



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00167

(22) Data de depozit: 06/03/2015

(41) Data publicării cererii:
30/09/2016 BOPI nr. 9/2016

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

(72) Inventatori:
• POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D
NR. 7, BL. A 5, SC. B, ET. 3, AP. 26,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) TRANSFER ENERGETIC PRIN PARTICULE SOLIDE ÎN ZONA
DE SINTEZĂ ÎN PIROLIZA CU LASER DE NANOPARTICULE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de piroliză cu laser a nanoparticulelor, cu transfer energetic prin particule solide, în zona de sinteză. Metoda conform invenției cuprinde mai multe etape: o primă etapă de alimentare cu precursori, o a doua etapă de procesare a precursorilor pe cale termică, prin dispersia cu ajutorul ultrasunetelor sau cu dozarea precursorilor - micro/nanoparticule solide - prin transport cu gaz neutru și control masic, urmată de o etapă de injectare a precursorilor cu ajutorul unui injector, și cu controlul temperaturii precursorilor injectați, după care, în a patra etapă, se efectuează procesarea în zona activă de reacție, reprezentată geometric de intersecția fluxului de precursori și un gaz de confinare cu fasciculul laser, urmată de o etapă de filtrare și recuperare a produselor sintezei, și eliminare a componentelor gazoase spre sisteme de epurare.

Revendicări: 1
Figuri: 7

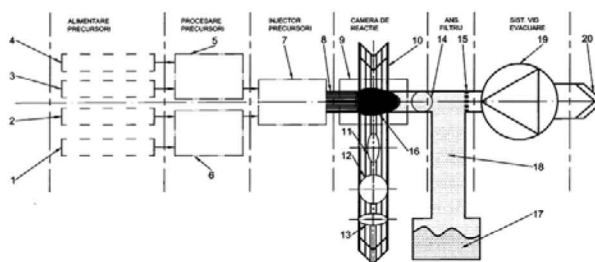
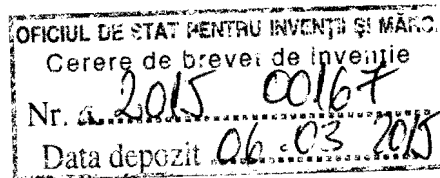


Fig. 1





DESCRIEREA INVENTIEI

TITLUL INVENTIEI

TRANSFER ENERGETIC PRIN PARTICULE SOLIDE IN ZONA DE SINTEZA IN PIROLIZA CU LASER DE NANOPARTICULE

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor si a tehnologiei laser. Nanotehnologia reprezinta domeniul de obtinere, prelucrare si manipulare a nanomaterialelor obtinute pe cale artificiala la scara moleculara. Domeniul nanomaterialelor conventional este definit ca fiind materialele care au cel putin o dimensiune caracteristica in limitele de $1 \div 100$ nm. Caracter definitoriu pentru aceste nanoparticule este originea lor artificiala. Prezenta inventie este o aplicatie in domeniul interactiunii a fasciculului laser cu materia. Transferul energetic dintre fascicul si zona de reactie se realizeaza prin intermediul nano/micro/macroparticulelor atat cu cele rezultate in urma descompunerii termice a substantelor cat si cu cele obtinute prealabil si introduse sub forma de precursori. Metoda este importanta prin utilizarea in acest domeniu a acestui tip de transfer energetic prin care avantajele oferite largesc limitele acestui domeniu. Domeniul fotocatalizei este conex acestui domeniu ca aplicatii.

STADIUL TEHNICII

Stadiul tehnicii este caracterizat prin metodele aplicate in laboratoarele de cercetare si prin cererile / brevete de inventie acordate. Avand in vedere marea varietate de sinteze prin piroliza cu laser putem diferentia pe diferite categorii in functie de natura precursorilor utilizati: lichizi, solizi sau gazosi, caracteristicile generatorului de fascicul si proprietatile fasciculului utilizat in aplicatie.^{1,2,3} Fata de configuratia initiala au aparut diferite variante de procesari cum ar fi cu sau fara preprocesare care implica atat o modificare de faza: solid-vapori, solid-gaz, lichid-vapori, lichid-gaz, etc. cat si modificarea nivelului energetic a precursorului.^{4,5,6,7} Multe mecanisme inca sunt neidentificate, care insa au o importanta deosebita in calea utilizarii industriale a procedului care sa permita realizarea/utilizarea comerciala a NP/NS obtinute.⁸ De la inceputul aparitiei pirolizei laser ca mijloc de realizare

de materiale nanostructurate nu au fost studiate anumite aspecte determinante in zona de sinteza cum ar fi toate caile de transfer a energiei fasciculului care permit controlul parametric a sintezei.^{9, 10} Avand in vedere progresele obtinute in domeniul generarii radiatiei/fasciculului laser si realizarea progreselor in domeniul fenomenului interactiunii fasciculului laser cu materia.^{11, 12, 13, 14} In stadiul actual a tehnicii inca nu sunt rezolvate problemele de aplicare industriala a sintezei de nanopulberi/nanoparticule (NP)/nanostructuri (NS). Scalarea dimensionala a provocat si o crestere a neomogenitatii produselor finale a sintezei. In momentul al stadiului tehnicii a aparut o presiune din partea posibilelor aplicatii in domeniul fotocatalizei, tehnica spatiala si aeriana, nanomedicinei, etc. Stadiul tehnicii este cel mai bine caracterizata in privinta obiectivului prezentei inventii de o metoda de formare de particule prin metoda pirolizei cu laser.¹⁵ Caracteristice pentru stadiul tehnicii sunt si lucrarile si brevetele care prin particularitatile lor sunt definitorii pentru stadiul tehnicii.^{16, 17, 18}

REFERINTE

1. J. S. Haggerty, 'Sinterable Powders from Laser-Driven Reactions', in Laser-induced Chemical Processes, Editor, J.I. Steinfeld, 1981, Plenum Press: New York.
2. S. Chiruvolu, W. Li, M. Ng, K. Du, N. K. Ting, W. E. McGovern, N. Kambe, R. Mosso, K. Drain, 'Laser pyrolysis - a platform technology to produce nanoscale materials for a range of product applications', NSTI-Nanotech 2006, www.nsti.org, ISBN 0-9767985-6-5 Vol. 1, 325-328, 2006
3. Shikwambana Lerato, Govender Malcolm, Mwakikunga Bonex, Sideras-Haddad Elias, Forbes Andrew, 'A Review of the Laser Pyrolysis Technique Used to Synthesize Vanadium and Tungsten Oxide Thin Films', Advanced Materials Research Vol. 227 (2011) pp 80-83, © (2011) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.227.80
4. Simeon Metev, Andreas Stephen, Jörg Schwarz, Carsten Wochnowski, 'Laser-induced chemical micro-treatment and synthesis of materials', RIKEN Review No. 50 (January, 2003): Focused on Laser Precision Microfabrication (LPM 2002)
5. John S. Haggerty, W. Roger Cannon, 'Sinterable powders from laser driven reactions: annual report', : <http://hdl.handle.net/1721.1/35224>
6. John S. Haggerty, W. Roger Cannon, 'Sinterable powders from laser driven reactions: annual report', <http://hdl.handle.net/1721.1/35189>
7. E. Borsella, R. D'Amato, G. Terranova, M. Falconieri, F. Fabbri, 'Synthesis of nanoparticles by laser pyrolysis: from research to applications', Contribution to the "Italy in Japan 2011" initiative Science, Technology and Innovation

