

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00165

(22) Data de depozit: 14/03/2019

(41) Data publicării cererii:  
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

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

(72) Inventatori:  
• LAZEA STOYANOVA ANDRADA,  
STR.SAPIENȚEI, NR.3B, ET.3, AP.8-9,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DINESCU GHEORGHE, STR. BARCA  
NR. 17, BL. M8, AP. 17, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IONIȚĂ EUSEBIU ROSINI,  
STR.PAICA A II A, NR.75, SAT.PODENII  
VECHI, COMUNA BĂLȚEȘTI, PH, RO

(54) DISPOZITIV ȘI METODĂ PENTRU SINTEZA PARTICULELOR  
PE BAZĂ DE TITAN FOLOSIND PLASMA  
DE RADIOFRECVENȚĂ LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv și la o metodă pentru obținerea particulelor conținând titan folosind plasmă de radiofrecvență generată la presiune atmosferică, cu funcționare fie în regim continuu, fie în regim pulsant. Dispozitivul conform invenției este alcătuit din doi electrozi (1 și 8), dintre care un electrod (1) este legat la masă, este confecționat din inox, este prevăzut cu o duză (2) și cu un sistem (3) de răcire cu apă montat în structura peretelui său, iar celălalt electrod (8) este confecționat din titan, este prevăzut la interior cu un traseu de pătrundere a gazelor (7) de descărcare și este conectat cu un generator de radiofrecvență, iar între cei doi electrozi (1 și 8) sunt montate, coaxial, un tub (4) de cupru, un tub (5) de cuarț și un tub (6) de ceramică. Metoda conform invenției cuprinde etapele de: introducerea a dispozitivului conform invenției în interiorul unei camere de colectare confecționate din inox, plasarea unui substrat de colectare a particulelor pe un suport de substraturi, pomparea camerei de colectare până la aprox.  $3 \times 10^{-2}$  mbar, inițierea plasmă, în debit de argon de 1000sccm, la o putere de 100W, urmată de oprirea pomparei, creșterea presiunii până la atingerea presiunii atmosferice, unde procesul se stabilizează prin deschiderea unei supape, stabilirea puterii de radiofrecvență și a modului de funcționare: continuu sau pulsant, urmată de generarea particulelor

pe bază de titan, monitorizarea procesului de sinteză și, după 1 oră de expunere a substratului la plasmă, oprirea plasmă, aerisirea camerei de colectare și scoaterea substratului de colectare, împreună cu particulele de titan obținute.

Revendicări: 1  
Figuri: 3

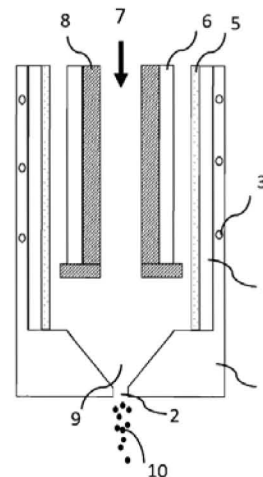


Fig. 1

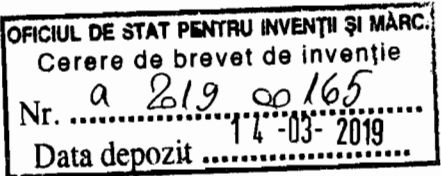
Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea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



# DISPOZITIV ȘI METODĂ PENTRU SINTEZA PARTICULELOR PE BAZĂ DE TITAN FOLOSIND PLASMA DE RADIOFRECVENȚĂ LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ

Autori: Andrada LAZEA-STOYANOVA, Gheorghe DINESCU, Eusebiu-Rosini IONIȚĂ - Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (I.N.F.L.P.R.)

## DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE:



### Domeniul invenției

Această invenție prezintă un dispozitiv și o metodă pentru obținerea particulelor conținând titan folosind plasma de radiofrecvență generată la presiune atmosferică, cu funcționare fie în regim continuu fie în regim pulsant. Ca și sursă de generare a particulelor de titan s-a folosit un material metalic solid, iar în urma unui proces de erodare/evaporare/condensare s-au obținut particulele de titan.

