



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00205

(22) Data de depozit: 23/03/2015

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

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

(72) Inventatori:  
• BĂDOI ANCA DANIELA, STR.NOVACI  
NR.4, BL.S9, SC.2, AP.54, ET.4, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• 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

(54) SINTEZĂ DE NANOTUBURI ȘI/SAU  
NANOPARTICULE/NANOSTRUCTURI ÎN FLUX DIRECT  
PRIN PIROLIZA LASER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză de nanotuburi și/sau nanoparticule/nanostructuri în flux direct, prin piroliză laser. Metoda conform invenției constă din emiterea unui fascicul laser care este apoi transportat prin fibră optică (FO), către un colimator (1), unde este expandat printr-o lentilă de colimare (LC), și de aici accede, printr-o fereastră optică (FP) transparentă, la lungimea de undă a fasciculului, într-un cap de injectare (3) și apoi într-o cameră de reacție (7), unde sunt injectați și niște precursori, în camera de reacție (7) având loc sinteza de nanotuburi (NT) sau de nanoparticule/nanostructuri (NP/NS), iar prin niște ansambluri separate, sunt injectate gaze de răcire (GR) și gaze de protecție (GP) împotriva depunerilor, gazele reziduale (GR) fiind captate cu ajutorul unor captatoare (9) din grafit, iar produsele de sinteză fiind colectate și separate cu ajutorul unui filtru electrostatic.

Revendicări: 1  
Figuri: 3

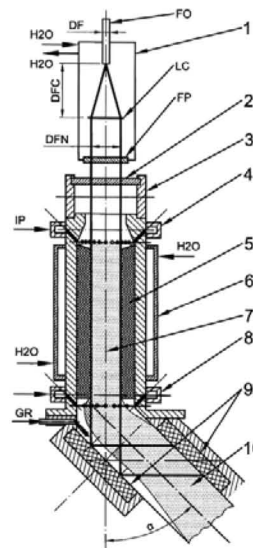
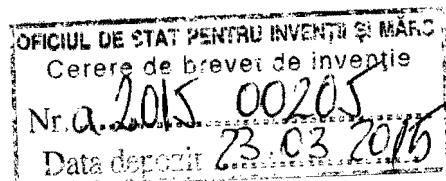


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## DESCRIEREA INVENTIEI

### TITLUL INVENTIEI

#### SINTEZA DE NANOTUBURI SI/SAU NANOPARTICULE/NANOSTRUCTURI IN FLUX DIRECT PRIN PIROLIZA LASER

### DOMENIUL TEHNIC

Inventia are un caracter profund interdisciplinar prin domeniile care sunt concurente la elaborarea sa. Cuvintele cheie care o definesc sunt: nanotuburi, laser, sinteza prin piroliza laser, ablatie laser, interactiune radiatie laser-materie, etc. Domeniile care reusesc sa defineasca sunt nanotehnologia si tehnologia laser impreuna cu aplicatiile implicate. Tintite de inventie insa sunt obtinerea de nanotuburi si nanomateriale fotocatalitice.

### STADIUL TEHNICII

Nanotuburile de carbon (NTC) sunt forme alotropice ale carbonului, cu o nanostructura cilindrica, pot fi cu o singura perete sau cu pereti multipli, toroidale, combinatie cu fullerena, etc. Dimensiunile caracteristice sunt diametrul (d) si lungimea (l). Raportul specific l/d a NTC poate sa aiba ordinea de marime de  $10^8$ . Proprietatile deosebite semnificative a NTC: rezistență mecanica, duritate, electrice: comportament de conductor sau semiconductor, etc.; cinetice: de ex. culisare/rotatie fara frecare intre ele in cazul cu pereti multipli; optice; termice: stabilitate in vid/aer 2800 / 750 °C; defectele si efectul lor asupra proprietatilor; bio-toxicitatea, etc. Metode de obtinere a NTC: descarcare in arc electric, ablatie cu laser, cu flacara de plasma, precum și depunere chimică cu vapori (CVD) cu diferite variante, etc.<sup>1,2</sup> Domeniile de aplicatii sunt in curs de cercetare printre care amintim cele care fac uz de proprietatile enumerate: in domeniul structural, biomedical, circuite/cabluri electrice, nanomecanisme, baterii, materiale de acoperire, textile, optica, acustica, decontaminarea apei, etc.<sup>3</sup> Descoperirea NTC este discutabila, vizualizarea a devenit posibila dupa aparitia microscopului electronic prin transmisie (TEM) si in anii '90 s-a impus ca subiect tehnico-stiintific.<sup>4</sup> Din punct de vedere practic si determinante pentru definirea stadiului tehnicii au importanta metodele de obtinere prin:

