

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00221**

(22) Data de depozit: **25/03/2015**

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

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

(72) Inventatori:
• **SCĂRIȘOREANU GINA MONICA,
STR. VOINICULUI NR. 5,
MĂGURELE-VĂRTEJU, IF, 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;**
• **MORJAN ION,
STR.CĂRĂMIDARII DE JOS NR.1, BL.76,
SC.B, ET.8, AP.79, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO**

(54) **SISTEM VERSATIL COMPLEX DE INJECTARE A
PRECURSORILOR ÎN STARE GAZOASĂ/VAPORI, UTILIZAT
ÎN PIROLIZA LASER, PENTRU OBTINEREA DE
NANOPARTICULE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv de injectare a precursorilor în stare gazoasă/de vapori, utilizat în cadrul unei instalații de piroliză cu laser, pentru obținerea de nanoparticule/nanostructuri. Dispozitivul de injectare a precursorilor, conform invenției, asigură introducerea precursorilor în zona de sinteză, la interacțiunea cu radiația laser, respectând condițiile impuse de zona de sinteză, și este alcătuit dintr-un sistem de termostatare asigurând controlul temperaturii precursorilor cu ajutorul unui termocuplu (TCU), evitând procesul de condensare, din niște discuri: un disc (DC) de capăt și niște discuri (D1, D2, D3, D4) care, prin asamblare, materializează canalele (a, b, c) de transport al precursorilor, și asigură etanșeitatea sistemului de injecție atât între canalele precursorilor, cât și în interiorul sau exteriorul camerei de reacție, dispozitivul de injectare fiind prevăzut cu sisteme de racordare la camera de reacție, de mare flexibilitate, și sisteme de procesare a precursorilor cu ultrasunete și prin barbotare, componentele acestui injector asigurând prelucrarea de materiale periculoase, toxice, piroforice, la temperaturi specifice procesului de sinteză.

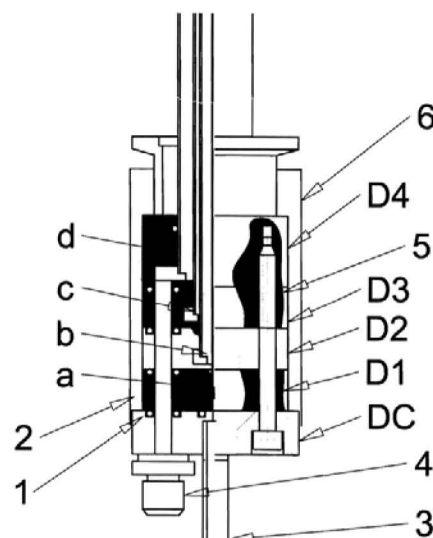


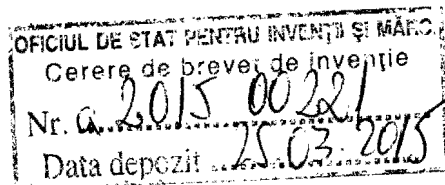
Fig. 2

Revendicări: 1

Figuri: 3

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).





20

DESCRIEREA INVENTIEI

TITLUL INVENTIEI

SISTEM VERSATIL COMPLEX DE INJECTARE A PRECURSORILOR IN STARE GAZOASA/VAPORI UTILIZAT IN PIROLOZA LASER PENTRU OBTINEREA DE NANOPARTICULE

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor, contribuind la obtinerea de nanoparticule, prin piroliza laser a precursorilor in faza gazoasa, implicand si un alt domeniu, cel al tehnologiilor laser. Acesta cuprinde metoda de obtinere a fascicului/radiatiei laser, transportul si prelucrarea lui, interactiunea radiatiei cu materia precum si aplicatiile acestuia.