### Baza invenției

Particulele de titan, precum și particulele aliajelor sale, datorită proprietăților lor privind densitatea redusă, rezistență crescută la coroziune, proprietăți biocompatibile și antimicrobiene, etc sunt folosite într-o gamă variată de aplicații. Așadar, regăsim particulele de titan în industria chimică, aerospațială, auto-moto, farmacie chiar și medicină, cosmetică și industria alimentară.

Metodele de sinteză a particulelor de titan sunt diverse și se împart în funcție de mediul de sinteză: sinteza în fază gazoasă, precipitarea coloidală sau procesarea mecanică. Metodele bazate pe sinteza în fază gazoasă au avantaje evidente față de celelalte metode în ceea ce privește mărimea particulelor produse și puritatea lor, însă îmbunătățiri mai pot fi făcute referitor la controlul dimensiunii particulelor, precum și la gradul de agregare și aglomerare.

Literatura de specialitate referitoare la sinteza în fază gazoasă arată că generarea particulelor de titan folosind metode cu plasmă este un domeniu intens studiat în ultima decadă. Tehnicile



cu plasmă sunt în general procese de temperatură înaltă care încălzesc precursorul, care poate fi de tip solid, lichid sau gazos/vapori, la o temperatură ridicată urmat de o răcire rapidă. Răcirea este produsă prin contactul cu un gaz de răcire sau cu o suprafață cu o temperatură scăzută. Astfel, sunt obținute particule.

Ca și precursori pentru producerea particulelor de titan se folosesc fie substanțe lichide sau vapori ce conțin titan, fie pulberi de titan sau bucăți de titan. Indiferent de tipul precursorului, metodele de sinteză folosite până în prezent descriu ansambluri experimentale complexe, care necesită condiții speciale de funcționare și operațiuni complicate de manevrare. Dintre principalele limitări amintim necesitatea folosirii unei atmosfere atent controlate în camera de sinteză a particulelor precum și folosirea unor precursori lichizi/gazosi toxici și neprietenoși cu mediul înconjurător.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în faptul ca metoda de sinteză cu plasmă descrisă realizează sinteza particulelor într-un singur pas, printr-un proces desfășurat la presiune atmosferică. Astfel se elimină necesitatea folosirii unui dispozitiv de sinteză alcătuit din componente/camere multiple, costisitor și dificil de operat. În plus, dispozitivul propus, având și avantajul lipsei unui ambient precis controlat în camera de sinteză, va fi promițător pentru aplicațiile industriale.

O altă problemă pe care o rezolvă invenția este faptul că tehnica propusă folosește ca precursor metalul însuși, în stare solidă. În acest fel se adaugă la avantajele unui proces de presiune atmosferică și avantajele unui precursor netoxic, mult mai prietenos cu mediul înconjurător precum și mai puțin costisitor. Mai mult, în metoda de sinteză prezentată este adresată și problema controlabilității proprietăților particulelor folosind diferite moduri de funcționare a plasmei. Nu în ultimul rând, plasma folosită este o plasmă de radiofrecvență și intră în categoria plasmelor reci, aducând avantajele specific acestui tip de plasmă.

Se cunoaște din brevetul **US 6207131** că particulele de oxid de titan sunt obținute printr-o metodă bazată pe reactor de oxigenare, care include un sistem cu plasmă dedicat încălzirii



unuia dintre gazele de reacție. Ca și precursor se folosește un lichid (tetraclorura de titan), iar presiunea de lucru depășește presiunea atmosferică.

Se mai cunoaște din brevetele **EP 1392604** și **US 6994837** că sinteza particulelor de oxid de titan este posibilă printr-o metodă și un sistem care este bazat numai pe plasmă de radiofrecvență, cu funcționare la frecvența de 3 MHz. De asemenea, se pleacă de la un precursor lichid, tetraclorura de titan, iar presiunea de lucru este sub cea atmosferică.

