



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 071**

51 Int. Cl.:

C01G 1/02 (2006.01)	B22F 9/20 (2006.01)
C22B 5/02 (2006.01)	C22F 1/04 (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01)	C01G 25/02 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)	C01B 13/32 (2006.01)
C01G 99/00 (2006.01)	C22C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99920459 .7**

96 Fecha de presentación : **17.05.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1094910**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2000**

54 Título: **Proceso para la producción de polvos ultrafinos.**

30 Prioridad: **15.05.1998 AU PP3557**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2011

73 Titular/es:
ADVANCED NANO TECHNOLOGIES Pty. Ltd.
12 Leura Street
Nedlands, WA 6907, AU
SAMSUNG CORNING PRECISION MATERIALS
Co., Ltd.

72 Inventor/es: **McCormick, Paul, Gerard y**
Tsuzuki, Takuya

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 071 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de polvos ultrafinos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de polvos ultrafinos y se refiere, particularmente, aunque no exclusivamente, a la producción de polvos ultrafinos que consisten en partículas individuales con tamaños en el intervalo de 1 nm a 200 nm.

10

Antecedentes de la invención

Los polvos ultrafinos tienen un potencial significativo para un amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo catalizadores, medios de grabación magnéticos, materiales optoelectrónicos, fluidos magnéticos y materiales compuestos. Los polvos metálicos ultrafinos se han preparado por métodos físicos, tales como deposición en fase vapor y bombardeo, que tienen superficies de alta calidad, es decir, limpias, y una distribución uniforme del tamaño de partícula. Sin embargo, las aplicaciones industriales para dichos polvos están limitadas por las bajas velocidades de producción y el alto coste. Los métodos de producción químicos alternativos, tales como descomposición térmica y precipitación, actualmente se están estudiando para la preparación de un amplio intervalo de polvos. Los métodos químicos pueden proporcionar grandes cantidades de polvos cerámicos para aplicaciones industriales. Sin embargo, excepto para metales preciosos, los métodos químicos generalmente no se aplican a la producción de polvos metálicos.

La activación mecánica se ha usado para la producción de polvos finos con tamaños de partícula típicamente en el intervalo de 0,2 a 2 micrómetros. Un método para la producción de polvos por activación mecánica es el proceso de aleación mecánica descrito en la Patente de Estados Unidos N° 3.591.362, mediante el cual se forman aleaciones a partir de materiales de partida puros, moliendo una mezcla de polvos en un molino de bolas de alta energía. Durante la molienda, las partículas constitutivas experimentan colisiones repetidas con las bolas de molienda provocando deformación, soldadura y fractura de las partículas, lo que da como resultado el refinamiento microestructural y cambios en la composición que conducen a la formación de aleaciones nanocristalinas o amorfas.

Otro ejemplo del uso de activación mecánica para formar polvos finos, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.328.501 está relacionado con un proceso de reducción mecanoquímica. Este proceso implica la reducción química activada mecánicamente de compuestos metálicos reducibles con un reductor durante la molienda en un molino de bolas de alta energía, para refinar y fabricar metales, aleaciones y polvos compuestos. Durante la molienda, la energía conferida a los reactantes a través de los acontecimientos de colisión bola/reactante provoca la soldadura repetida y fractura de las partículas de reactante. En consecuencia, ocurren reacciones de oxidación/reducción en las interfaces soldadas y las cinéticas de reacción se potencian sin necesidad de altas temperaturas, o fusión, para aumentar las velocidades de reacción intrínsecas.

Un método para la fabricación de polvos ultrafinos con tamaños de partícula menores de 50 nm se describe en la solicitud Internacional N° PCT/AU96/00539. Este proceso implica una reacción química activada mecánicamente entre un compuesto metálico y un reactivo adecuado, que ocurre durante la molienda mecánica o durante el tratamiento con calor posterior del polvo molido. Durante la activación mecánica se forma una estructura compuesta que consiste en granos de nano-dimensiones de la sustancia nanofásica dentro de la matriz de la fase de subproductos. La retirada de la fase de subproductos produce nanopartículas del material deseado.

Las técnicas de la técnica anterior descritas anteriormente requieren la existencia de una reacción química activada mecánicamente entre los polvos de partida para formar partículas de nano-dimensiones. No se sabía previamente que los procesos de molienda mecánica, que no implican la existencia de reacciones químicas entre los constituyentes principales, dieran como resultado polvos que contenían una fracción significativa de partículas con tamaños menores de 50 nm. Por ejemplo, se sabe que los procesos de molienda ultrafina, tales como molienda de desgaste por rozamiento, son eficaces en la producción de polvos con tamaños de partícula medios de aproximadamente 500 nm. Sin embargo, la consecución de tamaños de partícula menores generalmente requiere tiempos de molienda largos y aportes de energía significativos y, por lo tanto, está limitada por consideraciones económicas. La contaminación del producto puede ser también un problema. Además, está ampliamente aceptado que la existencia de lo que se denomina "tamaño de partícula limitante" limita el tamaño de partícula mínimo práctico que puede conseguirse por molienda a valores mayores de 100 nm, independientemente del tipo de molino de bolas empleado.