STADIUL TEHNICII

Stadiul tehnicii este diseminat printr-o serie de articolele publicate, prin metode aplicate in laboratoarele de cercetare, prin brevete de inventie acordate, prin cereri de brevete de inventie publicate pe internet si in retelele specifice, conform cu reglementarea si gestionarea proprietatii intelectuale, nationale si internationale. Segmentul de aplicare a inventiei se refera la procesul de obtinere de nanoparticule/ nanostructuri (NP/NS) prin sinteza prin piroliza laser (SPL) din precursori in stare gazoasa (PSG) si din precursori in stare de vapori (PSV). In cadrul acestui proces, sursa de radiatie are lungimea de unda $\lambda = 10,6$ μm fiind un laser cu mediu activ CO₂, si care implica folosirea anumitor precursori specifici.¹

Injectoarele erau caracterizate la inceput prin procesarea unor precursori, confinati cu ajutorul unui gaz inert.²⁻³ Constructia din sticla se realiza usor, conform cerintelor, in forme relativ simple.⁴⁻⁶ Dezavantajele majore sunt prezintate atat de caracterul casant cat si de temperatura relativ mica de functionare (300 °C), existand un potential pericol, in cazul utilizarii gazelor/substantelor toxice/periculoase.⁷⁻⁸ Astfel, au fost realizate sisteme de injectie complexe, ce implica un grad inalt de specializare intr-un domeniu tinand cont atat

de posibilitatea aplicabilitatii lor industriale cat si de conditiile comerciale.⁹⁻¹¹ Gradul de sollicitare mecanica, termica si de uzura sunt evidente fiind impetuosa necesara dezvoltarea de noi tehnologii care sa minimizeze aceste probleme.¹²⁻¹⁴

REFERINTE

1. N. Herlin, O. Croix, M. Cauchetier, M. Luce, E. Musset. Nanosized SiCIN composite powders formed by laser-aerosol coupling. *Journal de Physique IV*, 1993, 03 (C7), pp.C7-1481-C7-1484. <10.1051/jp4:19937232>. <jpa-00251869>
2. Fleaca, C. T.; Scarisoreanu, M.; Morjan, I.; Alexandrescu, R.; Dumitrache, F.; Luculescu, C.; Morjan, I. P.; Birjega, R.; Niculescu, A.-M.; Filoti, G.; Kuncser, V.; Vasile, E.; Danciu, V.; Popa, M., 'Recent progress in the synthesis of magnetic titania/iron-based, composite nanoparticles manufactured by laser pyrolysis', *Applied Surface Science*, Volume 302, p. 198-204 DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.138
3. Nathalie Herlin, Michel Luce, Emmanuel Musset, Michel Cauchetier, Synthesis and characterization of nanocomposite SiCIN powders by laser spray pyrolysis of hexamethyldisilazane, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 13, Issue 4, 1994, Pages 285-291, ISSN 0955-2219, [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90002-7](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(94)90002-7)
4. R. Alexandrescu, 'The developing of the conceptual models and theories regarding the synthesis methods for the preparation of doped TiO₂ nanostructured compounds', Project code: PN-11-10-PCE-2011-3-0479, Phase I, <http://llp.inflpr.ro/IDEI80EN>
5. R. Alexandrescu, 'Developing of the experimental model for the laser pyrolysis synthesized TiO₂-based nanoparticles which contain magnetite-type iron oxide as the magnetic core (using the Fe(CO)₅ precursor) embedded in a TiO₂ matrix; synthesis and characterization Project code: PN-11-10-PCE-2011-3-0479, Phase II, <http://llp.inflpr.ro/IDEI80EN>
6. C. Fleaca, 'Compared experiments regarding the laser pyrolysis synthesis of the TiO₂ nanoparticles covered with siloxane polymers: complex characterizations', Project code: PN-11-10-PCE-2011-3-0479, Phase III, <http://llp.inflpr.ro/IDEI80EN>
7. Masahiko Maeda, Takahiro Horikawa, 'Photocatalytic Properties of TiO₂ / WO₃ / FTO Multi-layer Structures Prepared by Spray Pyrolysis Deposition', *MRS Proceedings / Volume 1492 / 2013*, DOI: <http://dx.doi.org/10.15571opl.2013.220> (About DOI)
8. Ernest Popovici, Ion Nicolae Mihailescu, Carmen Ristoscu, Gabriela Demian, 'Laser systems for synthesis of nanostructured materials from liquid and gaseous precursors for biomedical applications', *ROM. J. 8/OCHEM.*, 50, 1, 53-63 (2013)
9. Hariklia Oris Reitz, James P. Buckley, Sujeet Kumar, Yu K. Fortunak, Xiangxin Bi, 'Metal vanadium oxide particles', US 391,494

