

Raport științific sintetic

(întocmit pe toată perioada de execuție a proiectului până în prezent)

În primele două etape ale proiectului s-a proiectat și realizat instalația de obținere de nanotuburi prin ablație laser din ținte multiple neparalele. Instalația dezvoltată (Fig.1) este versatilă existând posibilitatea de a modifica parametrii de proces cum ar fi: unghiul dintre ținte sau plasmă de ablație, posibilitatea de a folosi ținte din materiale diferite pentru sinteza de materiale noi, posibilitatea de a regla distanța dintre spoturile laser și implicit timpul de coliziune dintre plasmă, posibilitatea de a folosi fascicule laser cu caracteristici diferite pentru fiecare țintă, posibilitatea de a folosi un număr teoretic nelimitat de ținte, posibilitatea de a regla debitul de precursori de ablație prin reglarea dimensiunii aperturii. Instalația de sinteză prezentată mai sus a fost testată în gama parametrilor propuși inițial și corespunde cerințelor pentru sinteza de nanotuburi de carbon.



Fig. 1. Instalația experimentală pentru obținerea de nanotuburi de carbon

În procesul de sinteză a nanotuburilor de carbon, am propus două metode (Fig.2) pentru eliminarea picăturilor și fragmentelor rezultate în urma ablației laser având la bază modul de introducere a fluxului gazos în zona de interacție. Metodele propuse și implementate în cadrul proiectului a dus la obținerea unor pulberi care conțin nanotuburi și alte structuri nanometrice de carbon, eliminând existența particulelor și fragmentelor micronice specifice ablației laser.

Din analiza datelor obținute până în prezent, rezultă că timpul de rezidență a precursorilor plasmă de ablație în zona de creștere a cluster-elor la o temperatură favorabilă formării nanotuburilor (800-1200 °C) este foarte scurt. Din acest motiv, am adus două îmbunătățiri metodei. Prima constă în adaptarea metodei de sinteză, astfel încât plasmă de ablație confinate să fie frânate, iar precursorii din plasmă să fie întorși și colectați în direcția opusă deplasării. A doua adaptare este introducerea unui flux de gaz preîncălzit la temperaturi de minim 800 °C.

În cazul ablației laser, plasma rezultată constă dintr-un amestec de electroni, atomi neutri și ioni caracteristici materialului din care este confecționată ținta. Pe lângă acestea, există o serie de particule și fragmente micronice ejectate din țintă. Plasma de ablație se deplasează întotdeauna perpendicular pe țintă. Prin plasarea țintelor în planuri diferite astfel încât să existe o interacțiune între plasmă de ablație, se poate obține confinarea acestora în direcția dorită.

Particulele/fragmentele ejectate din țintă urmează distribuția plasmei de ablație. Având masa mult mai mare decât componentele plasmei (electroni, ioni, atomi neutri) vor avea o mișcare inerțială în direcția inițială. Traiectoria lor nu va fi modificată major de plasma de ablație. În schimb, plasmă de ablație se vor confina pe direcția rezultantei vitezei. În acest fel, se pot separa cele două componente ale procesului de ablație cu efecte benefice pentru tehnica de sinteză. În cadrul experimentelor au fost folosite ținte de carbon cu conținut de Ni și Co de 1%.