La Patente Alemana DE 35 05 024 describe un proceso para trituración extremadamente ultrafina de un sólido, en el que al menos un sólido adicional se añade como adyuvante al sólido a triturar, y se tritura junto con el sólido. La mezcla triturada muy finamente de sustancias, compuesta por sólido y adyuvante, se añade a un disolvente, en el que el adyuvante es más soluble que el sólido.

La Solicitud de Patente Internacional WO 97/07917 describe un proceso para la producción de partículas ultrafinas.

El proceso implica someter a una mezcla de un compuesto metálico y un reactivo adecuado a activación mecánica, para aumentar la reactividad química de los reactantes, de manera que puede ocurrir una reacción química que produce una sustancia nanofásica sólida. Se forma también una fase de subproducto que se retira, de manera que la sustancia nanofásica sólida se deja atrás en forma de partículas ultrafinas.

5

Sumario de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la fabricación de polvos ultrafinos, que se está basado en la molienda mecánica de dos o más polvos no reaccionantes. El proceso de la invención está basado en el descubrimiento de que la molienda mecánica de sistemas multifásicos puede usarse para proporcionar un procedimiento mejorado a bajo coste para la producción de polvos ultrafinos.

10

A lo largo de esta memoria descriptiva el término “que comprende” se usa inclusivamente, en el sentido de que puede haber otras características y/o etapas incluidas en la invención que no están definidas o comprendidas expresamente en las características o etapas definidas o descritas específicamente. Lo que dichas otras características y/o etapas pueden incluir resultará evidente a partir de la memoria descriptiva leída en su conjunto.

15

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de polvos ultrafinos, comprendiendo el procedimiento:

20

someter una mezcla de un compuesto metálico precursor adecuado, que tiene una dureza dentro del intervalo de 1 a 5 en la escala de dureza de Mohs, y una fase de diluyente no reactante, en el que la fracción en volumen de la fase de diluyente no reactante supera el 80%, a una molienda mecánica que, mediante el proceso de activación mecánica, reduce la microestructura de la mezcla a la forma de granos de nano-dimensiones del compuesto metálico, dispersados uniformemente en la fase de diluyente;

25

tratar con calor el polvo molido para convertir los granos de nano-dimensiones del compuesto metálico en una fase de óxido metálico deseada; y

retirar la fase de diluyente, de manera que dichos granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico se dejen atrás en forma de un polvo ultrafino.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de polvos ultrafinos, comprendiendo el proceso:

30

proporcionar un compuesto metálico precursor adecuado tratado con calor para convertir el compuesto metálico en una fase de óxido metálico deseada; en el que la fase de óxido metálico tiene una dureza dentro del intervalo de 1 a 5 en la escala de dureza de Mohs;

35

someter una mezcla de la fase de óxido metálico y una fase de diluyente no reactante, en la que la fracción en volumen de la fase de diluyente no reactante supera el 80%, a molienda mecánica que, mediante el proceso de activación mecánica, reduce la microestructura de la mezcla a la forma de granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico deseada, dispersados uniformemente en la fase de diluyente; y,

40

retirar la fase de diluyente, de manera que dichos granos de nano-dimensiones de la fase óxido metálico deseada se dejan atrás en forma de un polvo ultrafino.

La expresión “polvo ultrafino” como se ha usado anteriormente y se usa a lo largo del resto de la memoria descriptiva, se refiere a partículas de nano-dimensiones dispersadas individuales, en forma de polvo, e incluye partículas en polvo en el intervalo de tamaño de 1 nm a 200 nm o, más típicamente, en el intervalo de tamaño de 10 nm a 100 nm.

45

En una forma preferida de la invención, la molienda mecánica y activación se realizan dentro de un molino mecánico, por ejemplo, un molino de bolas. La activación mecánica ocurre en un molino de bolas cuando el medio de molienda, típicamente bolas de acero o cerámicas, se mantienen en un estado de movimiento relativo continuo, con un material liberado por la aplicación de energía mecánica, de manera que la energía conferida al material alimentado durante las colisiones bola-alimento-bola y bola-alimento-revestimiento es suficiente para provocar la activación mecánica.

50

A lo largo del resto de la memoria descriptiva se hará referencia a la activación mecánica realizada dentro del molino de bolas. Los ejemplos de este tipo de molino son molinos de desgaste por rozamiento, molinos oscilantes, molinos de torre, molinos planetarios, molinos vibratorios y molinos de bolas de tipo dependientes de la gravedad.