8. Pedro Tartaj, Maria del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita Gonzalez-Carreno, and Carlos J Serna, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, <http://magneticliquid.narod.ru/authority/105.htm>
9. Gary W. Rice, Rocco A. Fiato, Stuart L. Soled, 'Promoted iron-carbon-based catalysts produced in the presence laser radiation', US 4,659,681
10. Trung Tri Doan, 'Laser pyrolysis particle forming method and particle forming method', US 6,254,928
11. Dominique Porterat, 'Synthesis of nanoparticles by laserpyrolysis', US 8,097,233
12. Xuegeng Li, David Jurbergs, ' Optimized laser pyrolysis reactor and methods therefor', US 2009/0026421
13. Nathalie Herlin-Boime, Olivier Sublemontier, Frederic Lacour, ' Synthesis of silicon nanocrystals by laser pyrolysis', US 2010/0147675
14. Maskrot, Hicham; Sauder, cedric; Guizard, Benoit, ' Composite-material injection nozzle for producing powders by laser pyrolysis', WO 2013/093385
15. Trung Tri Doan, ' Laser pyrolysis particle forming method and particle forming method', US 6,254,928 B1
16. Chien-Yu "James" Tseng, ' Photothermal Aerosol Synthesis and Characterization of Silicon Nanoparticles',
<http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=>
17. Xiang-Xin Bi, Wen-tse Lee, Peter C. Eklund, M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, M. Shiraishi, 'Laser pyrolysis production of nanoscale carbon black ', 38_2_DENVER_03-93_0444.pdf
18. Hariklia Dris Reitz, Sujeet Kumar, Xiangxin Bi, Nobuyuki Kambe, Ronald J. Mosso, James T. Gardner, 'Multiple reactant nozzles for a flowing reactor', US 7,507,382 B2

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Prezenta inventie rezolva cateva probleme conexe procesului de sinteza in diferite faze ale sale. Metoda piroliza cu laser de NP/NS cu transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza se bazeaza pe fenomenul fizic de transfer energetic la interactiunea radiatiei laser cu materia/substante in stare de agregare solida. In urma unor studii si constatari/rezultate experimentale privind procesul de sinteza, datorita fenomenului de scalare 3D (tridimensionala), a crescut importanta acestui fenomen si in acelasi timp a devenit mai accesibila punerea in evidenta a influentei pe care o are in controlul parametric a sintezei si in transferul energetic.

Inventia rezolva urmatoarele probleme:

- i) Realizarea de instalatii de sinteza cu piroliza laser care au printre precursori materiale/substante solide la scara micro / nanometrica.
- ii) Cea mai importanta caracteristica este versatilitatea: poate executa toata gama de sinteze ca o instalatie clasica dar poate executa procese si sinteze ce instalatiile clasice nu o pot face detaliate in cele ce urmeaza si care confera caracter de inventivitate si nou acestei inventii.
- iii) Utilizarea unei largi game a surselor de radiatii laser, avand in vedere ca nu necesita ca lungimea de unda a radiatiei laser sa fie sincronizata cu precursorii sub aspectul asigurarii cuplarii in vederea absorbtiei de energie. Numai prezinta o importanta determinanta din punctul de vedere a sintezei alegerea sursei de fascicul, laserii pot fi in aceste aplicatii de orice tip pentru aplicatii industriale.
- iv) Asigura utilizarea intregii game de laseri industriali: -cu mediu activ gazos, CO₂; cu mediu activ solid: cu pompaj optic, cu dioda, cu fibra, cu disc. Cu lungime de unda $\lambda = 10,6 - 1,03 \mu\text{m}$
- v) Transport fascicul cu oglinzi/fibre si lentile.
- vi) Se poate cupla o instalatie de sinteza la orice sistem industrial cu laser fiind eliminata utilizarea sensitivantului pentru o anumita lungime de unda a fascicului.
- vii) Controlul parametral zonal a sintezei, datorita aparitiei fenomenului de scalare dimensionala, in principal a temperaturii, si sursa de energie pentru descompunerea si recombinarea substantelor.
- viii) Eficientizarea utilizarii fascicului laser disponibil. Prin utilizarea transferului energetic prin particule solide este posibila utilizarea unor densitati de puteri mici de ordinul 3,3 kW/cm². Pentru exemplificare densitatea de putere a unui fascicul de 0,5 kW / Ø 23 mm este de 0,12 kW/cm² si care la acest nivel energetic poate sa asigure un bun si precis control a temperaturii in zona de sinteza in domeniul de ordinul 10²-10³ C°.
- ix) Posibilitatea de scalare industrială. Prin utilizarea limitelor de transfer energetic eficient este posibila utilizarea unor volume de sinteza marite.
- x) Este eliminata necesitatea de utilizare de substante sensibilizante cum ar fi SF₆, C₂H₄, etc. care poate sa aduca un grad de impurificare a NP/NS tintite.
- xi) Se poate utiliza precursorul solid si ca substanta activa.
- xii) Temperaturile posibile de realizat sunt in domeniul de peste 2000 C°, realizabile la nivele de putere reduse.
- xiii) Folosirea carbonului (C) ca mediu solid de transfer de energie este foarte avantajos intrucat are temperatura de topire foarte inalta si in lipsa oxigenului are o mare stabilitate chimica si din punct de vedere a reactivitatii chimice este o substanta neutra.

- xiv) Exista posibilitatea de utilizare a NP/NS realizate in alte sinteze, dedicata numai pentru utilizarea in procesul de transfer energetic.
- xv) Cresterea in omogenitate si reproductibilitate a sintezei. Este un factor important in valorificarea comerciala a metodei.

EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia se refera la o parte din procesul de sinteza de NP/NS si care este un proces complex care se desfasoara la nivel atomic/molecular rezultand structuri si particule la scara nanometrica ceea ce le confera proprietati deosebite cum ar fi cele fotocatalitice, biochimice, electronice, de rezistenta, etc. Piroлиза cu laser este o procesare artificiala a materiei/substantelor caracterizata prin:

- exploatarea caracterului interdisciplinar a sintezei prin piroliza laser daca s-a avut in vedere aportul chimiei in principal la dezvoltarea acestei sinteze cele expuse poarta oarecum amprenta fizicii in sensul aplicarii progreselor obtinute in domeniul interactiunii intre radiatia laser si materia in special cu materiale in stare de agregare solida;
- prezenta mai multor substante sau de combinatii de substante interactive intre ele sau nu sub forma precursorilor si care sau o parte din ele interactioneaza cu fasciculul laser;
- descompunerea lor termochimica la temperaturi relativ ridicate sau ridicate;
- procesarea are loc in prezenta/absenta a oxigenului;
- existenta fasciculului/radiatiei laser si a componentelor sale care proceseaza si controleaza parametri sale pana la interactiunea cu materia in zona de sinteza si care prin proprietatile sale spatiale - temporale influenteaza in mod decisiv procesul de sinteza;
- sinteza de nanoparticule se desfasoara in mediu de gaz protector, pentru asigurarea unui mediu pur;
- sunt implicate procese interdisciplinare privind natura substantelor procesate sub aspect chimic si fizic, cu modificarea simultana a compozitiei chimice si a proprietatilor fizice in mod ireversibil;
- recombinarea produselor, rezultate din descompunerea materialelor/substantelor livrate de precursori, in conditii de mediu energetic corespunzator;
- transferul energetic intre mediul de sinteza si fasciculul laser; etc.
- din acest proces in final rezulta in urma transformarilor fizico-chimice materie sub forma de NP/NPS;