10. Trung Tri Doan, 'Chemical mechanical polishing slurry', US 6,893,333
11. Hariklia Oris Reitz, Sujeet Kumar, Xiangxin Bi, Nobuyuki Kambe, Ronald J. Mosso, James T. Gardner, 'multiple reactant nozzles for a flowing reactor', US 7,507,382
12. Maskrot, Hicham; Sauder, cedric; Guizard, Benoit, ' Composite-material injection nozzle for producing powders by laser pyrolysis', WO 2013/093385
13. Sujeet Kumar, James T. Gardner, Xiangxin Bi, Nobuyuki Kambe, 'Reaction methods for producing metal oxide particles', US 6,680,041
14. Dominique Porterat, 'Synthesis of nanoparticles by laserpyrolysis', US 8,097,233

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Prezenta inventie propune un sistem versatil de injectare a precursorilor in stare gazoasa/ vapori, permitand introducerea precursorilor activi in zona de sinteza (delimitata de intersectia radiatiei laser cu gazele reactive), in scopul obtinerii de nanoparticule prin piroliza laser. Inventia rezolva urmatoarele probleme cu caracter inovativ:

- asigura stabilitatea de faza, prin controlul temperaturiide injectie eliminand variatiile / oscilatiile temperaturii precursorului injectat in stare de vapori,
- gradul de etanseitate asigura procesarea de substante toxice, corozive, fotosensibile, explozive,
- numarul de canale de procesare prin extensie constructiva poate sa depaseasca patru,
- rezistenta termica este asigurata pana la 1500 C⁰, fara artificii constructive si materiale deosebite,
- constructiv previne condensarea vaporilor de substanta activa, prin incalzirea termostataa a injectorului,
- asigura modificarea pozitiei geometrice in camera de reactie in mod controlat, cu referire la pozitia reciproca fata de fasciculul laser si colector,
- asigura prin modificari simple o variatie larga a parametrilor de sinteza cum ar fi viteza de curgere, debitele precursorilor, mixarea precursorilor,
- garanteaza puritatea substantelor/materialelor procesate si a NP/NS obtinute, asigurand si utilizarea lor in domenii de aplicatii cum ar fi medicale, in biologie, electronica,
- constructiv asigura omogenitatea fluxurilor de precursori, mai ales la sectiuni relativ mari,
- fezabilitatea de a fi utilizat la camere de reactie din sticla si metalice,
- flexibilitate de conexiune la sisteme de sinteza si la sistemele de procesare a precursorilor,
- posibilitatea de scalare industriala, este posibila utilizarea la volume de sinteza marite.
- un factor important este cresterea in omogenitate si reproductibilitate sintezei in ansamblu,
- utilizarea sistemului de injectii, atat in conditii experimentale de laborator cat si in conditii de utilizare/aplicare industriala.

EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia se refera la dispozitivul de injectie (DI) care face legatura dintre procesarea precursorilor si zona de sinteza, determinata de interactia dintre precursori si radiatia laser. Specific pentru un dispozitiv de injectie a precursorilor in stare gazoasa/vapori in piroliza cu laser de nanoparticule este starea de instabilitate de faza de agregare a precursorului in stare de vapori. Starea de vapori este caracterizata din punct de vedere fizic de temperaturile de topire si respectiv de fierbere a substantei precursoare. Ca formare este rezultatul vaporizarii de suprafata intre cele doua temperaturi caracteristice si de vaporizarea in masa la temperatura de fierbere. Putem obtine vaporii precursorilor lichizi in doua moduri, cu o importanta practica din punct de vedere a utilizarii in sinteza de NP/NS, care sunt: barbotarea si dispersia ultrasonica (US). Cele doua metode sunt diferite prin caracteristicile fizice a substantelor, temperaturi si presiune de vapori mici si cele care au aceste valori peste valorile normale. Cele doua metode de procesare mai sunt diferite si prin debitele masice de procesat: prima de productivitate mica si a doua de productivitate mare. Alimentarea cu precursori se realizeaza in partea inferioara si printr-un sistem de canalizare realizat prin combinarea unor discuri repartitoare sunt conduse in tuburile de livrare metalice de pereti subtiri realizate din otel inox refractar, functie de materialele procesate, de diferite compozitii. Tot acest sistem de tuburi si discuri sunt stranse pachet de prezoane a carer numar depinde de nivelul de scalare. Sectiunile de trecere sunt alese cu grija de a evita schimbarile bruste de directie. Canalele tehnologice asigura functionalitatea pachetului. Materialele de etansare sunt alese functie de conditiile de temperatura in care functioneaza sistemul. Racordarea la camera de reactie si respectiv la sistemele de procesare a precursorilor dispune de un mare potential de adaptabilitate fiind compatibil cu toate sistemele actuale in uz standardizate sau nu. Executia metalica a sistemului de injectie asigura o mare robustete si siguranta in exploatare. Aceasta expunere a inventiei este complementara si se consulta cu desenele explicative si respectiv cu prezentarea figurilor din desene.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Acest dispozitiv de injectie asigura procesarea de substante toxice, corozive, fotosensibile, explozive cu garantarea puritatii substantelor/materialelor procesate si a NP/NS obtinute, asigurand utilizarea lor in domenii de aplicatii de varf: medicina, biologie, electronica. Gradul de etanseitate se pastreaza si la temperaturile de procesare. Incalzirea este termostata cu o precizie $10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}$, aceasta precizie este necesara pentru a se asigura reproductibilitatea

sintezei, entalpia sau nivelul energetic caloric va fi constant in timpul sintezei pentru toate substantele procesate. Condensarea vaporilor de substanta activa constructiv este eliminata prin termostatarea dispozitivului de injectie. Dispozitivul este versatil sub aspectul numarului canalelor de transport a precursorilor, minim sunt doua iar numarul maxim depinde de conditiile tehnologice, cu posibilitatea de a fi utilizat la camere de reactie din sticla si metalice de diferite configuratii, avand mare flexibilitate de conexiune la sisteme de sinteza si la sistemele de procesare a precursorilor. Materialele constructive asigura rezistenta mecanica la solicitarea termica fara artificii constructive si materiale deosebite pana la 1500 °C. Omogenitatea fluxurilor de precursori, mai ales la debite relativ mari este asigurata constructiv. Dispozitivul asigura modificarea pozitiei geometrice in camera de reactie in mod controlat, cu referire la pozitia reciproca fata de fasciculul laser si colector. Prin modificari simple asigura o variatie larga a parametrilor de sinteza cum ar fi viteza de curgere, debitele precursorilor, mixarea precursorilor, etc. Inventia rezolva utilizarea sistemului de injectii atat in conditii de laborator, experimentale cat si in conditii de utilizare/aplicare industriala cu posibilitatea de scalare, este posibila utilizarea la volume de sinteze marite. Un factor important este cresterea in omogenitate si reproductibilitate a sintezei de NP/NS in ansamblu.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1. Schema de principiu a unei instalatii de piroliza cu laser pentru sinteza de NP/NS cu sistem de injectare polivalent de precursori in stare gazoasa si/sau de vapori in piroliza cu laser de nanoparticule. Sistemul este compus din dispozitivul de injectie poz. 2, care este cuplata la camera de reactie (CR) printr-o cupla rapida cum este prezentat in figura cu posibilitate de centrare si etansare corespunzator unui nivel de presiune de vid preliminar, adica 10^{-2} bar, cu conditiile de pierdere precizate pentru instalatia de sinteza. Compartimentul de control temperatura si termostatare (TCU) asigura incalzirea sistemului functie de temperatura masurata de termocuplul poz. 3 plasata in fluxul de gaz emergent in camera de reactie CR. Pozitia patru reprezinta axa optica a fasciculului laser pentru ilustrarea pozitiei lor reciproce (poz. 2 cu poz. 4). Sunt vizualizate canalele interne a precursorilor.

