODUCTIVITATE MARE  
UTILIZAND UN LASER CW CU CO2**

## DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor, prelucrarea si manipularea materiei la scara atomica/moleculara. Definirea nanomaterialelor sub aspect dimensional se poate face conventional ca fiind materiale care au cel putin una din dimensiune in limitele de 0,1-100 (500) nm. Inventia are in vedere elaborarea materiei prime pentru sinteza, urmarind realizarea nanomateriale sub forma de nanotuburi pentru aplicatii in diferite domenii ale stiintei si tehnicii. Alte domenii de aplicatii sunt mediul, energia (reducerea consumului, cresterea randamentului, stocarea energiei electrice), informatica si comunicare (semiconductoare, Display-uri, dispozitive opto-electronice), industria, etc. In medicina aplicatiile tintesc imagistica medicala, diagnosticarea, medicamentele, ingineria celulelor, etc. Sinteza controlata de nanotuburi in cantitati comerciale prezinta oportunitati imense in nanostiinta si nanotehnologie si respectiv in industrie datorita proprietatilor electrice, mecanice, electromecanice, datorita functionalizarii chimice, chimie de suprafata, fotochimie, senzori moleculari, precum si interfatare cu sisteme biologice noi.

## STADIUL TEHNICII

Principalele metode de obtinere a nanostructurilor de tipul nanotuburilor (NT) sunt: prin descarcarea electrica intre electrozi de grafit realizate prin sinterizare cu dopanti metalici (Ni, Co, etc.), depunerea chimica prin vaporizare (CVD), prin ablatie cu laser pulsant sau CW, prin depunerea chimica prin vaporizare asistata cu laser (LCVD) si altele. Procesarea termica este realizata prin metode diferite la temperaturi variate 700-1200 C<sup>0</sup>.<sup>1,2,3</sup> Presiunile de lucru sunt in general subatmosferice, utilizand precursori gazosi sau tinte de grafit dopati cu Ni, Co,

etc.<sup>4</sup> In unele cazuri se utilizeaza si efectul unui camp electromagnetic de excitatie pentru a stimula cresterea de nanotuburi pe suprafata substratului.<sup>5, 6</sup> Efectul termic este foarte important si se incearca utilizarea in diferite puncte de formare a NT aplicarea a diferite trepte in mod controlat.<sup>7, 8</sup> Cert este ca metodele sunt foarte variate si inca nu prezinta metode, tehnologii de fabricatie care sa asigure conditiile unei utilizari comerciale.<sup>9, 10</sup>

### Referinte

1. Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035-1044
2. A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, X. Fan, S.J. Pennycook: *Appl. Phys. A* 70, 153–160 (2000) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003390000257
3. Pakniat Razieh and Zandi Mohammad Hossein: Fabrication of Vacuum Chamber and Synthesis of Nanotubes. A Theoretical Investigation of Exciton-Photon Interaction in the Nanotubes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1118 - 1124
4. S.N. Bondi, W.J. Lackey, R.W. Johnson, X. Wang, Z.L. Wang: Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization, *Carbon* 44 (2006) 1393–1403
5. D. Lupu, A.R. Biriş, I. Mişan, G. Mihăilescu, L. Olenic, S. Pruneanu, A. Jianu, C. Bunescu, A. Weidenkaff, C. Diecker: Synthesis of carbon nanostructures by induction heating assisted ccvd method,
6. B. D. Sosnowchik, L. Lin, O. Englander Localized heating induced chemical vapor deposition for one-dimensional nanostructure synthesis, *Appl. Phys.* 107, 051101 (2010)
7. Markku Rajala, Pekka Soinen, Anssi Hovinen, Jari Sinkko, Device and method for producing nanotubes, US 8,475,760 B2, Jul. 2, 2013
8. David Moy, Asif Chishti, Process for producing single wall nanotubes using unsupported metal catalysts and single wall nanotubes produced according to this method, US 7,097,821 B1, Aug. 29, 2006
9. Kalty Vazquez Synthesis of carbon nanotubes using high voltage and high frequency induction field, Florida International University-2013
10. Alan M. Cassell, Jeffrey A. Raymakers, Jing Kong, and Hongjie Dai Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6484-6492

## PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

d- 2 0 1 4 - - 0 0 9 4 6 -  
0 3 -12- 2014

25

Dispozitivul de procesare precursori gazosi si solizi de mare productivitate pentru instalatii cu laser cw cu CO2 de nanotuburi carbonice rezolva problema procesarii precursorilor in doua faze distincte ca donor de carbon. Asigura combinarea a doua metode de obtinere de nanotuburi: cea de ablatie cu tunel de crestere a NT, care nu este productiva datorita modului de obtinere a particulelor de carbon, prin ablatie cu laser din tinte de grafit cu catalizatori metalici. Una din probleme care este rezolvata este si faptul incalzirii tinte. Datorita faptului ca ablatia se face la o temperatura mare, de un fascicul laser focalizat la o densitate de putere apreciabila, caldura datorita energiei cedate de fascicul se consuma in mare parte pentru incalzirea tinte si o parte este expulzat de jetul de plasma care ia nastere. Caldura preluata de tinta se acumuleaza limitand durata procesului. Dispozitivul asigura alimentarea procesului de sinteza: - numai cu gaz neutru de transport la o temperatura stabila si precis controlata; - cu un mix de gaze care sa contina si un gaz donor de carbon C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc.; - cu nanostructuri carbonice si particule de catalizatori transportat de gaze din primele doua variante. Temperatura de alimentare este de 500-1200 C<sup>0</sup> foarte bine controlata, cu asigurarea unor trepte de incalzire.

### EXPUNEREA INVENTIEI

Dispozitivul reprezinta sistemul de preprocesare a precursorilor intr-o instalatie de sinteza de NT cu laser cu CW (unda continua). Confera unei instalatii de sinteza de nanotuburi cu ablatie si cu tunel de crestere o mare universalitate cu productivitate marita. Este compusa atat dintr-un sistem de alimentare cu diferite gaze cat si dintr-un sistem de alimentare cu diferite nanostructuri carbonice dopati cu catalizatori, cu control masic. Sistemul de alimentare trece fluidul de procesat printr-un incalzitor de mare performanta cu de pana la 1200 C<sup>0</sup> cu sistem de control a temperaturii cu mare precizie si in etape. Dispozitivul este conectat la sistemul de vidare a instalatiei. Dispozitivul asigura atat etanseitatea fata de o suprapresiune de pana la 10 bar cat si la un vid preliminar de 10<sup>-2</sup> bar. Este asigurata interfata mecanica si instrumentala cu sistemul de utilizare, instalatia de sinteza de NT. In mod special este asigurata sistemul de izolare termica care inafara de pierdere energetica provoaca si neomogenitate in fluidul procesat. Exista posibilitatea de scalare, in care caz parametri de proces trebuie sa fie armonizate cu infrastructura dispozitivului. Unitatea de control este performant: asigura controlul tuturor parametrilor importanti cum ar fi: debite solide si gazoase, viteza de curgere, temperatura sursei de caldura in cele doua

trepte, temperatura fluxului in zona de sinteza, presiuni, etc. exista pentru controlul temperaturii de sinteza si o bucla de reactie.

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

Dispozitivul prezinta o noutate in raport cu stadiul tehnicii prin faptul ca pentru prima data se utilizeaza un precursor preprocesat. Precursorul, deja este la o scara nanometrica, este realizat prin sinteza cu laser intr-o faza separata si este alimentat prin acest dispozitiv pentru a fi transformata in NT. Acest lucru este posibil sintetizarii unor cunostinte in domeniul sintezei cu piroliza laser de nanostructuri si in domeniul procesarilor cu laser. Se deschide calea spre o aplicatie industriala a acestui gen de sinteza de NT. Elimina principalul neajuns a sintezelor prin: - descarcarea electrica intre electrozi de grafit realizate prin sinterizare cu dopanti metalici (Ni, Co, etc.); - depunerea chimica prin vaporizare (CVD); - prin ablatie cu laser pulsant sau CW; - prin depunerea chimica prin vaporizare asistata cu laser (LCVD) si altele si anume productivitatea foarte mica care face ca sa nu fie fezabile pentru aplicatii industriale. Un avantaj pe care o are dispozitivul de procesare precursori gazosi si solizi de mare productivitate pentru instalatii de sinteza cu laser cw cu CO<sub>2</sub> de nanotuburi carbonice este universalitatea: acopera o larga banda de sinteze cuprinzand cele cu adaos de precursor solid sau gazos. Pune in avantaj si transferul energetic fascicul laser-materiale solide care este foarte intens mai ales in cazul transferului catre nanostructuri pe baza de carbon care are temperatura de sublimare peste 2600 C<sup>0</sup>.