Se mai cunoaște din brevetul **WO 200906268** că se obțin particule de oxid de titan utilizând o metoda bazată pe plasmă. Se utilizează fie curentul de radiofrecvență, fie curentul continuu ca și sursă de energie pentru descarcare, iar ca și precursor se folosește tot un precursor lichid, în acest caz fiind vorba de izopropoxidul de titan.

Se mai cunoaște din brevetele **CN 101391306** și **CN 101716686** că se pot genera particule de oxid de titan prin metode cu plasmă de radiofrecvență, însă la presiuni sub presiunea atmosferică folosind sisteme de vid și utilizând un precursor solid sub forma unor pulberi de titan.

Se mai cunoaște din brevetul **CN 105618771** o metodă de fabricat particule de titan folosind plasma de radiofrecvență și utilizând ca și precursor un precursor solid sub formă de fir metalic realizat din titan. Presiunea sistemului cu plasma este de 50-80KPa, adică sub presiunea atmosferică, iar după evaporarea metalului urmează un pas de atomizare a particulelor realizat la o presiune peste cea atmosferică.

În încheiere, din studiul literaturii de specialitate privind producerea particulelor pe bază de titan cu ajutorul plasmelor se observă faptul că în general sinteza acestora se face utilizând fie descărcări ce implică puteri foarte ridicate de tipul plasma torch/plasma spraying, fie precursori lichizi, fie presiuni subatmosferice (Gonzalez-Salgado F., Olayo M. G., et al. (2012), Bora B., Aomoa N., et al. (2013), Antipas G. S. E (2014), Gunnarsson R., Helmersson U., et al (2015), Kiesler D., Bastuck T., et al. (2015), Grunnarsson R., Pilch I., et



al. (2016)). În puținele cazuri când se regăsește combinația de precursori solizi și presiune atmosferică sinteza particulelor are loc folosind aerosoli ai pulberilor de titan (Samal S., Park S. (2012)).

### Sumarul invenției

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea particulelor metalice într-un singur pas prin procesul de erodare/evaporare/condensare al metalului în flux de gaz ionizat generat într-o descărcare electrică în gaze la presiune atmosferică, urmat de condensarea produșilor sub formă de particule. Rezultatul invenției este un dispozitiv ușor de utilizat cu folosirea unui precursor netoxic și mult mai accesibil financiar precum și o metodă de sinteză în care particulele metalice nu necesită prelucrarea ulterioară, cum este în cazul metodelor chimice ce folosesc precursori lichizi.

Obiectivul principal al invenției îl constituie un aparat de producere a particulelor pe bază de titan cu ajutorul plasmei de radiofrecvență și a unei metode de producere a acestora la presiune atmosferică. Ca și precursor metalic utilizat folosindu-se un precursor solid, acesta fiind materialul din care este realizat unul dintre electrozii descărcării, iar prin erodare/evaporare/condensare obținându-se astfel particulele dorite.

Un obiectiv secundar al invenției este controlul dimensiunii și al aglomerării particulelor obținute. Prin operarea sursei de plasmă, fie în regim continuu, fie în regim pulsant, se sintetizează particule de mărimi diferite, astfel încât producerea de particule poate fi controlată prin parametrii de operare ai descărcării electrice.

### Prezentarea pe scurt a figurilor

Figura 1 prezintă o vedere schematică în secțiune transversală a sursei de plasmă de radiofrecvență. Sursa de plasmă conține camera de descărcare, având doi electrozi cilindrici

coaxiali (electrod de putere, electrod de masă) montați cu fețele în configurație plan paralelă, folosită pentru sinteza particulelor metalice. Este schițată și plasma precum și particulele generate de către aceasta.

Figura 2 prezintă o vedere schematică în secțiune transversală a ansamblului experimental conținând sursa de plasmă de radiofrecvență folosită la producerea de particule metalice și camera de colectare a particulelor cu elementele sale constituente.

Figura 3 prezintă imagini realizate cu Microscopul Electronic de Baleaj (SEM) (figura 3 a și b) precum și spectru de raze X cu dispersia energiei (EDS) (figura 3 c) aferente particulelor de titan obținute cu dispozitivul cu plasma de radiofrecvență la presiune atmosferică.