Fig. 2. Schita corpului dispozitivului de injectie, unde:

- poz. 1 si 5 reprezinta elementele de etansare din materiale elastice sau metalice,
- poz. 2 este elementul de incalzire alimentat de compartimentul de control temperatura si termostatare (TCU) fig.1 si poz. 6 este un sistem de izolatie termica mobila,

- poz. 3 si 4 reprezinta modalitati diferite de cuplare la sistemele de procesare a precursorilor, mobile sau fixe.
- pozitiile a, b, c, si sunt canalele de transport precursori, cu vizualizarea partiala a canalelor tehnologice,
- pozitiile D1-D3 si respectiv DC reprezinta discurile componente a dispozitivului care prin asamblare materializeaza canalele de transport a precursorilor si care asigura etanseitatea sistemului de injectia atat intre precursori una fata de alta cat si a sistemului fata de interiorul camerei de reactie si fata de mediul inconjurator.

Fig. 3. Modalitatea de conectare a tubulaturii precursorilor la dispozitivul de injectie.

Poz: I reprezinta conectarea prin asamblare filetata, iar poz. II-IV prin imbinarea de tip SW. Este prezentata si modalitatea de prindere a pachetului.

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

Realizare dispozitivului de injectie se incadreaza ca prelucrari mecanice in tolerante si abateri geometrice in cele de mecanica fina pentru pozitiile D1-D3 si respectiv DC. Inchiderea canalelor tehnologice se executa prin presare si sudura exterioara pentru eliminare posibilitatii de unei surse de impuritati. Dupa terminarea montajului dispozitivul se testeaza la vid pe un bane de testare. Acest test este obligatoriu in cazul utilizarii substantelor toxice si explozive.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Aplicatia industrială este tinta urmarita, intrucat acest dispozitiv corespunde conditiilor unei utilizari industriale. Cerintele care sunt satisfacute sunt urmatoarele:

- asigura o buna reproductibilitate pentru sinteze prin masura de termostatare a dispozitivului,
 - este eliminata posibilitatea de condensare a vaporilor precursorilor,
 - are un potential de scalare foarte bun si de adaptabilitate la sintezele de NP/NS propuse,
- Tintite sunt sintezele de TiO₂ cu aplicatii in acoperiri cu efect fotocatalitic si de NP/NS pe baza de Fe in domeniul imagisticii RMN.

Aplicatia industrială este avantajoasa datorita polivalentei in exploatare si a realizarii prin tehnologii clasice.

REVENDICARILE

Este revendicat dispozitivul de injectare versatil complex a precursorilor in stare gazoasa/vapori utilizat in cadrul sintezei de piroliza cu laser pentru obtinerea de nanoparticule / nanostructuri, caracterizat prin aceea ca asigura introducerea precursorilor, intr-un numar tehnologic necesar, in zona de sinteza, la interactiunea cu radiatia laserului, respectand conditiile impuse de zona de sinteza, acesta fiind compus dintr-un sistem de termostatare, asigurand controlul temperaturii precursorilor cu ajutorul unui termocuplu, evitand procesul de condensare, prezentand un disc de capat si discuri de canale pentru precursori, cu gauri tehnologice, asamblate pachet, cu etansare atat intre canalele precursorilor cat si in interiorul sau exteriorul camerei de reactie, cu sisteme de racordare cu mare flexibilitate la camera si la sisteme de procesare a precursorilor cu US si prin barbotare, componentele acestui injector asigura procesarea de materiale periculoase, toxice, piroforice, la temperaturi specifice procesului de sinteza.