- i. ablatie cu laser. Instalatiile de ablatie cu laser sunt caracterizate printr-un tub de reactie prin care circula un flux de gaz neutru, tinta din carbon cu continut de catalizator, un fascicul laser, o sursa de caldura pentru mediul de crestere a NTC si sistemul de colectare.<sup>5</sup> Utilizeaza o radiatie laser intensa la vaporizarea unei tinte de carbon care contine, o mica cantitate de metale, cum ar fi nichelul, fierul, yttrium, sulf, nichel, molibden, cobalt, pentru catalizare si este amplasat in cuptorul tubular.<sup>6</sup> Temperatura in tubul reactor, din quartz este de 900-1200 °C, la o presiune de cca. 500 Torr si debit de Ar de 1000 SCCM.<sup>7, 8</sup> Un exemplu pentru ordinea de marime a radiatiei laser si a modului de procesare este distanta focala de 2000 mm / diametru de 6-7 mm / 750 mm.<sup>9</sup> Calitatea este mare dar este o metoda putin productiva.
- ii. descarcare in arc electric. Este caracterizat prin calitate inalta, cu puritate scazuta si productivitate mica.<sup>10</sup>
- iii. depunerea chimica cu vapori (CVD). Instalatiile cu depunerea chimica cu vapori (CVD) sunt caracterizate printr-un amestec de gaz/vapori de transport compus din sursa de hidrocarbura si gaz inert, controlate printr-un amestecator si sistem de debitmetre, sistem de control a presiunii, tub de reactie, sursa de energie termica sau plasma, sistem de control a temperaturii, catalizator si sistem de recuperare si de vehiculare a gazului de transport. Exista mai multe variante.<sup>11-20</sup>
- iv. metoda derivata este sinteza pirolitica prin injectie directa (DIPS- Direct Injection Pyrolytic Synthesis).<sup>21</sup> Camera de reactie este un tub de 50 mm in pozitie verticala, lung de 600 mm si este incalzit la 1200 °C. Este o metoda productiva si de buna calitate.<sup>22</sup>
- v. metoda derivata este prin descompunerea termica a precursorilor.<sup>23-24</sup>
- vi. metoda pentru marirea productivitatii prin utilizarea precursorilor lichizi.<sup>25</sup>

## REFERINTE

1. Polina Shifrina, 'Synthesis of Carbon Nanotubes', 2011, <https://www.google.com/search?num=100&site=&source=hp&q=Synthesis+of+Carbon+Nanotubes>
2. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, 'Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes by Laser Evaporation', <http://www.ifw-dresden.de/institutes/institute-for-complex-materials/>
3. Paul J. Glatkowski, David H. Landis JR., Joseph W. Piche, 'Sensor device utilizing carbon nanotubes', US 0000830, 2005
4. Carbon nanotube, [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube)
5. C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley, 'Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process', Appl. Phys. A 72, 573-580 (2001) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003390100761

6. Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, François Tenegal, Benoît Guizard, Hicham Maskrot, Olivier Le Bihan, Emeric Fréjafon, 'On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)', *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 2008, 63 (10), pp.1183-1190. <10.1016/j.sab.2008.09.005>. <ineris-00961925
7. B. Zhao, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, H. Hu, D. Styers-Barnett, I. Ivanov, P. Britt and C. M. Rouleau, 'Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes and the Production of SWNT Thin films and SWNT/Elastin composites', Carbon International Conference 2007 Bin Zhao Oral Presentation
8. Ajay Pandey, 'Carbon Nanotube', 2013, <http://www.slideshare.net/adish88/carbon-nanotube-36403106>
9. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, 'Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization', *Chemical Physics Letters* 243 (1995) 49-54
10. Donald S. Bethune; Robert B. Beyers; Ching-Hwa Kiang, 'Carbon fibers and method for their production', US5,424,054, 1995
11. 'Carbone - Fullerènes - Nanotubes-Nanotubes de carbone', <http://users.skynet.be/bister/Nanotubes/Nanotubes.htm#Synthese>
12. Synthesis of Carbon Nanotubes - Nanoscience & Nanotechnology, <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt>
13. Xinjie Zhang, Jun Ma, Howard Tennent, Robert Hoch, 'Method for preparing single walled carbon nanotubes', US 7,862,795, 2011
14. Avetik Harutyunyan, 'Synthesis of small diameter single-walled carbon nanotubes', US 7,901,654, 2011
15. AZoNano.com, <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1383>
16. Smiljanic Olivier, Stansfield Barry L., 'Method and apparatus for producing single-wall carbon nanotubes', US 0211030, 2003
17. Avetik Harutyunyan, Elena Mora, Toshio Tokune, 'Methods for growing long carbon single-walled nanotubes', US 0228289, 2006
18. Avetik Harutyunyan, Elena Mora Fernandez, Toshio Tokune, John Pigos, 'Methods for synthesis of high quality carbon single-walled nanotubes', US 0116629, 2007
19. Smiljanic Olivier, Stansfield Barry L., 'Method and apparatus for producing single-wall carbon nanotubes', US 0226536, 2008
20. Výrobné procesy uhlíkových nanotrubic | NanoWorld, <http://www.nano-world.sk/vyrobne-procesy-uhlikovych-nanotrubic/>
21. Overview of the SWCNT synthesis, <https://staff.aist.go.jp/takeshi-saito/research.html>
22. Dean M. Holunga, William E. McGovern, Robert B. Lynch, ' Laser pyrolysis with in-flight particle manipulation for powder engineering', US 0020411, 2009

23. Young-Nam Kim, 'Preparation of carbon nanotubes', US 0161782, 2003
24. Avetik Harutyunyan, 'Methods for production of carbon nanostructures', US 7,981,396, 2011
25. Beyong-Hwan Ryu, Ki-Jeong Kong, Hyun-Ju Chang, Young-Min Choi, Jae-do Lee, Ha-Kyun Jung, Cha ng-Gyoun, Kim Han-Sung Park, 'Method of preparing carbon nanotube from liquid phased-carbon source', US 0160522, 2007

## PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Inventia rezolva urmatoarele probleme tehnice:

- Posibilitatea utilizarii unor tipuri de lasere cu  $\lambda = 1-10,6 \mu\text{m}$ , dezvoltate in ultima perioada, care din punct de vedere economic sunt motivate, cum ar fi laserele: a) cu mediu activ solid cu fibra, cu disc; b) cu semiconductori, diode. In Tab. 1 sunt prezentate comparativ diferite tipuri de lasere. Rezolva cuplajul energetic intre radiatia laser si precursori prin particule solide.
- Transportul si prelucrarea radiatiei laser devine flexibila prin transportul cu fibra optica si eliminand calea cu oglinzi reflective exclusiv.
- realizarea cu sisteme industriale de sectiuni de fascicul diferite si implicit sectunea camerei de reactie, circulara, liniara, dreptunghiulara, patrata, cu dimensiuni de ordinul dia. 80 mm cu sectiunea de  $50 \text{ cm}^2$ , pana la  $64 \text{ cm}^2$ .
- Utilizarea de precursori solizi cu mare eficienta de transfer energetic radiatie laser -material solid din prima treapta de sinteza, in cazul instalatiilor cu mai multe trepte de procesare, vezi mai sus stadiul tehnicii.
- Sinteza de nanotuburi in flux direct, prin aceasta metoda noua, care difera de cele consacrate si prezentate in stadiul tehnicii, deschide calea pentru aplicatii intr-adevar industriale.
- Utilizarea combinatiilor de precursori este posibila si se are in vedere combinatia de donori de carboni gazosi si lichizi.
- Alimentarea precursorilor solizi se poate face prin mediu de transport lichid sau gazos.
- Precursorul solid poate fi de dimensiuni micro sau nanometrica, nanoparticule sintetizate in prealabil.
- Se poate exclude orice surse de energie aditionale inafara de cea a radiatiei laser.
- Metoda inventata de sinteza de nanotuburi (NT) in flux direct prin piroliza laser elimina dezavantajele metodelor: ablatie cu laser, descarcare in arc electric, depunerea chimica cu vapori (CVD), sinteza pirolitica prin injectie directa (DIPS- Direct Injection Pyrolytic Synthesis), prin descompunerea termica a precursorilor, metoda pentru marirea productivitatii prin utilizarea injectarii directe a precursorilor lichizi.

- Inventia contribuie la reducerea consumului de energie sub forma electrica, si la micșorarea costurilor investitionale.
- Temperaturile de sinteza de 900 - 1200 °C sunt realizate strict in zonele de reactie eliminand cuptoarele de incalzire.
- Pe baza rezultatelor experimentale se pot realiza temperaturi de pana la 3000 °C la care si carbonul exista in stare de vapori cu noi posibilitati de interactiune intre particule.

### EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia sintetizeaza realizarile experimentale obtinute in domeniul sintezei de, nanoparticule/nanostructuri (NP/NS) cu laser. Valorifica rezultatele si experienta in domeniul interactiunii radiatiei laser cu materia. S-a avut in vedere realizarile in domeniul surselor de radiatie laser. Au aparut noi sisteme de generare si de transport a fasciculului cum ar fi laserii cu fibra, cu dioda, cu disc, cu pompaj in radiofrecventa, etc. Exista posibilitatea de transport prin fibra. In domeniul sintezelor cu laser de NP/NS a aparut o noua abordare in privinta precursorilor in sensul ca s-a extins utilizarea precursorilor din starea de agregare in exclusivitate in stare gazoasa in cele lichide si solide. Cele lichide sunt procesate in camera de reactie cu multe dezavantaje, si in amonte de camera de reactie prin procesarea lor clasica cu barbotare, dispersie ultrasonica (DUS) si prin vaporizare termica. Noutatea este ca fata de precursorii in stare de vapori, se pot aduce precursorii in stare de gaz depasind temperatura de fierbere a precursorului lichid. In urma combinarii rezultatelor in domeniul tehnic al laserilor sub doua aspecte: cea a generatorului de radiatie si cea a interactiunii radiatie laser-materie a devenit posibila utilizarea directa a precursorilor solizi. Principala problema in calea utilizarii a noilor tipuri de generatoare de radiatie laser (GRL) a fost specificul generarii printr-o anumita lungime de unda, care insa prezenta o problema de cuplare cu precursorii, considerati a fi numai sub forma fizica de stare de agregare gazoasa. Radiatia laser general utilizata a fost cea obtinuta de la laserii cu CO<sub>2</sub> in domeniul infrarosu, cu lungimea de unda de  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ . Acest tip de unda avea o cuplare preferentiala cu materialele in stare de agregare gazoasa: cu unele cupla, altele erau transparente. Acest fenomen este specific si pentru lichide intr-o masura mai mica, pe cand in cazul solidelor sunt exceptii cele transparente. Lungimea de unda a laserilor a devenit chiar submironic, in care caz majoritatea solidelor cupleaza energetic cu radiatia. A venit timpul ca sa fie introduse ca precursori si materiale solide atat macro cat si micro/nanometrice. In baza rezultatelor experimentale s-a ajuns la utilizarea in prima etapa a precursorilor macro/nanoparticule (M/NP). Sursa de fascicul laser, tinand cont de rezultatele spectaculoase in domeniu, poate fi cu mediu activ solid cu fibra, cu disc; cu semiconductori, diode. In Tab. 1 sunt prezentate comparativ diferite tipuri de lasere. Posibilitatea utilizarii unor astfel de tipuri de lasere din punct de vedere economic sunt fezabile.