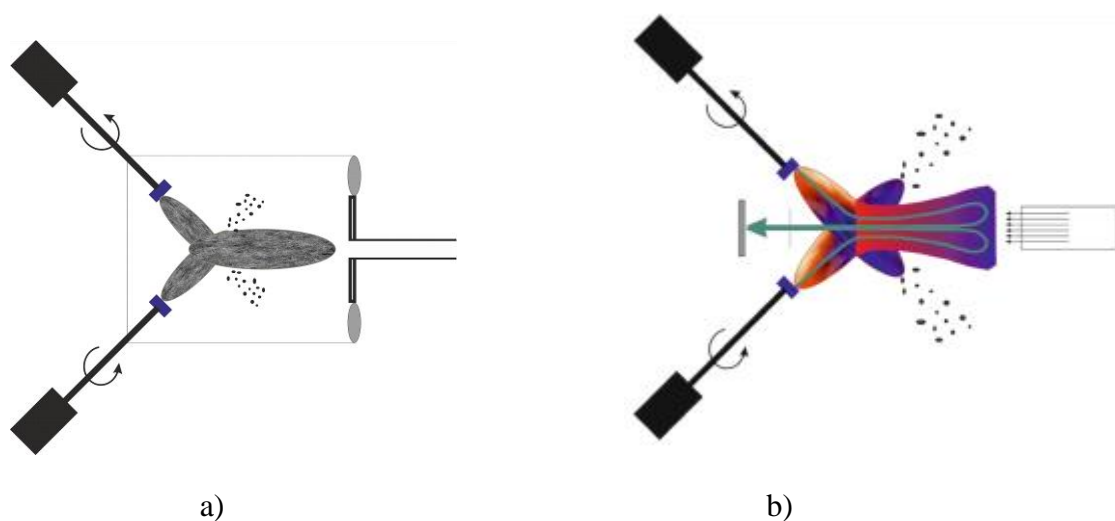


Fig.2. Principiul metodei de ablație laser din ținte multiple neparalele: a) în flux direct de gaz, b) în flux invers de gaz

Prin folosirea celor două metode s-a obținut un amestec de nanotuburi cu un singur și mai mulți pereți, împreună cu alte structuri de carbon netubulare.

Avându-se în vedere rezultatele obținute în etapele anterioare am constatat că timpul de staționare a particulelor ablate în zona de creștere este un factor important în procesul de creștere a nanotuburilor, am considerat ca ar fi util să folosim expertiza care o avem în laborator în obținerea de nanostructuri pe bază de fier și carbon pentru prepararea de ținte. Prin piroliza laser am obținut două tipuri de nanoparticule: de Fe învelite în oxid de fier (Fig.3) și de fier învelit în carbon (Fig.4). Așa cum se poate vedea în cele două figuri, diametrele nanoparticulelor de fier sunt cuprinse între 5 și 10 nm, ceea ce din punctul nostru va permite o creștere controlată a nanotuburilor. Metoda pe care o propunem este nouă și va constitui subiectul unui patent și a unei publicații într-o revistă de specialitate. Compoziția nanopulberii de fier învelit în carbon din care s-a preparat ținta este: Fe 11,5%; C 88,5%, iar nanopulberile de fier Fe 10%; C 90%.