DESENELE E XPPLICATIVE

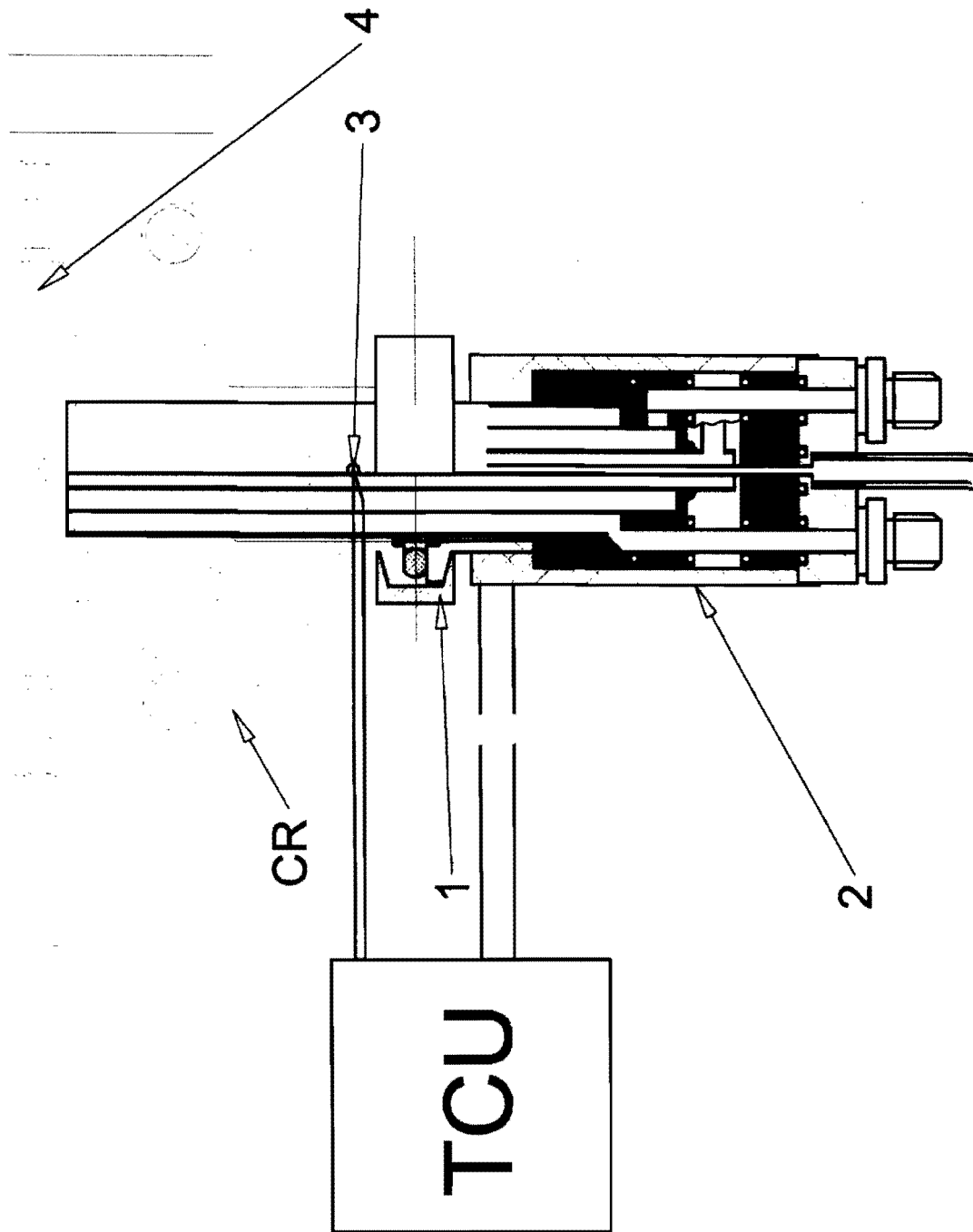