Procesarea radiatiei laser devine flexibila prin transportul cu fibra optica si elimina calea cu oglinzi reflective. Datorita unor rezultate in domeniul interactiei radiatiei laser cu materia a devenit posibila utilizarea de precursori solizi cu mare eficienta de transfer energetic. Transferul energetic radiatie laser -material solid are loc in prima treapta de sinteza, in cazul instalatiilor de sinteza cu mai multe trepte de procesare, vezi mai sus stadiul tehnicii. Sinteza de nanotuburi si de NP/NS se realizeaza in flux direct, prin aceasta metoda noua, care difera de cele consacrate si prezentate in stadiul tehnicii, fiind o cale pentru aplicatii industriale prin piroliza laser. Alimentarea precursorilor solizi, de dimensiuni micro sau nanometrica, nanoparticule sintetizate in prealabil, se realizeaza prin mediu de transport lichid sau gazos, utilizarea combinatiilor de precursori este posibila si se are in vedere combinatia de donori de carboni gazosi si/sau lichizi. Se exclud orice surse de energie aditionale inafara de cea a radiatiei laser, eliminand cuptoarele pentru furnizare de energie. Temperaturile de sinteza traditionale de 900 - 1200 °C sunt realizate strict in zonele de reactie, eliminand cuptoarele de incalzire. Pe baza rezultatelor experimentale se pot realiza temperaturi de pana la 3000 °C la care si carbonul exista in stare de vapori cu noi posibilitati de interactiune intre particule. Metoda inventata de sinteza de nanotuburi (NT) in flux direct prin piroliza laser elimina dezavantajele metodelor cum ar fi ablatia cu laser, descarcarea in arc electric, depunerea chimica cu vapori (CVD), depunerea chimica cu vapori modificata (MCVD), sinteza pirolitica prin injectie directa (DIPS- Direct Injection Pyrolytic Synthesis), prin descompunerea termica a precursorilor, metoda pentru marirea productivitatii prin utilizarea injectarii directe a precursorilor lichizi. Inventia reduce consumul de energie sub forma electrica, si micsoreaza costurile investitionale si de intretinere. In Fig. 1 sunt reprezentate schematic principalele compartimente componente in sensul proceselor tehnologice. Laserul industrial, in conformitate cu Tab. 1, poate fi cu gaz cu CO<sub>2</sub> sau cu mediu activ solid cu Nd:YAG, cu fibra, disc, dioda, etc. neavand importanta la interactiunea radiatiei cu materia solida sub forma de particule MP/NP lungimea de unda a radiatiei. Transportul fasciculului laser TFL, poate fi prin fibra sau clasic cu oglinzi. Fasciculul laser este prelucrat prin colimarea lui CFL, la un diametru convenabil si sau focalizat daca este necesar, realizarea cu sisteme industriale de sectiuni de fascicul diferite care determina implicit sectiunea camerei de reactie, circulara, liniara, dreptunghiulara, patrata, cu dimensiuni de ordinul dia. 80 mm cu sectiunea de 50 cm<sup>2</sup>, pana la 64 cm<sup>2</sup>. In doua compartimente se proceseaza precursorul solid PPS si respectiv precursorul gazos PPG cu aport de C, in cazul sintezei de nanotuburi NT. Precursorii sunt injectati prin in camera de reactie, unde are loc sinteza de NT sau de alte NP/NS. Prin ansamble separate sunt injectati gaze de racire GR si gaz de protectie GP pe captatorul fasciculului rezidual BS. Ultima operatie este recuperarea colectarea de NT/NP. Fasciculul este transportat prin fibra optica FO, de diametru DF, in colimatorul poz.1 vezi Fig. 2, unde printr-o lentila de colimare LC, cu distanta focala DFC, fasciculul este colimat la un diametru

DFN, nefocalizat. Focalizat se pot obtine sectiuni de diferite forme Fig.3 si de diferite dimensiuni conform Tab. 2 Sectiune fascicul dupa procesare, implicit camera de reactie. Colimatorul are o fereastră optica de protectie FP. Prin fereastră optica poz. 2 fasciculul accede in capul de injectare poz.3, unde prin poz. 4 prin injectorul de precursori IP sunt introdusi precursorii in camera de reactie, care este racit printr-o manta cu apa poz. 6, zona de reactie este protejată printr-un material poz. 5 ceramic sau grafit, in caz de compatibilitate. Poz. 7 reprezintă zona de reactie unde datorită transferului energetic fascicul laser-materia solida temperatura poate sa ajunga la temperaturi pana la 3000 °C. Prin injectorul poz. 8 se introduc gaze de racire GR si respectiv de protectie impotriva depunerilor. Fasciculul rezidual este captat prin poz.9. Canalul de gaz face un unghi  $\alpha$  cu axa camerei de reactie. Temperatura in camera de reactie este functie de parametri constructivi, cinetici, fizici/presiune, temperatura initiala, etc.: lungimea camerei de sinteza I vezi Fig. 3, puterea fascicolului, densitatea de putere /puterea fascicolului raportat la sectiune, densitatea si caracteristicile precursorului solid, viteza de curgere a precursorilor, etc.