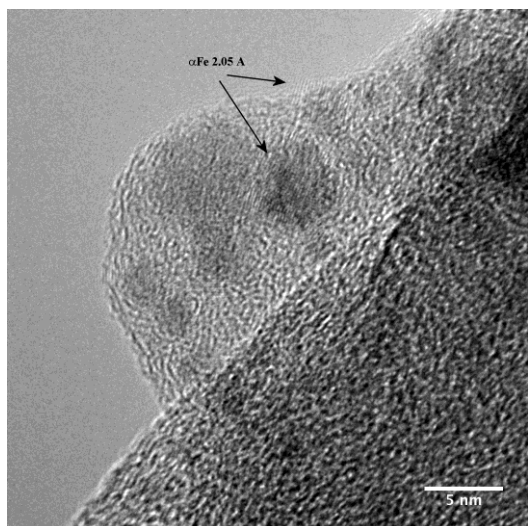


Fig.3. Imagine HRTEM a nanoparticulelor de Fe

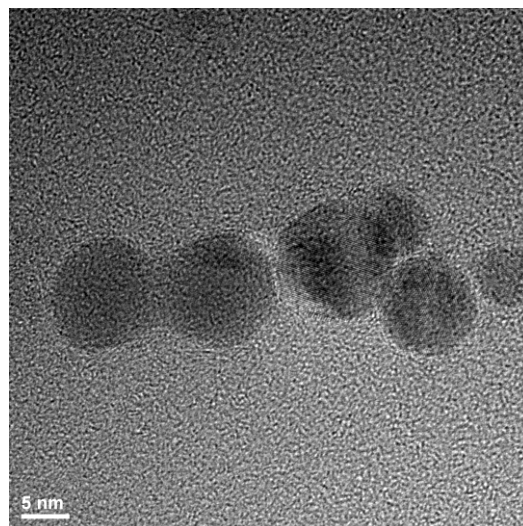


Fig.4 Imagini HRTEM a nanoparticulelor de Fe învelite în carbon

Țintele au fost preparate prin presare la 20 de MPa, având diametrul de 1 cm și grosimea între 0.5 și 1 cm. Parametrii de sinteză folosiți au fost:

- puterea laser 600W
- viteza gazului de antrenare 20 mm/s
- presiunea în camera de ablație 550 torr
- temperatura 1100C

Pulbera colectată în urma experimentelor efectuate a fost analizată prin microscopie electronica de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM). În fig.5 avem imaginea TEM a nanotuburilor obținute din nanopulberi de fier învelite în carbon. În primul rând se poate remarca faptul că nanopulberile de fier din care au fost făcute țintele au constituit catalizatorul pentru creșterea nanotuburilor. De asemenea s-a observat că nu toate nanoparticulele au catalizat și prin urmare condițiile de lucru mai trebuie îmbunătățite. Majoritatea nanotuburilor obținute sunt MWNT (cu pereți multipli) și au diametre mai mici de 20 nm.

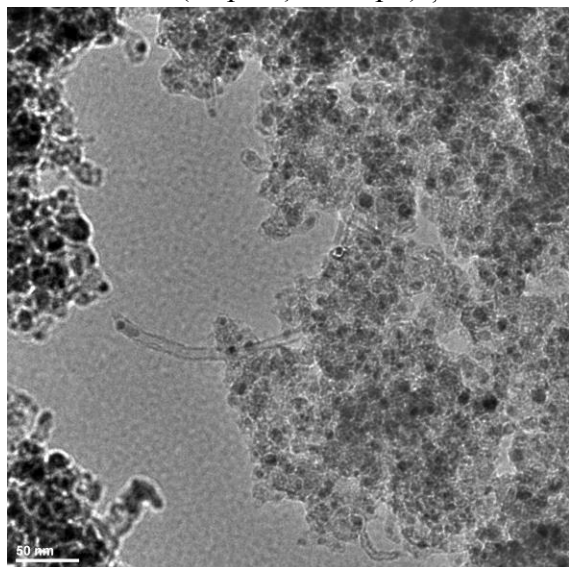


Fig. 5. Imagini TEM ale nanotuburilor obținute din nanopulberi de fier învelite în carbon

În Fig. 6 sunt prezentate imagini TEM ale nanotuburilor obținute din nanopulberi de fier. S-a observat ca nanotuburile sunt tot de tip MWNT, conțin și nanotuburi având structură de tip bamboo-like iar diametrele nanotuburilor sunt mai groase, aproximativ 50 nm. Acest lucru se poate explica prin faptul că particulele de fier au proprietăți magnetice și creează aglomerări de nanoparticule de diametre corespunzătoare grosimii nanotuburilor.