### **Definiția termenilor**

Termenii tehnici care apar în acest brevet sunt utilizați așa cum se regăsesc în literatura sau domeniul lor de specialitate, însă pentru evitarea oricăror confuzii se prezintă următoarele definiții:

- plasma: se referă la un amestec gazos neutru din punct de vedere electric, care este compus din electroni și ioni pozitivi/negativi (denumiți purtători liberi de sarcină), atomi, molecule și radicali (denumiți particule neutre excitate). Purtătorii liberi de sarcină sunt cei care determină caracterul conductiv al plasmei, iar gradul ridicat de interacție între părțile sale componente determină faptul că plasma este influențată de câmpuri electrice/magnetice. Ca urmare a interacției chimice și fizice a părților constituente ale plasmei acestea își modifică atât proprietățile lor chimice cât și pe cele fizice.
- presiune atmosferică: se referă la presiunea exercitată de aerul din atmosfera Pamantului asupra scoarței acestuia. Instrumentul de măsură care măsoară presiunea este denumit barometru. Presiunea atmosferică este exprimată în diferite unități de măsură, însă uzual se folosește atmosfera, torr-ul (milimetrii coloană de mercur), mbar-ul sau kPa-ul. La nivelul mării presiunea atmosferică este de 1 atmosferă, echivalent cu 760 mm coloană de mercur sau 1013 mbar.

- particule metalice: se referă la părți foarte mici realizate din atomi de metale, între care există legături chimice și carora li se pot atribui proprietati fizice sau chimice. Proprietățile particulelor variază în funcție de numeroși factori, printre care amintim metalul constituent, forma, mărimea, suprafața, etc.
- precursor: se referă la o substanță, sau amestec de substanțe, din care se formează o alta. De cele mai multe ori se referă la o substanță care se transformă, prin reacții chimice sau procese fizice, într-o structură mai complexă printr-un proces de sinteză. În cazul de față reprezintă metalul masiv (titanul) care se transformă și formează particule mici (nano și micrometrice) din același metal.
- sinteză de particule: se referă la procedeul prin care se obțin particulele, în urma unei reacții chimice sau a unui proces fizic, pornind de la precursori gazoși, lichizi sau solizi care au în componența lor compuși din care sunt alcătuite particulele rezultate;
- erodare – se referă la îndepărtarea de material dintr-un corp solid în urma acțiunilor unor procese chimice sau fizice;
- evaporare: se referă la schimbarea stării de agregare a unei substanțe dintr-o fază lichidă în fază gazoasă sau vapori;
- condensare: se referă la conversia unor vapori sau fază gazoasă a unei substanțe într-o fază lichidă.

### **Prezentarea detaliată a invenției**

Obiectul invenției îl constituie dezvoltarea unui dispozitiv și a unei metode bazată pe plasmă de radiofrecvență la presiune atmosferică, având doi electrozi cilindrici în configurație plan paralelă, pentru sinteza particulelor metalice de titan.

Particulele de titan sunt folosite în aplicații diverse, pornind de la industria alimentară, la cea chimică, farmaceutică și până la industria auto-moto, protecția mediului, aviație, etc. Pentru aplicații specifice ale particulelor de titan acestea trebuie să prezinte anumite caracteristici în special în ceea ce privește lipsa de defecte, morfologia suprafețelor, forma, mărimea, densitatea, etc. Dintre multitudinea de metode de sinteză a particulelor de titan se remarcă tehnicile cu plasmă, care în acest caz particular se referă la plasma de presiune atmosferică și are avantaje multiple, dintre care enumerăm:



- Prin utilizarea plasmei se obțin particule cu puritate crescută, evitându-se astfel eventualele etape de purificare a particulelor generate;
- Este o metodă care funcționează la presiunea atmosferică ceea ce determină simplificarea și reducerea costurilor pentru realizarea/operarea procesului de sinteză, prezentând astfel potențial de scalabilitate la nivel industrial;
- Prin folosirea precursorului solid se simplifică și se reduce costul pentru realizarea/operarea procesului de sinteză, precum și utilizarea unor precursori nepoluauți, netoxici;
- Caracteristicile particulelor de titan pot fi modificate prin alegerea potrivita a parametrilor de sinteză, de exemplu prin modul de operare a plasmei (continuu sau pulsat), prin puterea aplicată, etc.