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

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- i. Este prima data rezolvata sinteza de nanotuburi si/sau nanoparticule/nanostructuri in flux direct prin piroliza laser, care nu era posibila fara transferul energetic intre radiatie si material solid.
- ii. Temperaturile de sinteza de 900 - 1200 °C sunt realizate strict in zonele de reactie eliminand cuptoarele de incalzire.
- iii. Se pot realiza temperaturi de pana la 3000 °C la care si carbonul exista in stare de vapori cu noi posibilitati de interactiune intre particule.
- iv. Foloseste experienta in procesarea materialelor solide in alte aplicatii industriale, cum ar fi depunerea cu laser de pulberi.
- v. Utilizarea unor tipuri de lasere care nu erau posibil de utilizat decat partial in ablatii, dar care din punct de vedere economic sunt justificate si care au atins un nivel calitativ industrial: cu mediu activ solid cu fibra, cu disc; cu semiconductori, diode.
- vi. Transportul si prelucrarea radiatiei laser devine flexibila prin transportul cu fibra optica si eliminand calea cu oglinzi reflective.
- vii. Utilizarea de precursori solizi, cu mare eficienta de transfer energetic radiatie laser - material solid, in prima treapta de sinteza in cazul instalatiilor cu mai multe trepte de procesare, dar la care prima treapta intotdeauna este cu radiatie in infrarosu (IR), vezi mai sus stadiul tehnicii.



- viii. Precursorul solid este de dimensiuni micro sau nanometrica, nanoparticule sintetizate in prealabil.
- ix. Utilizarea combinatiilor de precursori, mixtura de combinatie de donori de carboni gazosi si lichizi.
  - x. Alimentarea precursorilor solizi se face prin mediu de transport lichid sau gazos
- xi. Sinteza de nanotuburi si NP/NS in flux direct, prin aceasta metoda noua, care difera de cele consacrate si prezentate in stadiul tehnicii, cu aplicatii industriale.
- xii. Se exclude folosirea oricarei surse de energie aditionale, inafara de cea a radiatiei laser.
- xiii. Metoda inventata de sinteza de nanotuburi (NT) in flux direct prin piroliza laser elimina dezavantajele metodelor: ablatie cu laser, descarcare in arc electric, depunerea chimica cu vapori (CVD), sinteza pirolitica prin injectie directa (DIPS- Direct Injection Pyrolytic Synthesis), prin descompunerea termica a precursorilor, metoda pentru marirea productivitatii prin utilizarea injectarii directe a precursorilor lichizi.
- xiv. Inventia contribuie la reducerea consumului de energie sub forma electrica, si la micșorarea costurilor investitionale.

## PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

**Fig. 1** Reprezinta schema bloc a metodei de sinteza de nanotuburi si/sau nanoparticule/nanostructuri in flux direct prin piroliza laser. Principalele compartimente componente in sensul proceselor tehnologice sunt: laserul industrial, cu gaz cu CO<sub>2</sub>, cu mediu activ solid cu Nd:YAG, cu fibra, disc, dioda, etc. Transportul fasciculului laser TFL, prin fibra optica. Fasciculul laser este expandat in colimatorul fasciculului laser CFL. In doua compartimente PPS si PPG se proceseaza precursorii solizi si respectiv precursorii gazosi cu rol de donator de C, in cazul sintezei de nanotuburi NT. Precursorii sunt injectati prin capul de injectie in camera de reactie, unde are loc sinteza de NT sau de alte NP/NS. Prin ansamble separate sunt injectati gaz de racire GR si gaz de protectie GP pe captatorul fasciculului rezidual BS. Ultima operatie este recuperarea colectarea produselor de sinteza prin RNT/NP.

**Fig. 2** Schiteaza in detaliu asamblarea componentelor: Fasciculul este transportat prin fibra optica FO, de diametru DF, in colimatorul poz.1, unde este expandat printr-o lentila de colimare LC, cu distanta focala DFC, la un diametru DFN, nefocalizat. FP este fereastra optica de protectie a colimatorului. Fasciculul prin fereastra optica poz. 2, transparent la lungimea de unda a fasciculului, accede in capul de injectare poz.3, unde prin poz. 4 sunt injectati precursorii IP in camera de reactie, racita printr-o manta cu apa poz. 6. Zona de reactie este protejata printr-un material ceramic sau grafit poz. 5. Poz. 7 reprezinta zona de reactie unde datorita transferului energetic fascicul laser-materia solida temperatura poate sa ajunga la

temperaturi pana la 3000 °C. Prin injectorul poz. 8 se introduc gaze de racire GR si respectiv de protectie impotriva depunerilor. Fasciculul rezidual este captat prin poz.9. Canalul de gaz face un unghi de  $\alpha$  cu axa camerei de reactie.