Procesarea prin sinteza a materialelor / substantelor pana in prezent se considera si se reducea la studiul zonei de intersectie a fasciculului laser cu fluxul precursorilor introduse printr-un injector simplist. In prezent pentru a obtine premisele aplicatiilor industriale a acestei sinteze injectia precursorilor este asigurata cu un dispozitiv complex termostatat conceput pentru substante sub forma de gaze, vapori sau de micro/nanoparticule solide (M/NPS). Preprocesarea precursorilor se face pornind de la

starea de agregare gazoasa, lichida, vapori sau solid cu dispozitive termice, cu ultrasunete (US), etc. urmarind stabilirea unor parametri cu control riguros in interesul reproductibilitatii si a productivitatii sintezei.

Caracteristicile enumerate mai sus au o semnificatie privind prezenta inventie. Transferul energetic intre fasciculul laser si precursori se realizeaza in mod clasic prin absorbtia de unul din precursori in stare de agregare gazoasa sau vapori a energiei fasciculului. Aceasta forma de transfer a fost acceptata ca fiind principala cale de transfer energetic si datorita faptului ca interactiunea radiatia laser-materie inca nu a fost indeajuns studiata si acest transfer era, ca nivel si influenta, redusa datorita scalei dimensionale. In urma scalarii inevitabile cu scopul de obtinere de productivitati economic eficiente era necesara explicarea si dezvoltarea studiului zonei de reactie privitor la transferul energetic si de control parametral a sintezei.

Inventia a fost elaborata pe baza unor rezultate experimentale si este expusa sintetic in Fig. 5-7. Transferul energetic intre M/NPS se produce in doua conditii: - ca urmare a interactiunii cu particulele solide care apar ca urmare a diferitelor procese fizico - chimice ce au loc in zona de sinteza care nu este numai exclusiv zona de intersectie a precursorilor cu fasciculul laser si - introducerea in precursorii injectati de M/NPS special destinati sau nu ca mediu de transfer de energie.

Datorita metodei de transfer energetic cu mediu de transfer solid, vezi Tab. 2 Transfer de energie prin particule solide, M/NPS, domeniul de alegere a sursei de radiatie laser devine o problema economica si nu tehnica putand fi utilizata toata gama de surse de radiatie laser industriale indiferent de mediul activ, lungime de unda, modul de transfer si prelucrare a fascicolului: - cu CO₂, mediu activ gazos, - cu mediu activ solid: cu pompaj optic, cu dioda, cu fibra, cu disc; cu lungime de unda $\lambda = 10,6 - \sim 1,03 \mu\text{m}$; cu transport fascicul cu oglinzi/fibre si lentile. In Tab. 1 Tipuri de lasere cu aplicatie in piroliza laser cu transfer energetic prin solid sunt mentionate caracteristicile laserilor care se preteaza la o asemenea procesare.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Metoda prezinta avantaje multiple cum ar fi:

- In domeniul procesului de sinteza prin piroliza laser, din punct de vedere chimic, prin eliminarea substantelor precursorare cu rol de sensitivant, care pe langa rolul lor functional principal de absorbtie de energie din fascicul au si un rol poate mai daunator prin introducerea inerenta de substante nedorite in produsele finale a sintezei cum ar fi F, C, etc. In Tab. 2 Transfer de energie prin particule solide, M/NPS sunt prezentate sumar

relatiile intre tipul generatorului de radiatie laser, sensitivant precursori, procesare precursori si transferul de energie prin particule solide, M/NPS.

- Realizarea de instalatii de sinteza cu piroliza laser care au printre precursori materiale/substante solide la scara micro / nanometrica.
- Lungimea de unda a radiatiei laser nu are un rol determinant. Datorita dezvoltarii in domeniul generatoarelor de radiatie laser au aparut noi tipuri de generatoare laser care insa in lipsa de mediu absorbant a energiei nu puteau sa fie folosite, lungimea de unda prin care substantele procesate erau transparente la radiatii neexistand schimb energetic intre radiatia laser si precursori.
- Avantajul de cuplare prin fibra optica la orice sistem de generator de fascicul modern, existent in multe din companiile cu preocupare in domeniul tehnologiei cu laser. Reprezinta un avantaj important din punct de vedere economico-financiar.
- Transport de prelucrare si procesare fascicul cu oglinzi/fibre si lentile.
- Poate cel mai important insa este utilizarea eficienta a fasciculului: transferul energetic prin M/NPS este caracterizat printr-o viteza foarte mare cu gradient de incalzire inalt, important in cazul utilizarii de precursori sub forma de vapori, reducand timpul de stagnare la nivelul temperaturii de fierbere a substantei.
- Scalare dimensionala prezinta o provocare privind controlul parametral zonal a sintezei, datorita aparitiei acestui fenomen de scalare dimensionala, indusa de aplicatiile industriale tintand productivitate si randament economico-financiar, in principal a temperaturii are o importanta foarte mare intrucat asigura armonizarea intre nivelul energetic disponibil/posibil si cea necesara pentru descompunerea si recombinarea substantelor.
- Se poate utiliza precursorul solid bine ales si ca substanta activa cu posibilitatea de a reactiona cu precursorii injectati.
- Temperaturile in sinteza posibil de atins depasesc 2000 C⁰, realizabile in conditii de randament energetic foarte avantajoase.
- In final sinteza de piroliza cu laser este furnizor de materie prima chiar pentru acest procedeu modern de obtinere de M/NPS.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1. Schema de principiu a unei instalatii de piroliza cu laser pentru sinteza de NP prin metoda de transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza.

Metoda este prezentata in ordinea desfasurarii a diferitelor faze a sintezei de piroliza cu laser cu transfer energetic prin M/NPS. Sinteza este fragmentata pe compartimente sectiuni oarecum diferite intre ele evidentiate in felul acesta pentru o mai buna intelegere a subiectului inventiei:

- a. Alimentare precursori, pozitiile 1-4 reprezinta cele patru categorii de precursori posibile de procesat impreuna sau separat gazoase, vapori prin barbotare, lichide si solide.
- b. Procesare precursorilor este efectuata in compartimentele 5, 6:
 - pe cale termica: cum ar fi preincalzirea gazelor, obtinerea fazei de vapori prin vaporizarea la temperaturi sub temperatura de fierbere si aducerea in stare gazoasa prin temperaturi peste temperatura de fierbere,
 - cu dispersie US
 - dozarea precursorilor M/NPS prin transport cu gaz neutru si control masic,
- c. Injectarea precursorilor sub controlul temperaturii a precursorilor injectati de catre injectorul 7.
- d. Camera de reactie 9 este, poate elementul principal a instalatiei de sinteza. poz. 8 reprezinta geometric fluxul de precursori si gazul de confinare, care poate sa aiba geometria si pozitionarea fata de fasciculul laser poz. 10, cum este reprezentata in poz. 11-13 de sectiune circulara, alungita axial si transversal pe axa fasciculului. La intersectia precursorilor cu fasciculul este delimitata zona activa de reactie poz. 16.
- e. Ansamblul filtru este compartimentul de recuperare a produselor sintezei, prin colectorul de sectiune circulara poz. 14 si filtrul poz. 15 pulberea de NPS poz. 17, 18 sunt retinute si recuperate.
- f. Sistemul de vidare poz. 19 vehiculeaza componentele gazoase spre sistemele de epurare.