**Obiectivul** invenției constă în:

Realizarea unei configurații cu descărcare de presiune atmosferică care este capabilă să sintetizeze particule metalice de titan la presiune atmosferică folosind un jet de plasmă de radiofrecvență (RF) funcționand în regim continuu sau pulsat.

**Exemple:**

*Exemplul 1. Configurația electrodică de descărcare, utilizând plasma de radiofrecvență:*

Sursa de plasmă folosită este realizată din doi electrozi metalici cilindrici coaxiali, dintre care un electrod este legat la masă și un electrod este legat la generatorul de radiofrecvență (de 13.56 MHz) cuplat la o cutie de adaptare a impedanței. Descărcarea este aprinsă între capetele celor doi electrozi metalici coaxiali. Lungimea electrozilor diferă fiind creat astfel un spațiu de aprindere a plasmei de 25 mm.

În figura 1 electrodul legat la masă (1) este realizat din inox, cu diametru interior de 17 mm și diametru exterior de 40 mm, având un orificiu în partea de jos denumit duză (2) precum și un sistem de răcire cu apă în structura peretelui său (3). Duza, având dimensiuni între 2 și 4 mm,





face legătura dintre camera de descărcare unde se aprinde plasma și camera de colectare a particulelor (schița detaliată a celor două camere este prezentată în figura 2).

Între cei doi electrozi se afla, poziționate tot coaxial, un tub de cupru (4), un tub de curăț (5) și un tub de ceramică (6).

Electrodul legat la generatorul de radiofrecvență (8) este realizat din titan (puritate 99,9%, Gr 2) și are un diametru interior de 5.5 mm prin care patrunde gazul de descărcare (7). Descărcările sunt realizate la presiune atmosferică și utilizează argonul, cu un flux de 1000 sccm.

Această configurație este folosită atât pentru descărcările în regim continuu cât și în regim pulsant. Parametrii de lucru fiind puteri cuprinse între 70 și 200 W pentru modul continuu de lucru și putere de 150 W, cu frecvențe de pulsare cuprinse între 1-7 kHz și factori de umplere de până la 80%, pentru modul pulsant de lucru.

Poziționarea celor doi electrozi împreună cu parametrii de lucru permit aprinderea descărcării (9) între cei doi electrozi, formarea și colectarea particulelor (10) generate făcându-se în afara duzei electrodului legat la masă și la suprafața unui substrat situat în camera de colectare (11).

*Exemplul 2. Configurația experimentală pentru producerea de particule și metoda de obținere a particulelor metalice:*

Pentru a colecta particulele metalice camera de descărcare (1) este introdusă într-o cameră de colectare a particulelor (8) confecționată din inox (4) cu un diametru exterior de 150 mm (figura 2). Particulele metalice (3) sunt generate de plasmă (2) și se depun la suprafața unui substrat de colectare (6) susținut de un suport de substraturi (7). Camera de colectare a particulelor este prevăzută cu o fereastră de cuarț (5), pentru a facilita observațiile asupra plasmei din timpul procesului de generare al particulelor, și un orificiu de pompare/aerisire cameră.