FIG. 1

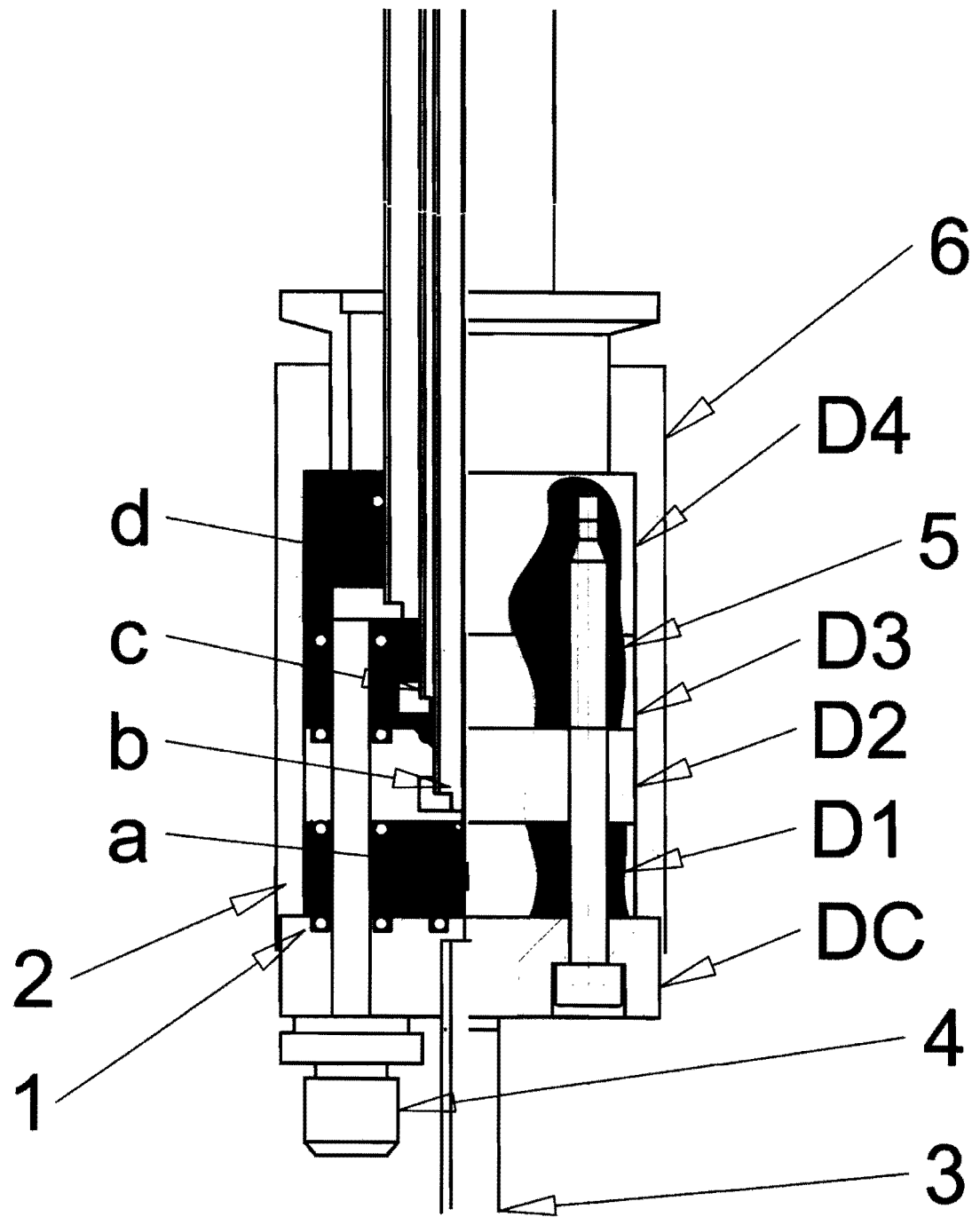