**Fig. 3** sunt incadrate in schema bloc anumite date constructive privind interdependenta sectiunii fasciculului si a sectiunii active a camerei de reactie, precum si dependenta temperaturii in zona de sinteza de precursori, fascicul, dinamica si cinetica gazelor, etc.

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

Cu respectarea reprezentarii schemei bloc a metodei de sinteza de nanotuburi si/sau NP/NS, in flux direct prin piroliza laser Fig. 1, in care in ordinea temporala a proceselor sunt reprezentate blocurile/compartimentele functionale, se poate realiza instalatia. Sursa de fascicul este un laser industrial destul de puternic incat sa asigure o densitate de putere suficienta pentru obtinerea temperaturilor necesare procesarii. Ansamblul colimator poz. 1 din Fig. 2 indeplineste functia de cuplare la fibra de transport si de colimare a fascicolului. Se poate adapta o varianta industriala de catalog intrucat asigura o fiabilitate suficienta. Componentele optice lentila de colimare LC, si ferestrele de protectie FP si poz. 2 sunt de productie industriala. Capul de injectare poz. 3 se realizeaza cu tehnologii uzuale din otel inoxidabil. Camera de reactie este compusa din componentele poz. 4-8 si este cuplat la un sistem de racire cu apa, componentele sunt realizate din otel inox, exceptand poz.5 care in cazul sintezei de NT se executa din material ceramic sau din grafit. Tubulatura de gaze si de racire se executa din tevi de otel inox, sudat, cu elemente de imbinare tip SW. Captatoarele de radiatie reziduala se executa din grafit cu sistem de racire eficient prin apa. NT si NP/NS sunt colectate si separate cu filtru electrostatic.

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

Aplicarea industriala este asigurata, intrucat numai metoda sintezei pirolitice prin injectie directa (DIPS- Direct Injection Pyrolytic Synthesis) asigura o productie in flux direct de NT, la care camera de reactie este un tub de 50 mm in pozitie verticala, lung de 600 mm si cu incalzire la 1200 °C. Este o metoda productiva si de buna calitate si in comparatie cu preturile actuale de NT prezinta un cost cu mult mai mic. Costurile mici sunt asigurate datorita faptului ca este posibila procesarea cu laserii de ultima generatie cu aplicatii industriale, cu mare flexibilitate in transportul si prelucrarea fasciculului, evidentiat prin comparatii. Instalatia de sinteza, aplicand aceasta metoda, este atasabil la orice sursa de radiatie laser industrial. Inventia prin metoda de sinteza de nanotuburi si/sau nanoparticule/nanostructuri in flux direct prin piroliza laser asigura necesitatile industriale si comerciale pentru NT, atat calitativ cat si

cantitativ, cat si ca costuri de investitie si de productie. Avand in vedere ca sunt cercetate asiduu aplicatiile ale NT in domenii cum sunt cele biomedical, de mecanica, electricitate, vopsele absorbante de microunde, tratarea apelor, industria textila, etc. cu cerinte crescande, aplicatia industrialia este asigurata.

## REVEDICARILE

Este revendicata metoda de sinteza de nanotuburi si/sau nanoparticule/nanostructuri in flux direct prin piroliza laser care este caracterizata prin posibilitatea utilizarii unor tipuri de lasere care cu mediu activ gazos cat si solid, cu lungimea de unda in limitele de 1-10,6  $\mu\text{m}$ , cu CO<sub>2</sub>, fibra, disc, dioda, transportul si prelucrarea radiatiei laser flexibila prin transportul cu fibra optica si eliminand calea cu oglinzi reflective, Utilizarea de precursori solizi cu mare eficienta de transfer energetic radiatie laser -material solid din prima treapta de sinteza, in cazul instalatiilor cu mai multe trepte de procesare, sinteza de nanotuburi in flux direct, utilizarea combinatiilor de precursori cu combinatia de donori de carboni gazosi si lichizi, alimentarea precursorilor solizi prin mediu de transport lichid sau gazos, dimensionalitatea precursorilor solizi in domeniul micro sau nanometrica, si cu nanoparticule/nanostructuri sintetizate in prealabil, se exclude orice surse de energie aditionala inafara de cea a radiatiei laser, temperaturile de sinteza de 900 - 1200 °C realizate strict in zonele de reactie eliminand cuptoarele de incalzire, se realizeaza temperaturi de pana la 3000 °C la care si carbonul exista in stare de vapori cu noi posibilitati de interactiune intre particule, compusa dintr-un laser industrial, transportul fasciculului laser prin fibra sau clasic cu oglinzi, colimator, doua compartimente de procesare a precursorului solid si respectiv a precursorului gazos donor de C in cazul sintezei de nanotuburi, cap de injectie, camera de reactie racita cu manta interioara din material ceramic termorezistent sau grafit, injectoare de gaz de racire si de protectie, captoare de fascicul rezidual.