Fig. 2. Studiu comparativ a diagramelor termice a trei metode de sinteza.

Prin cele trei variante de sinteze a, b si c sunt evidentiata diferentele fenomenului complex care are loc in zona de sinteza determinat spatial in planul reprezentat de injector-colector, care sunt coaxiale, si axa optica a fasciculului laser.

In diagrama (a) este reprezentata variatia temperaturii gazelor dintre injector si colector, d_{mm} , fara preincalzirea gazelor, unde se observa cele doua curbe a temperaturii care se datoreaza in parte si geometriei fasciculului si a injectorului, vezi Fig. 1 poz. 8 si respectiv 11-13.

In diagrama (b) se observa in comparatia cu diagrama (a) efectul vaporilor care datorita vaporizarii in totalitate introduc un platou care depinde de mai multi factori cum ar fi valoarea temperaturii de fierbere, masa vaporilor, cantitatea sensibilizatorului, nivelul radiatiei laser-densitatea de putere, etc. Dupa care incalzirea are gradient de crestere similar cu situatia in (a).

In diagrama (c) este cazul sintezei intre precursori gazoși cu formare sau injectare de M/NPS. Se au in vedere numai precursori gazoși deoarece deoarece se presupune procesarea prealabila in Fig. 1 compartimentul de procesare a precursorilor este efectuata in compartimentul 5 pe cale termica prin preincalzirea gazelor cu obtinerea fazei de gaz

prin vaporizarea la temperaturi peste temperatura de fierbere, aducand precursorul lichid sau sub forma de vapori in stare gazoasa. Se observa gradienti mari de temperatura si nivel de temperatura superioara cu castig in omogenitatea si reproductibilitatea sintezei.

Fig. 3 Reprezentarea simbolica a metodei de producere prin transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza in piroliza cu laser de nanoparticule.

Fig. 4 Schema de utilizare industrială integrată. Metoda poate fi aplicat într-un sistem integrat ca de exemplu in Fig. 4, in cazul acoperirilor cu laser cu materiale compozite.

Fig. 5 Transfer energetic radiatie laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) - mediu de sinteza prin sensitivant/gaz-si nanoparticule solide-NPS. Schematic este reprezentat sinteza de piroliza laser cu precursorii in stare de agregare gazoasa. Sintetic sunt prezentate patru diagrame corelate spatial si temporal:

- Cea a temperaturii mediului (e), functie de inaltimea intre injector si colector H_{IC} , cu precizarea ca aceasta schita nu este scalata; cele trei temperaturi specifice care sunt caracteristice acestui caz sunt temperatura mediului ambiant (t_0), cea de descompunere pentru una din gaze (t_1) si temperatura maxima (t_2) a zonei de sinteza care este masurabila.

- Diagrama procesarii precursorilor (d) unde: (b), (c) reprezinta dimensionalitatea canalelor de alimentare a injectorului cea de confinare si cea a precursorilor, fluxul gazelor este prezentat de poz. 4, 5. Zona de sinteza (a), care nu este intersectia geometrica a gazelor cu radiatia laser, datorita destinderii gazelor la parasirea injectorului si expandarii lor datorita incalzirii in timpul procesarii. Poz. 6 reprezinta suprafata izotermica cu temperatura maxima de descompunere si transformarea de stare a precursorilor activi din gaz in particule solide. Poz. 9 reprezinta zona de incalzire a particulelor solide, concomitent cu combinarea lor chimica in raport stoichiometric, substantele sub forma de NP/NS si gaze reziduale trec prin zona calda poz. 7 si parasesc zona de sinteza, racite si de debitele de Ar_w care sunt ca valoare apreciabile. **In zona poz. 9 nu exista sensitivant dupa descompunere.** Zonele precizate sunt diferite de la caz la caz, mai mari sau mai mici functie de multi parametri. Poz. 8 reprezinta zona de evacuare a NP/NS si a gazelor reziduale.

- Diagrama (f) reprezinta transformarii starilor de agregare a materialelor procesate unde: poz. 15 reprezinta zona de stare de agregare gazoasa si poz. 10 starea de agregare solida a substantelor active, raportate spatial la celelalte doua diagrame (d) si respectiv (e).

- Poz. 11 reprezinta fasciculul laser procesat in forma poz. 14 rotunda si ovala si poz. 13 patrat/dreptunghi. Poz. 12 materializeaza axa optica a fasciculului.

Pozitionarea spatiala a injectorului (g) si a colectorului este (i) este determinata de distanta (h).

Fig. 6 Transfer energetic radiatie laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) - mediu de sinteza prin sensitivant/gaz-si nanoparticule solide-NPS. Schematic este reprezentat sinteza de piroliza laser cu precursorii in stare de agregare gazoasa/vapori, caracteristice pentru metodele prin barbotare, dispersie/vaporizare cu US si prin vaporizare termica. Diferentele sunt marcate pe figura si constau in: - Datorita transformarii vaporilor in gaze apare un platou in diagrama (e) de marime (a') mai mare sau mai mica corespunzator temperaturii de fierbere (tf), care mareste distanta pana la realizarea temperaturii de descompunere si tine procesele sintezei stopate. In acest caz apare o zona poz.16 unde starea de agregare a substantelor este gazos si in poz. 15 gaz/vapori.

Fig. 7 Transfer energetic radiatie laser ($\lambda = 1 - 10,6 \mu\text{m}$) - mediu de sinteza prin nanoparticule solide-NPS. Schematic este reprezentat sinteza de piroliza laser cu precursorii in stare de agregare gazoasa/M/NPS. Este caracterizat prin schimbarile evidentiate:

-In acest caz transferul de energie este aproape instantaneu si la valori mici/foarte mici de densitati de putere. Temperatura de descompunere este la limita contactului precursorilor cu radiatia laser vezi (e) si (d). In diagrama (f) este reflectat acest fenomen unde avem doua zone de stari de agregare: poz. 15 gaz/M/NPS si poz. 10 de NPS si gaze de transport/reziduale.