## **PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE**

FIG. 1 Reprezinta ansamblul dispozitivului de procesare precursori gazosi si solizi de mare productivitate pentru instalatii cu laser cw cu co<sub>2</sub> de nanotuburi carbonice, unde poz. 1 reprezinta ansamblul temocuplu care monitorizeaza temperatura direct in fluxul de fluid, care este determinant pentru proces; poz. 2 este interfata cu instalatia de sinteza si este personalizata pentru fiecare caz in parte; poz. 3 este calea de circulatie a fluidului; poz. 4 este o izolatie termica din ceramica; poz. 5 este dispozitivul de incalzire in doua trepte cu temperatura maxima de 1200 C<sup>0</sup>; poz. 6 izolatia ceramica externa termorezistenta; poz. 7 izolatie termica de capat; poz. 8 interfata electrica si mecanica; poz. 9 unitatea de control proces, care include sistemele de alimentare precursori inclusiv cu precursori solizi si

controlul parametrilor; poz. 10 instalatia de piroliza utilizatoare; poz. 11 izolatia termica de protectie biologica.

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

Modul de realizare industrială este dependentă de mărimea scării a instalației. Realizarea este dependentă de instalația de sinteză la care se atasează. Având în vedere temperaturile ridicate de lucru sunt determinante calitățile refractare a materialelor utilizate. Materialele metalice utilizate sunt din oțel inox datorită și faptului că în felul acesta este asigurat și puritatea materialelor procesate atât precursore cât și finale. Realizare presupune etansări care satisfac cerințe privind presiunile subatmosferice și presiunile pozitive până la 10 bar. Construcția și procesarea presupune satisfacerea tuturor normelor de protecție referitoare la sistemele de vid, manipularea nanomaterialelor, substanțele toxice și periculoase, lucrul la temperaturi înalte. În faza actuală a dezvoltării tehnicii și tehnologiei este necesar o abordare personalizată, particularizată pentru fiecare caz în parte. Scalarea industrială presupune cunoștințe interdisciplinare.

### **MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL**

Aplicatia industrială presupune în primul rând oferirea caracteristicilor comerciale necesare: cantitate, reproductibilitate, și în primul rând cerințele pieții. Este necesară asistența tehnică interdisciplinară. Realizarea este relativ ușoară din punct de vedere a tehnologiei și a costurilor. Presupune construirea unei instalații de sinteză cu laser sau existența uneia existentă la care să fie adaptat.

α-2014--00946-  
03-12-2014

W

## REVENNICARE

Este revendicata dispozitivul de procesare precursori gazosi si solizi de mare productivitate de NT pentru instalatii cu laser cw cu CO2 de nanotuburi carbonice caracterizata prin aceea ca este compusa din:

- poz. 1 ansamblul temocuplu care monitorizeaza temperatura direct in fluxul de fluid, care este determinant pentru proces;
- poz. 2 interfata cu instalatia de sinteza personalizata pentru fiecare caz in parte;
- poz. 3 calea de circulatie a fluidului;
- poz. 4 izolatia termica din ceramica; poz. 5 dispozitivul de incalzire in doua trepte cu temperatura maxima de 1200 C<sup>0</sup>;
- poz. 6 izolatia ceramica externa termorezistenta;
- poz. 7 izolatia termica de capat din material usor;
- poz. 8 interfata electrica si mecanica;
- poz. 9 unitatea de control proces, care include sistemele de alimentare precursori inclusiv cu precursori solizi si controlul parametrilor;
- poz. 10 instalatia de piroliza utilizatoare;
- poz. 11 izolatia termica de protectie biologica.