FIG. 2

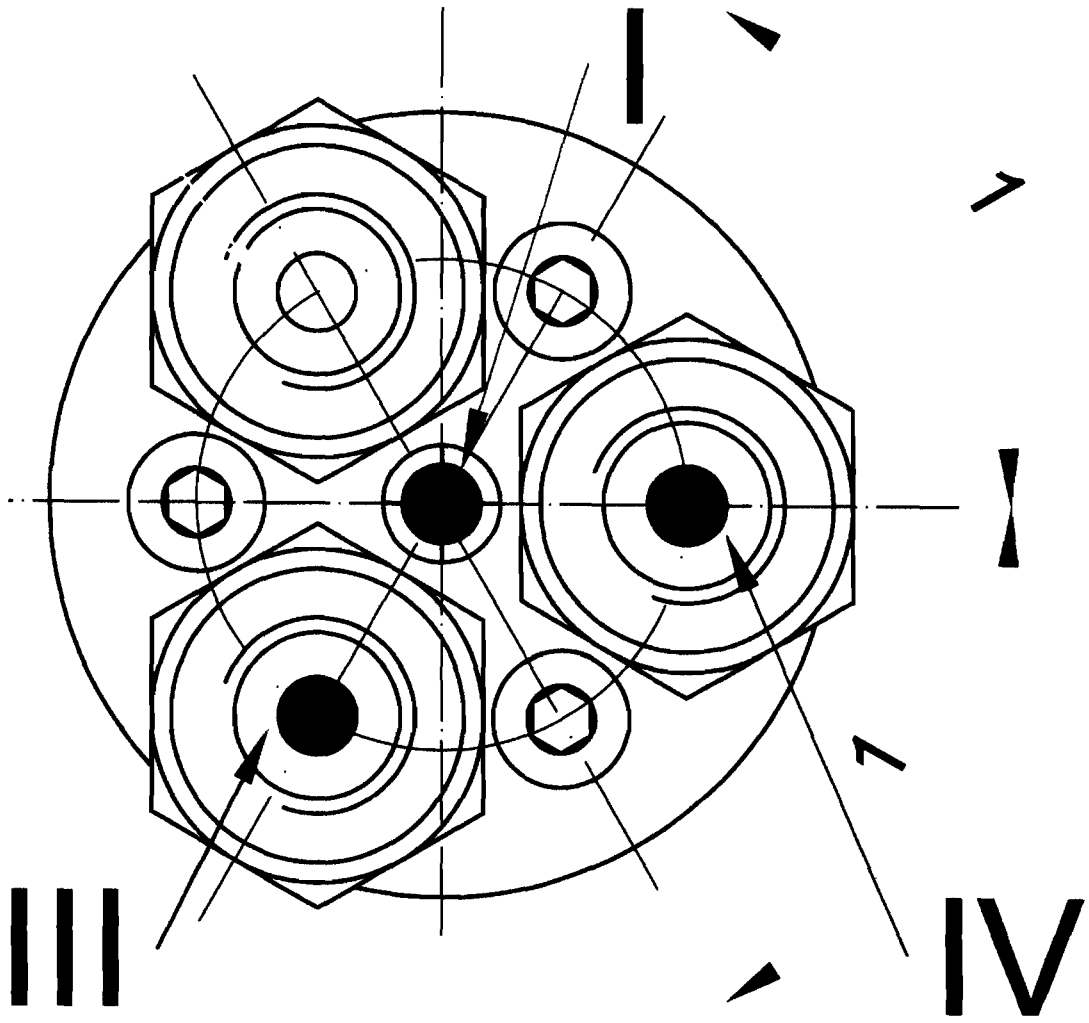


FIG. 3