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

Realizarea unei instalatii de piroliza cu laser de nanoparticule cu folosirea metodei de transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza se poate realiza respectand schema de principiu a unei instalatii de piroliza cu laser pentru sinteza de NP prin metoda de transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza reprezentata in Fig. 1 schematic. Cele patru sisteme de alimentare cu precursori poz. 1-4 sunt prezente pentru a asigura versatilitatea instalatiei functie de precursorii sintezelor planificate. Sistemele de alimentare preconizate asigura un control masic a precursorilor. Unitatea de procesare precursori cu doua sisteme poz. 5, 6 cu procesarea termica si dozator prin intermediul unui gaz purtator de M/NPS. Procesarea termica aduce precursorii lichizi sau in stare de vapori obtinut prin metoda de barbotare sau prin metoda de dispersare US, in stare de agregare gazoasa in care pot fi procesati precursorii prin metoda transferului energetic prin particule solide in zona de sinteza. Injectorul poz. 8 cu diferite geometrii poz.11-13 adaptate ficarui

caz in parte de sinteza este unul cu izolatie termica, prin reducerea transferului de caldura prin conductie (vid). Fasciculul laser poz. 10 este generat prin sisteme fata de care nu exista conditii privind lungimea de unda a fascicolului si implicit fata de metodele de generare a fascicolului. Transferul si prelucrarea fascicolului se poate asigura cu oglinzi, fibre si lentile. In camera de reactie poz. 9 de constructie consacrata are loc sinteza in zona de reactie poz. 16 la intersectia fascicolului cu fluxul de precursori. Traseul in continuare este consacrata si este compusa din sistem de vidare, filtru si recuperarea NP. Realizarea este mult usurata prin adaptabilitatea la un sistem de generare de fascicul industrial cu mediu activ gazos sau solid. In principiu se poate cupla la un sistem computerizat cu utilizatori multipli.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Aplicatia industrială este înlesnita prin creșterea productivității prin aplicarea de metode de procesare a precursorilor având în vedere câteva criterii inerente unei utilizări industriale:

- primul criteriu este privitor la productivitate, din punct de vedere economico financiar trebuie sa fie atractiva,
- reproductibilitatea trebuie sa fie la un nivel care sa asigure produsului final o stabilitate calitativa,
- exigente investitionale: investitie redusa si justificata economi.

Aplicatiile cele mai atractive ale NP/NS sunt domeniile de acoperiri fotocatalitice, acoperiri anticorozive si de rezistenta mecanica, acoperiri electrocatalitice, acoperiri prin depunere cu radiatie laser de straturi compozite cu continut de NP/NS, vezi Fig.4. Se poate aplica industrial in complexe de procesare cu fascicul laser, caz in care, o investitie foarte importanta poate fi ocolit prin cuplarea optica la generatoare de radiatie existente.

REVENDICARILE

Este revendicata metoda de piroliza cu laser de nanoparticule cu transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza caracterizata prin aceea ca transferul energetic in piroliza laser intre radiatia laser si precursori in zona activa are loc prin materiale/substante solide la scara micro / nanometrica injectati ca precursor cu rol de transfer energetic sau ca rezultat a descompunerii chimice a precursorilor, este compusa din urmatoarele etape de procesare:

- alimentare precursori, pentru patru categorii de precursori posibile de procesat impreuna sau separat gazoase, vapori prin barbotare, lichide si solide,
- procesare precursorilor: -pe cale termica, cu preincalzirea gazelor, obtinerea fazei de vapori prin vaporizarea la temperaturi sub temperatura de fierbere si aducerea in stare gazoasa prin temperaturi peste temperatura de fierbere, -cu dispersie US, -cu dozarea precursorilor M/NPS prin transport cu gaz neutru si control masic,
- injectarea precursorilor cu controlul temperaturii precursorilor injectati de catre un injector,
- procesarea in zona activa de reactie reprezentat geometric de intersectia fluxului de precursori si gazul de confinare, care au geometria si pozitionarea fata de fasciculul laser sub forme diferite, sectiune circulara, alungita axial si transversal pe axa radiatiei laser, cu fasciculul,
- filtrare si recuperare a produselor sintezei, prin colectorul de sectiune circulara si filtrul pulberea de NPS sunt retinute si recuperata,
- eliminarea prin sistemul de vidare, a componentelor gazoase spre sistemele de epurare, metoda de utilizare a surselor de radiatii laser cu mediul activ solid cu dioda, cu disc, cu fibra cu pompaj optic sau cu dioda.