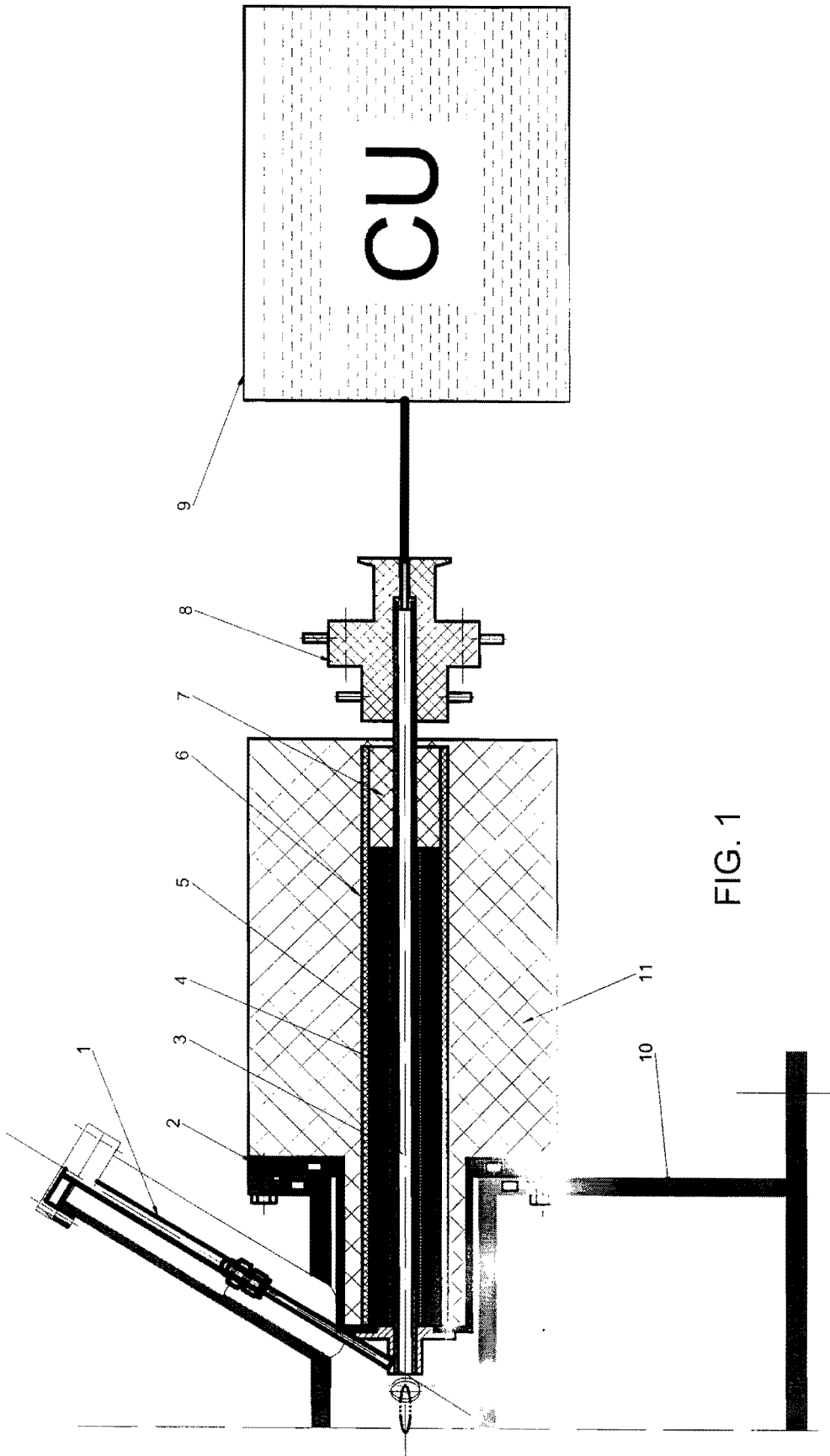


FIG. 1