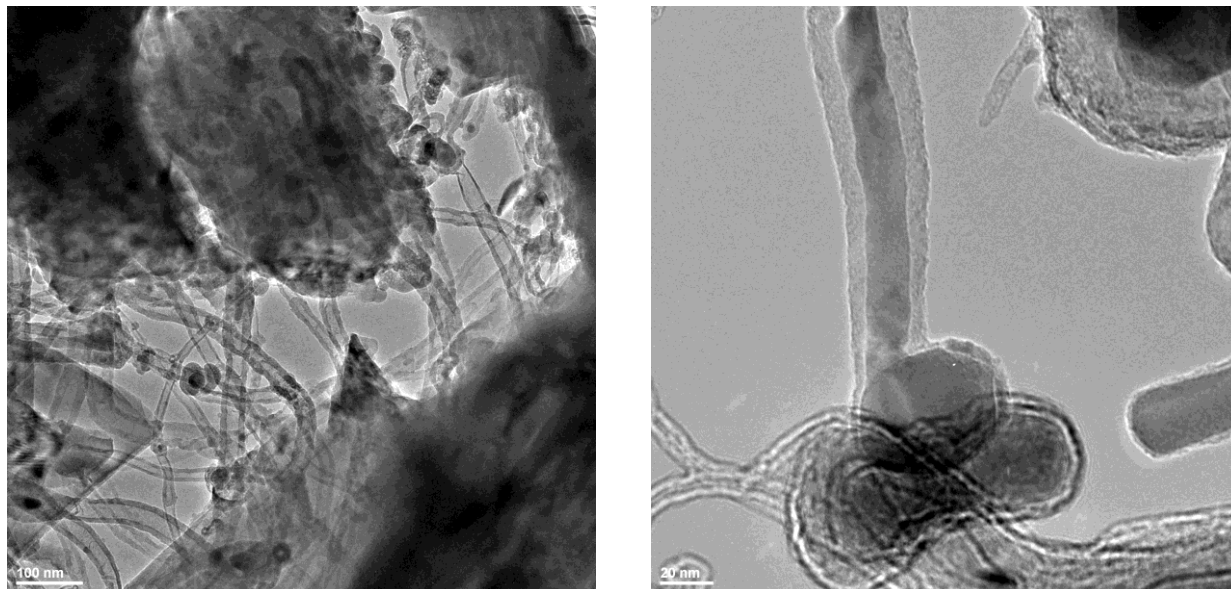


Fig. 6. Imagini TEM ale nanotuburilor obținute din nanopulberi de fier

În vederea îmbunătățirii calităților nanotuburilor avem în vedere în etapa următoare să introducem ca și gaz de confinare în locul argonului, gaze precum C_2H_2 , CO sau C_2H_4 precum și elaborarea unui concept nou de creștere a nanotuburilor prin utilizarea nanopulberilor în prepararea țintelor.

CONCLUZII

În această etapă s-a pus la punct o nouă metodă de creștere a nanotuburilor de carbon prin utilizarea de nanoparticule pe bază de fier și carbon pentru prepararea țintelor. Astfel au fost obținute în principal nanotuburi de carbon cu pereți multipli ce au diametre cuprinse între 10 și 50 nm. Prin optimizarea parametrilor de proces (temperatura, putere laser, viteza gazului de confinare, presiunea în camera de reacție) pentru obținerea calității pe care ne-am propus-o.

Bibliografie

- [1] C. Luculescu, I. Morjan, E. Popovici, METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE LASER ÎN FLUX DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE NEPARALELE, aplicatie brevet OSIM nr. A 00936 / 04.12.2012
- [2] I. Morjan, E. Popovici, C. Luculescu, INSTALAȚIE DE SINTEZĂ MULTIFUNCȚIONALĂ DE MARE PRODUCTIVITATE CU LASER CW CU CO_2 DE NANOTUBURI CARBONICE, aplicatie brevet OSIM nr. A 00935 / 04.12.2012
- [3]. E. Popovici, I. Morjan, FILTRU ELECTROSTATIC CU MARE DEBIT, RECUPERATOR DE PULBERI NANOSTRUCTURATE, SINTETIZATE PRIN PIROLIZA CU LASER, DIN

PRECURSORI LICHIZI SAU GAZOȘI, *Buletinul Oficial de Proprietate Industrial.-BOPI, Sectiunea Brevete de Inventie*, 5/2013, din 30.05.2013, pg. 17-18

[4] L. Gavrilă-Florescu, I. Morjan, E Popovici, C. Luculescu, I.P. Morjan, Dispozitiv de procesare a precursorilor gazosi si solizi pentru obtinerea de nanotuburi carbonice de productivitate mare, utilizand un laser CW cu CO2, cerere brevet OSIM A00946/03.12.2014

Data: 03.12.2015

Director proiect,
Dr. Ing. Ion MORJAN

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ion Morjan', is positioned below the printed name.