Generarea particulelor metalice include următoarele etape:

0. Se plasează un substrat de siliciu în camera de colectare a particulelor, deasupra suportului de substrat;
1. Camera de colectare a particulelor este pompată, cu scopul de a îndepărta posibilitii contaminanți atmosferici, până la valori  $\geq 3 \times 10^{-2}$  mbar;
2. Inițierea plasmei se face la un flux de 1000 sccm de argon și la o valoare a puterii de radiofrecvență de 100 W;
3. Se oprește vidarea camerei de colectare și se crește presiunea până la presiunea atmosferică;
4. Se stabilesc ceilalți parametri de lucru: putere de RF, mod funcționare;
5. Se expune substratul de siliciu la plasmă;
6. Descărcarea va fi oprită după 1 h de expunere a substratului la plasmă;
7. Probele obținute sunt analizate la microscopul electronic cu baleaj (SEM) și cu ajutorul spectroscopiei de raze X de energie dispersivă (EDS) (figura 3). În figura 3 se observă că s-au obținut particule sferice (figura 3 a, b), indiferent de modul de funcționare al plasmei: continuu sau pulsant. Materialul din care sunt confecționate particulele este titanul (figura 3 c), prezenta varfului Ti K $\alpha$  (4,5 keV) confirmând acest lucru.

## Referințe

- Gonzalez-Salgado F., Olayo M. G., *et al.* (2012), “*Synthesis of titanium oxide nanoparticles by plasma*”, Superficies y Vacío **25** (1): 56-59.
- Samal S., Park S. (2012), “*Nano-particle synthesis of titanium oxides from ilmenite in a thermal plasma reactor*”, Chemical Engineering Research and Design **90**: 548-554.
- Bora B., Aomoa N., *et al.* (2013), “*Studies on a supersonic thermal plasma expansion process for synthesis of titanium nitride nanoparticles*”, Powder Technology **246**: 413-418.
- Antipas G. S. E (2014), “*Plasma-spray synthesis and characterization of Ti-based nitride and oxide nanogranules*”, Materials Research **17** (5): 1213-1218.
- Gunnarsson R., Helmersson U., *et al* (2015), “*Synthesis of titanium-oxide nanoparticles with size and stoichiometry control*”, Journal of Nanoparticle Research **17**: 353.



Kiesler D., Bastuck T., *et al.* (2015), "*Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium*" **17**: 152.

Grunnarsson R., Pilch I., *et al.* (2016), "*The influence of pressure and gas flow on size and morphology of titanium oxide nanoparticles synthesized by hollow cathode sputtering*, Journal of Applied Physics **120**: 044308.



**REVENDICĂRILE BREVETULUI DE INVENȚIE:**

Dispozitiv și metodă cu plasmă de radiofrecvență, cu operare în flux de gaz sau amestec de gaze, folosite pentru sinteza particulelor metalice utilizând un precursor solid, unde procesul de sinteză face uz de funcționarea sursei de plasmă fie în mod continuu fie în mod pulsat, iar prin procesul de erodare/evaporare/condensare la presiune atmosferică al materialului solid metalic din care este realizat electrodul legat la generatorul de putere se obțin particulele metalice.





FIGURILE BREVETULUI DE INVENȚIE:

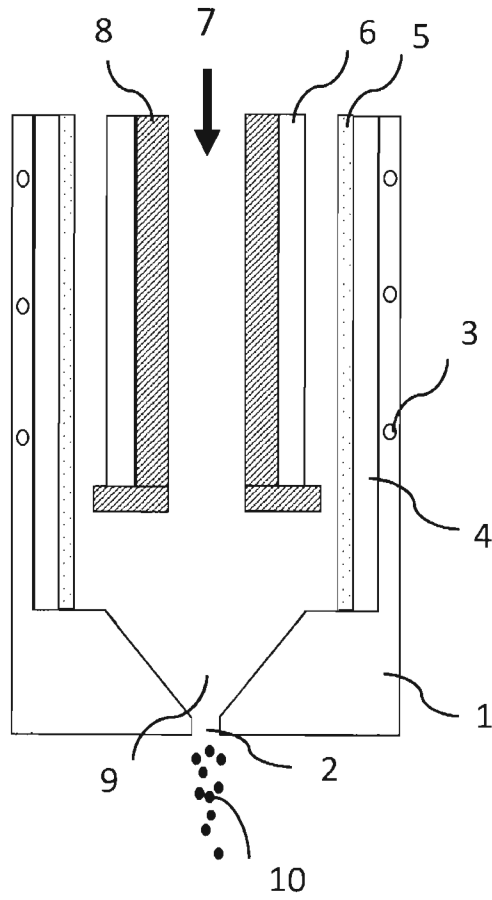


Figura 1



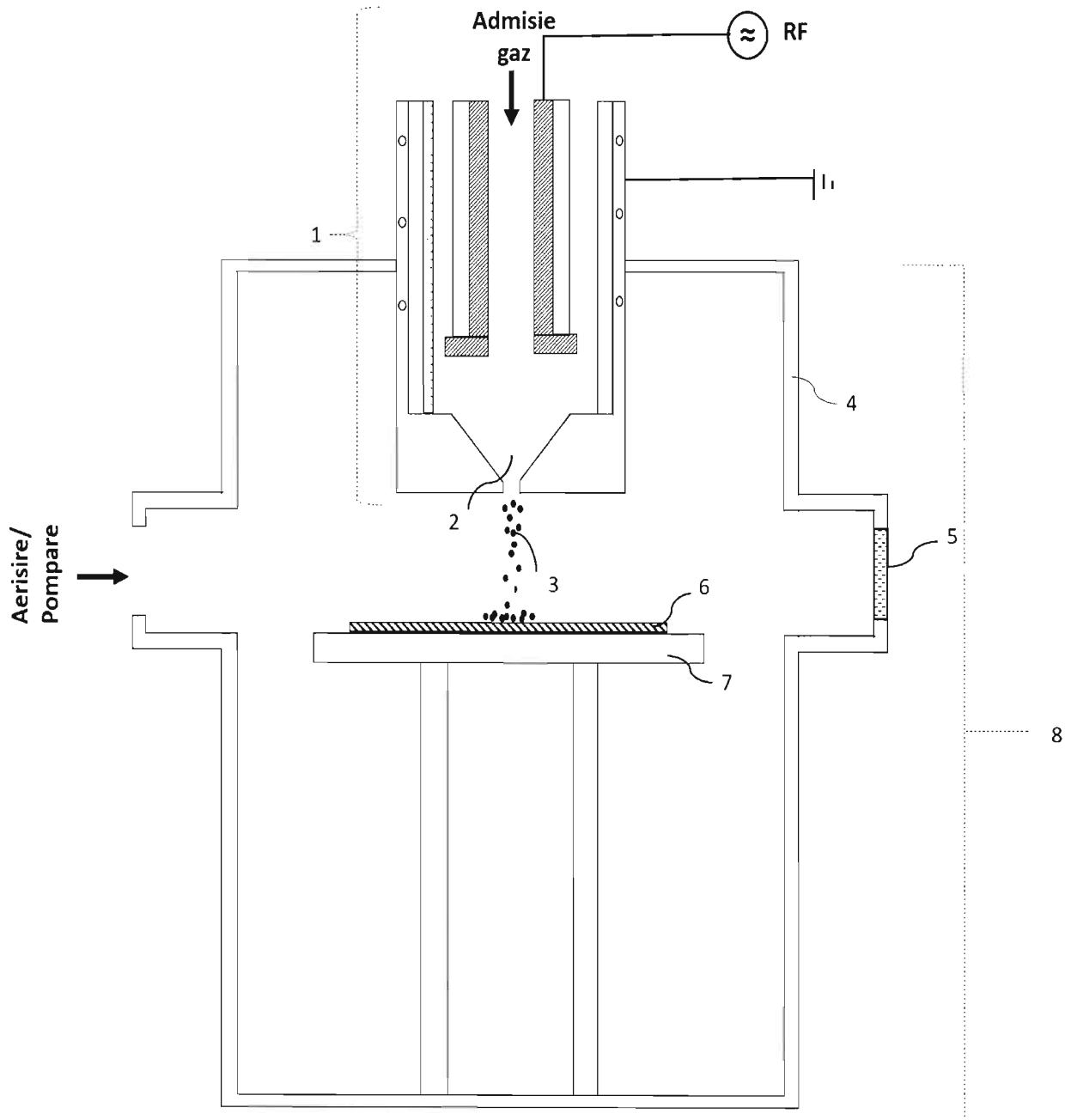