DESENELE XPLICATIVE

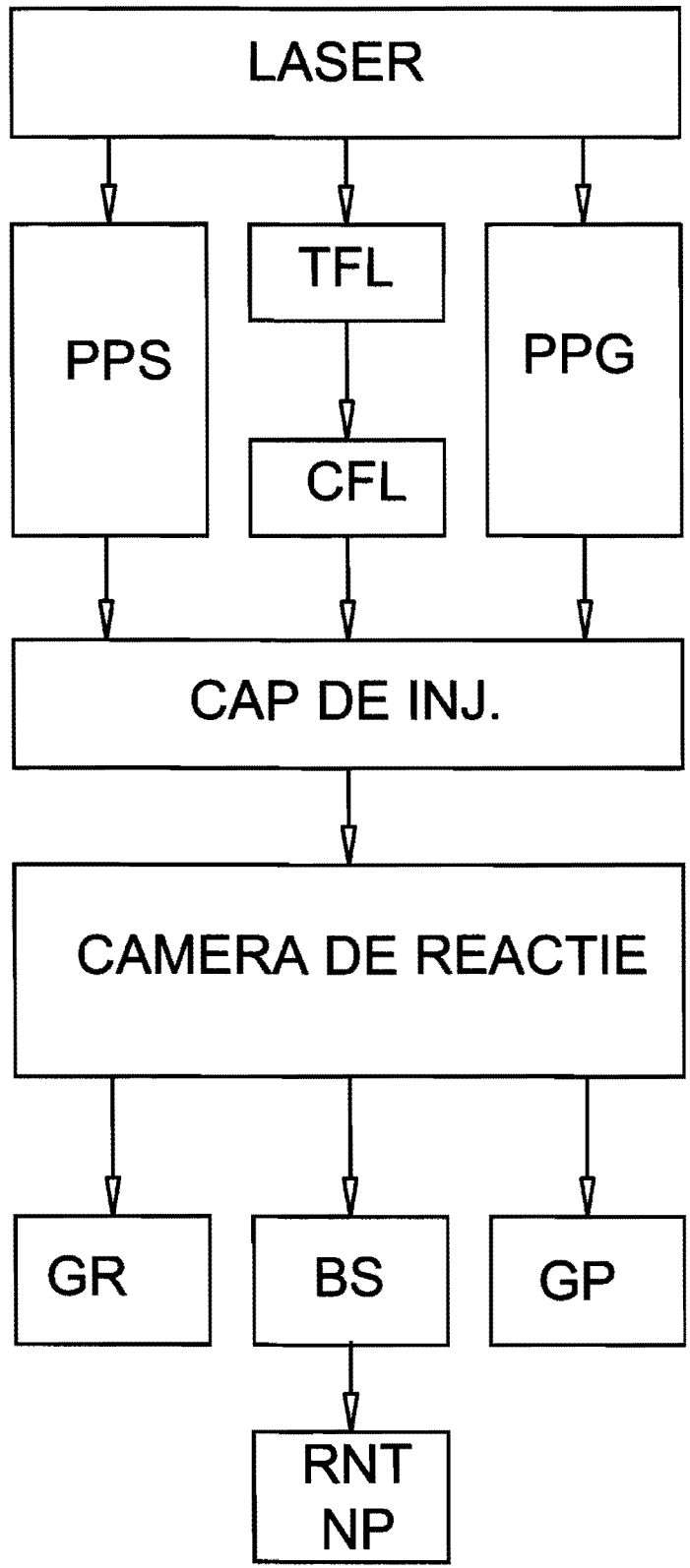


FIG. 1

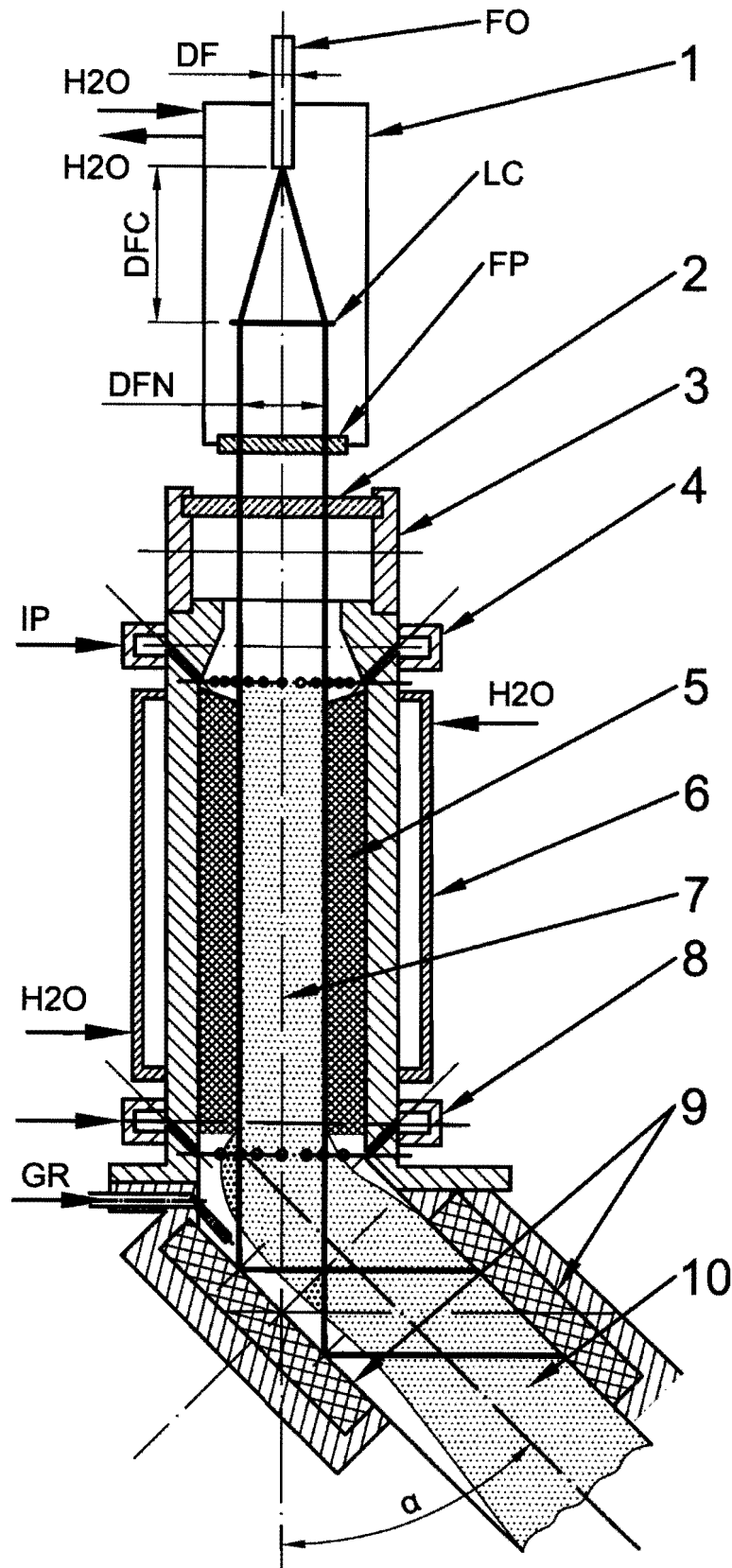


FIG. 2

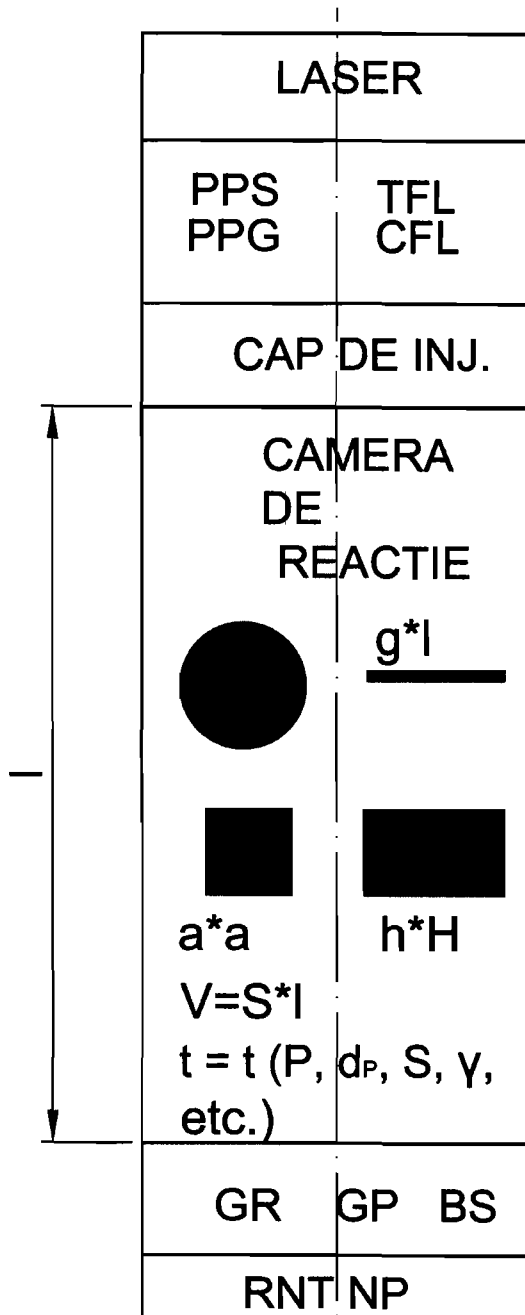


FIG. 3

Tab.1 Comparatie caracteristicilor diferitelor laseri.

TIP LASER					
MEDIU ACTIV	GAZ	SOLID			
LUNG. UNDA, $\lambda$ $\mu\text{m}$	10,6	1,06	1,06	1,07	1,03
TRANSPORT FASC.	OGLINDA, LENTILA	FIBRA, LENTILA			
DIA. FIBRA, $\mu\text{m}$	-	600	400	100-200	150-200
PUTERE, kW	<15	< 4	< 6	< 30	< 16
DIVERGENTA, mm.mrad	3,7	25	12	12	7
INTERV. INTR., $10^3$ h	2	1	3,5	100	3,5
RANDOM, %	5-8	3-5	10-20	20-30	10-20
COST/kW, $10^3$ €	50	110	130	110	110
GABARIT	MARE	MEDIU		MIC	MEDIU
POZITIE	FIX			MOBIL	FIX

Tab. 2 Sectiune fascicul dupa procesare, implicit camera de reactie

SECTUNE FASCICUL DUPA PROCESARE			
SECTIUNE	DIAMETRU	LATIME	LUNGIME
	mm		
CIRCULAR	5-80	-	-
LINIAR	-	1,3-30,0	6,0-180,0
PATRAT	-	80,0-80,0	
DREPTUNGHI	-	4,0	80,0