DESENELE XPLICATIVE

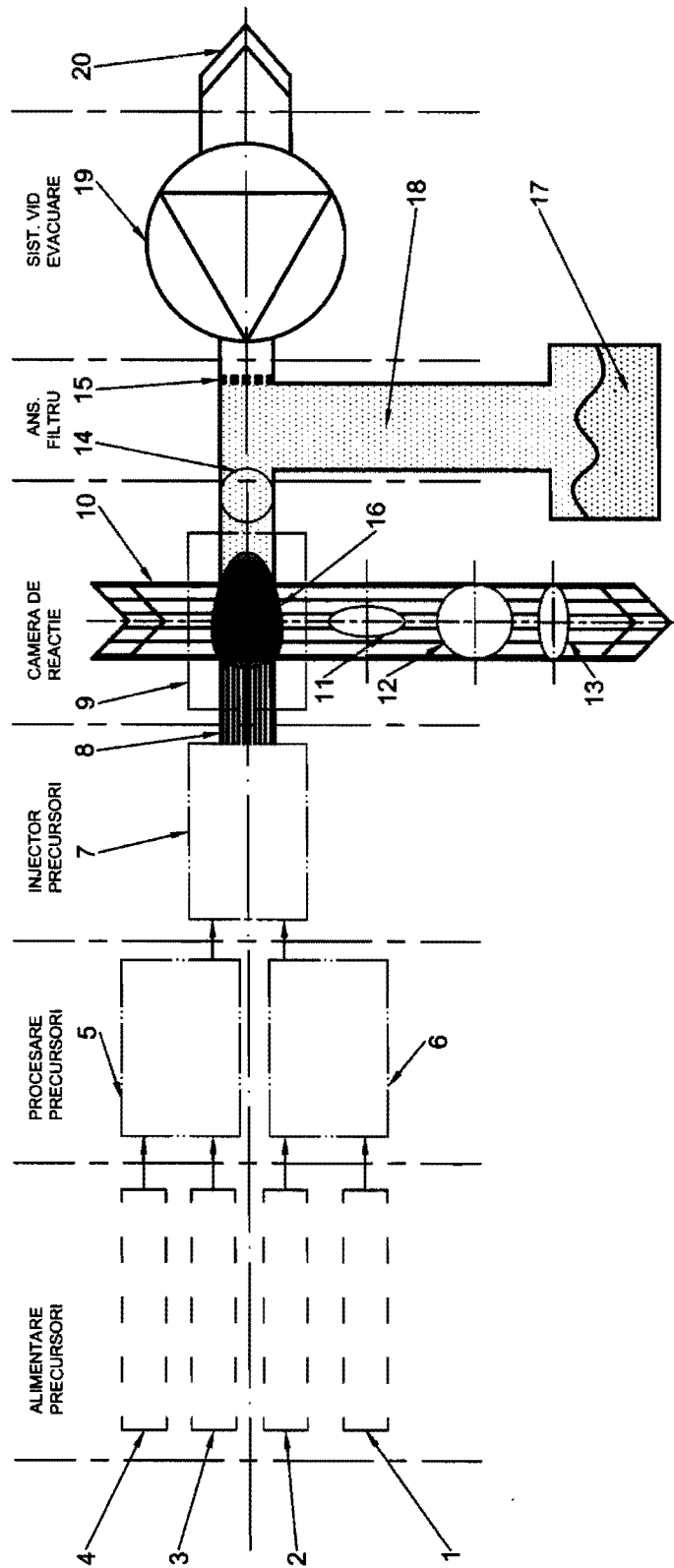


FIG. 1

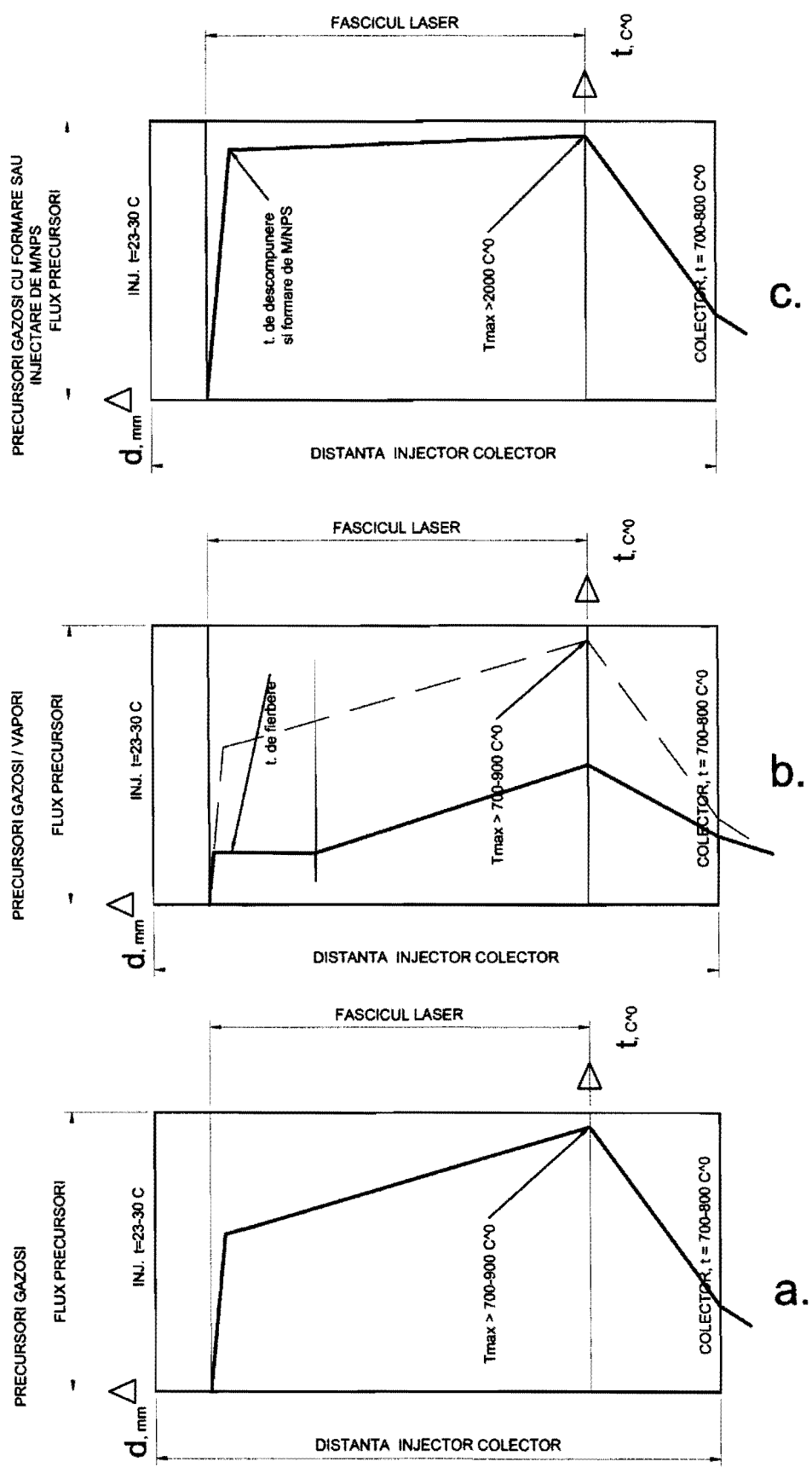


FIG. 2

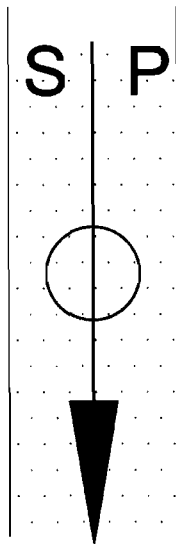


FIG. 3

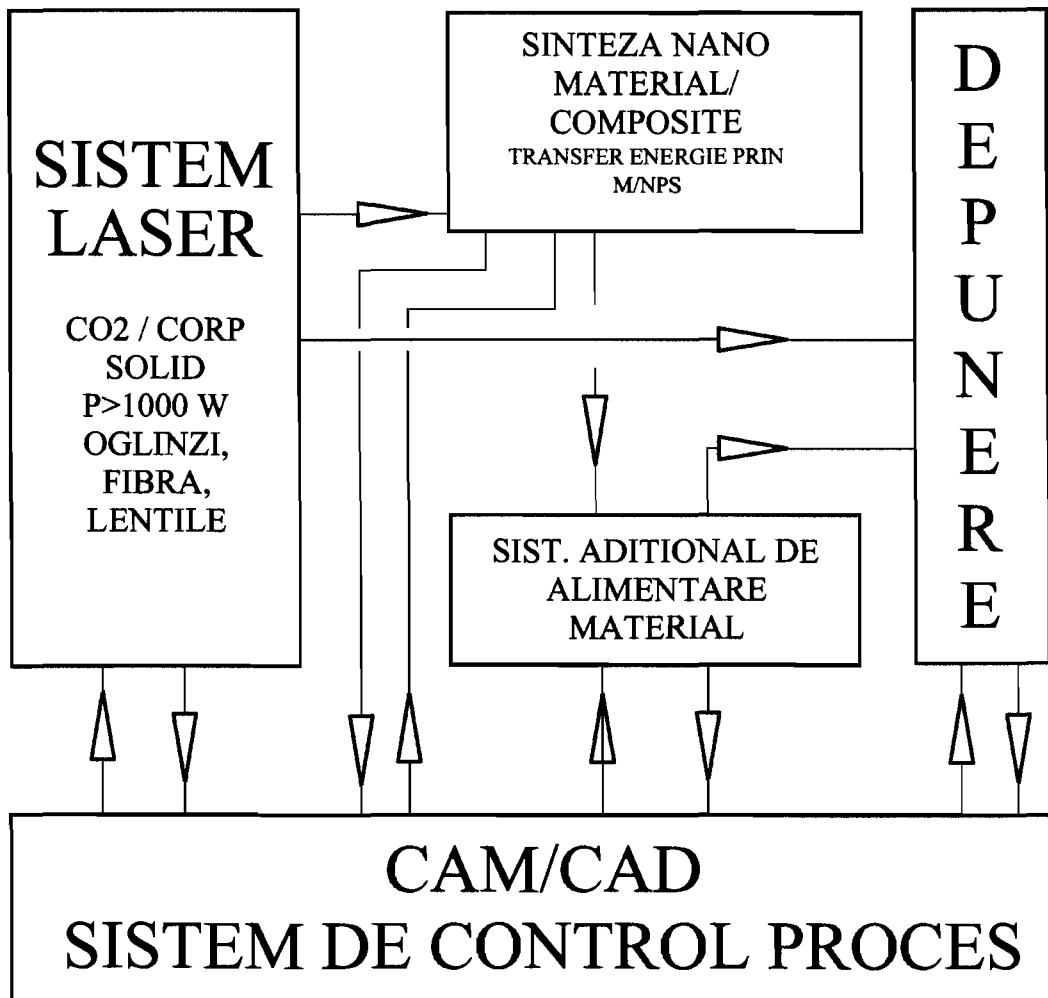


FIG. 4

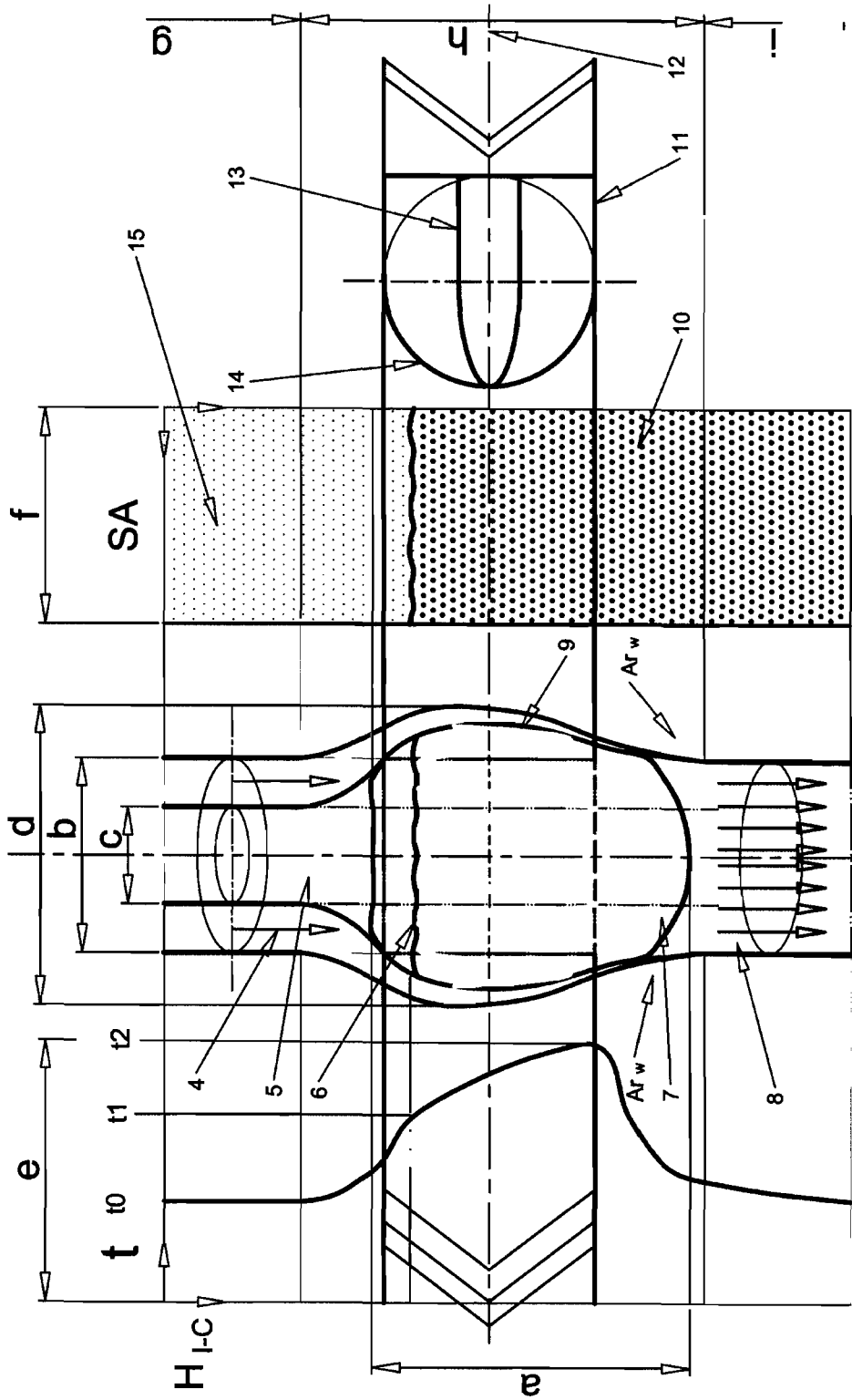


FIG. 5

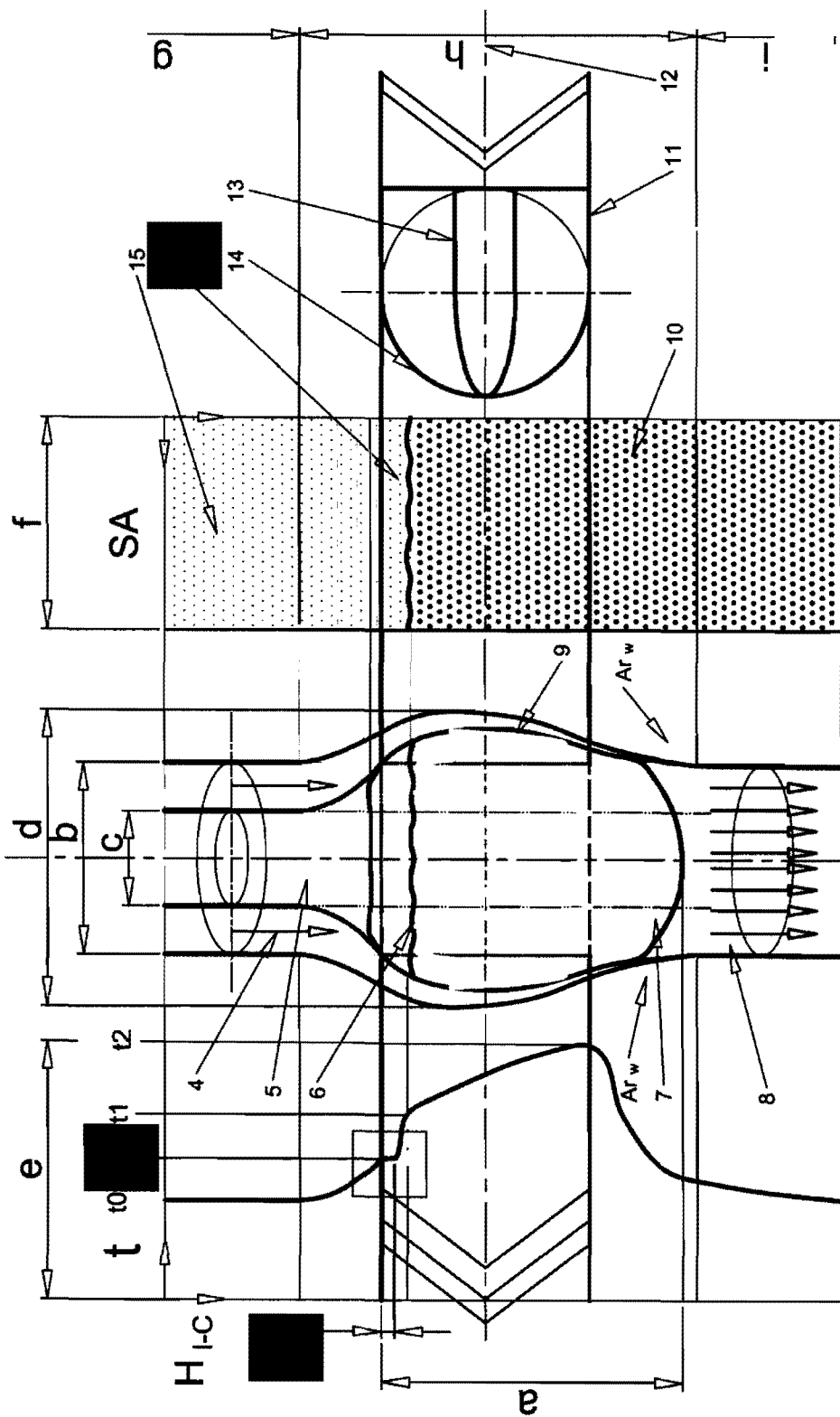


FIG. 6

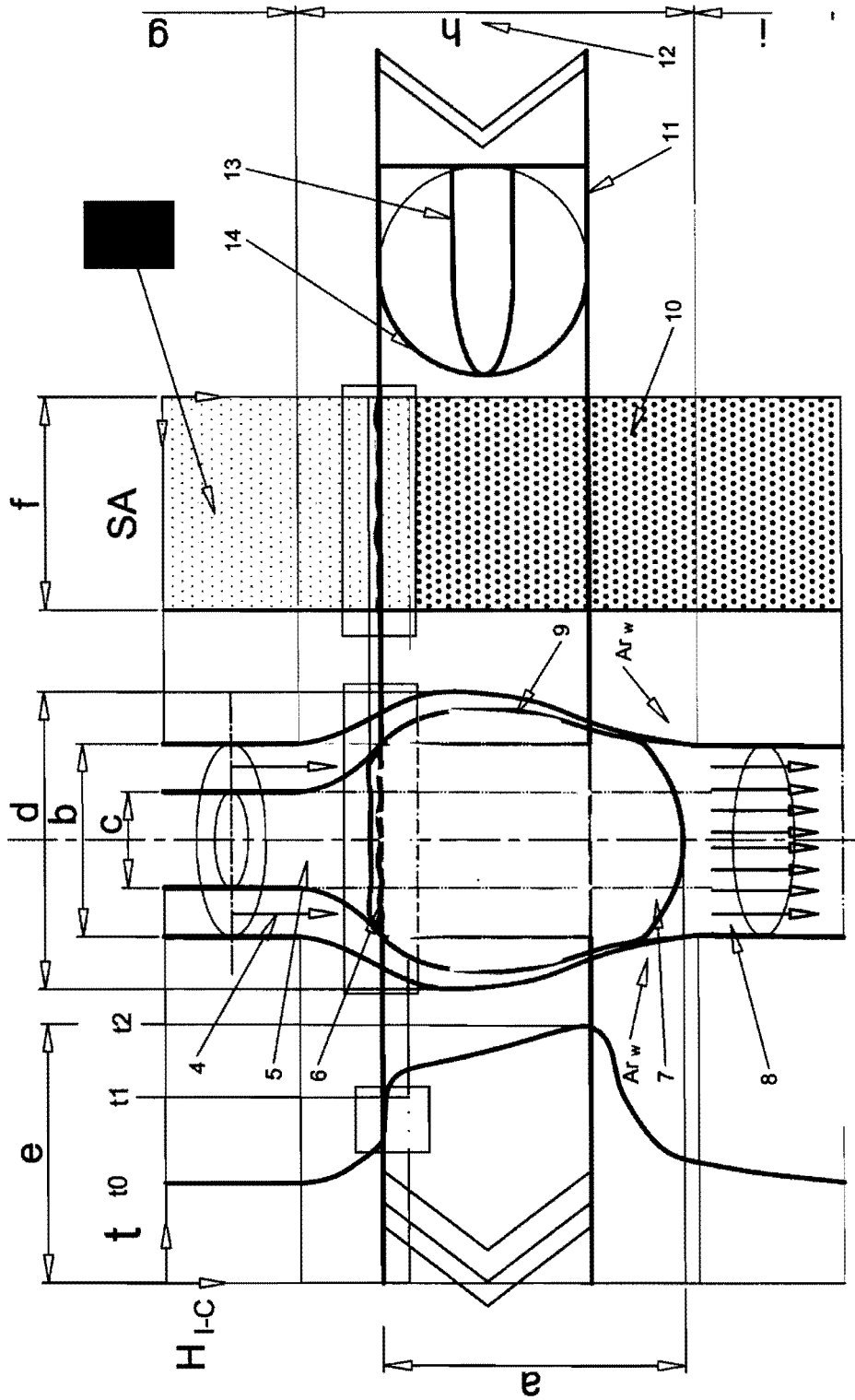


FIG. 7

Tab. 1 Tipuri de lasere cu aplicatie in piroliza laser cu transfer energetic prin solid

TIPURI DE LASERE CU APLICATIE IN PIROLIZA LASER CU TRANSFER ENERGETIC PRIN SOLID					