Figura 2



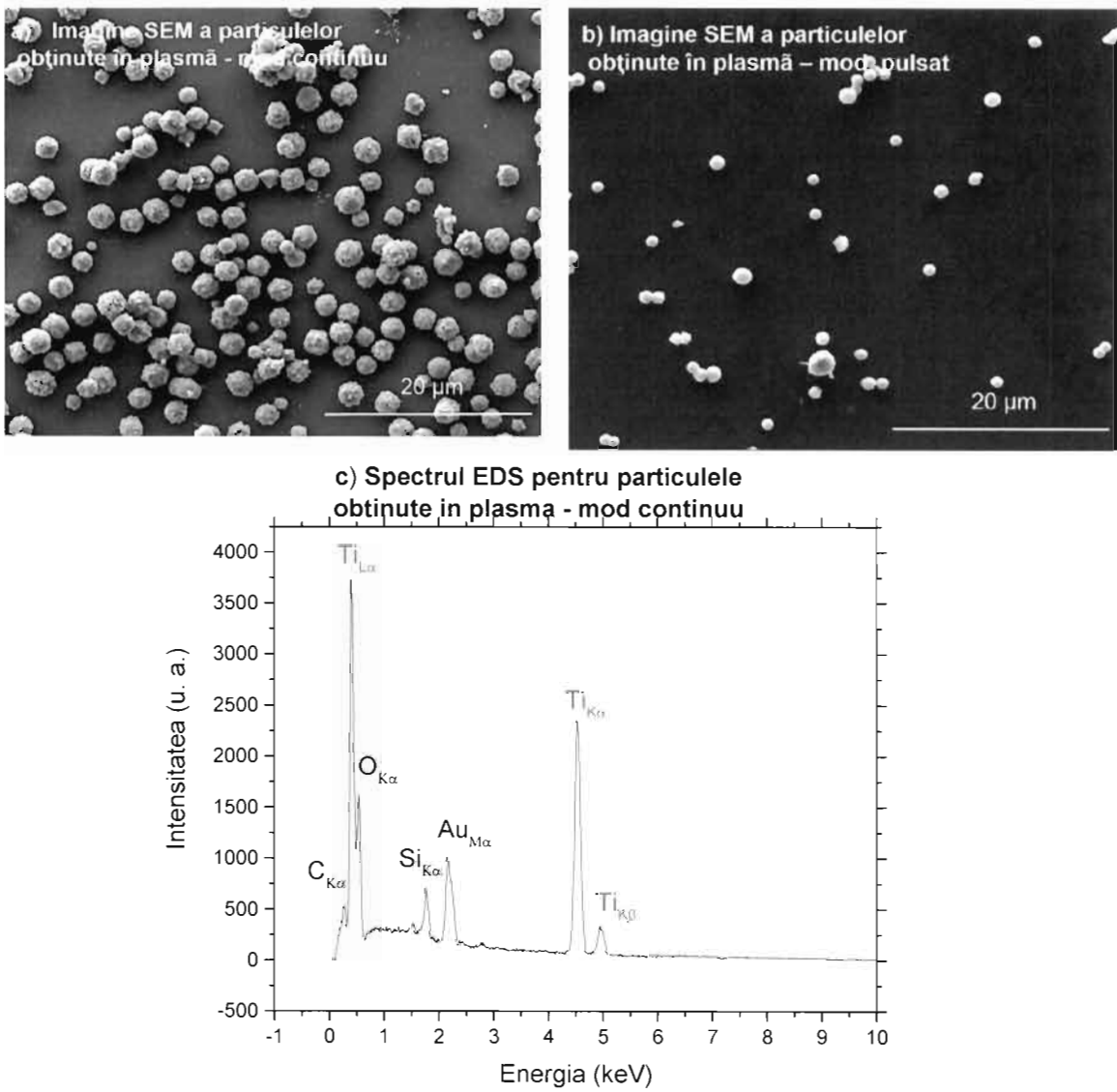


Figura 3