TIP LASER	CO2	Nd:YAG cu pompaj optic	Nd:YAG cu dioda	Yb:cu fibra (multi-mod)	Yb:YAG cu disc
MEDIU ACTIV	Gas	Bara de cristal	Bara de cristal	Cu fibra dopata	Cu disc
LUNGIME DE UNDA, λ, μm	10,6	1,06	1,06	1,07	1,03
TRANSPORT FASCICUL*	O/L	F/L	F/L	F/L	F/L
DIAM FIBRA, μm	-	600	400	100-200	150-200
PUTERE FASCICUL, kW	< 15kW	< 4kW	< 6kW	< 30kW	< 16kW
CAL. FASCICUL, mm.mrad	3,7	25	12	12	7
ORE FUNCT-FI, 10³h	2	0,8-1	2-5	100	2-5
RANDAMENT, %	5-8	3-5	10-20	20-30	10-20
COST ESTIMAT 10³ ROL/kW,	234			546	

* - O - Oglinda
- L - Lentila
- F - Fibra

Tab. 2 Transfer de energie prin particule solide, M/NPS

	TRANSFER DE ENERGIE PRIN PARTICULE SOLIDE, M/NPS	
	CU GENERARE IN SINTEZA	CU INJECTARE IN SINTEZA
TIP GENERATOR RADIATIE LASER	C02, $\lambda = 10,6$ μm	Nd:YAG cu pompaj optic, Diode Nd:YAG, Yb:fibre (multi-mode), DISC Yb:YAG
PRECUSORI	GAZ / VAPORI SiH4, ETC.	GAZ / VAPORI / M/NPS TiCl4, TTIP, TEOS, Fe(CO)5
SENSITIVANT PRECUSORI	C2H4, SF6, ETC.	C2 H4, C2H2
PROCESARE PRECUSORI	TERMIC	TERMIC, ALIM. M/NPS