55

Se apreciará que la activación mecánica puede conseguirse también por cualquier medio adecuado distinto de molienda con bolas. Por ejemplo, la activación mecánica puede conseguirse también usando molinos de chorros, molinos de varilla, molinos de rodillo o molinos de trituración. Durante la activación mecánica los acontecimientos de colisión bola-polvo provocan que las partículas de polvo se deformen y fracturen. Ocurre la soldadura en frío de las partículas solapantes, entre las superficies formadas por la fractura previa. Los procedimientos competitivos de deformación, fractura y soldadura continúan durante la molienda y dan como resultado un refinamiento microestructural. Aunque los cambios en la microestructura que ocurren durante la activación mecánica dependen de las propiedades mecánicas de los polvos constituyentes, generalmente se desarrolla una microestructura a nanoescala, con la condición de que se haya realizado suficiente molienda. La activación mecánica de una mezcla

60

65

de polvos que tiene una dureza relativamente baja provoca el desarrollo de una estructura laminada compuesta en las fases tempranas de la molienda. Cada acontecimiento de colisión bola/polvo puede verse como una micro-forja, aplanando las partículas en capas que se fracturan al alcanzar tensiones suficientemente altas. Las características de soldadura y coalescencia deberían depender de la dureza relativa de los polvos respectivos. Con molienda

5 adicional, la microestructura de las partículas se refina en una estructura nanocompuesta que consistente en una mezcla de granos con un tamaño de 1-20 nm de las dos fases de partida. La molienda mecánica puede provocar también el desorden y amorfización de las fases de polvo respectivas. La ductilidad de los polvos constitutivos no es necesariamente un requisito para que se forme una mezcla a nanoescala.

10 Después de la activación mecánica el polvo molido se trata con calor para descomponer térmicamente el compuesto metálico en la fase de óxido, desprendiendo un gas tal como H_2O , CO_2 y SO_3 . Durante la etapa de descomposición térmica no ocurre reacción entre el compuesto metálico y las fases diluyentes. Para conseguir tamaños de partícula mínimos la temperatura de descomposición térmica es preferiblemente suficientemente baja para evitar la aparición de crecimiento de granos de la fase de óxido metálico.

15 La etapa de retirar la fase de diluyente puede implicar el someter la estructura nanocompuesta a un disolvente adecuado que retira selectivamente la fase de diluyente, aunque no reacciona con la fase óxido metálico.

20 En una forma del proceso de la invención, el compuesto metálico es un hidróxido, carbonato, sulfato, oxiclورو u otro compuesto que se descompone al calentar en aire para formar un óxido del metal, y el diluyente es una sal que no reacciona con el compuesto metálico y que se disuelve fácilmente en un disolvente.

25 Típicamente, el compuesto metálico precursor se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de cerio, $Ce(OH)_4$, oxiclورو de zirconio, $ZrOCl_2$, carbonato de cerio $Ce_2(CO_3)_3$, carbonato básico de cinc, $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$, cloruro de estaño, $SnCl_2$, sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, sulfato de titanilo, $TiOSO_4$, hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, carbonato de bario, $BaCO_3$ y dióxido de titanio, TiO_2 .

La elección del compuesto metálico y las fases de diluyente típicamente está basada en las siguientes consideraciones:

30 (1) propiedades mecánicas que facilitan la formación de la estructura a nanoescala durante la molienda. Una baja dureza de la fase de compuesto metálico es deseable para asegurar la deformación y fractura de las partículas durante la molienda, de manera que una microestructura nanocompuesta, que consiste en granos aislados de la fase de compuesto metálico, embebida en la fase de diluyente, se desarrolla durante la molienda. La dureza de Mohs de la fase de compuesto metálico está dentro del intervalo de 1 a 5. Si la dureza de la fase

35 de compuesto metálico es demasiado alta, como generalmente es el caso con las partículas de óxido cerámico, las fuerzas generadas durante los acontecimientos de colisión bola/polvo pueden ser insuficientes para provocar la deformación y fractura de la fase y, por lo tanto, el refinamiento de la microestructura puede no ocurrir durante la molienda. Para optimizar la soldadura conjunta de las fases y la formación de una nanoestructura compuesta las dos fases que se muelen debería tener propiedades mecánicas similares.

40 (2) baja abrasividad. La baja abrasividad es deseable para minimizar la contaminación del producto en polvo por las bolas de molienda y el recipiente del molino.

45 (3) el compuesto metálico precursor debería convertirse en el óxido por calentamiento a temperaturas relativamente bajas. La conversión del compuesto metálico que se está moliendo a la fase deseada debería ocurrir a temperaturas suficientemente bajas para que no ocurra el engrosamiento significativo de las partículas, para conseguir un tamaño de partícula mínimo.

(4) el compuesto metálico precursor debería ser preferentemente uno que se usa en un procesamiento convencional del material de producto.

50 Los compuestos metálicos usados como precursores, o formados en fases intermedias en procesos convencionales de separación y purificación, generalmente serán de menor coste respecto a los materiales de partida alternativos y, por lo tanto, proporcionan la base de un proceso de menor coste. Dichos compuestos metálicos incluyen sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, o hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$, para la fabricación de alúmina de alta pureza, carbonato de cerio, $Ce_2(CO_3)_3$ o hidróxido de cerio, $Ce(OH)_4$, para la fabricación de óxido de cerio y oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2$) para la fabricación de zirconia. Otros compuestos metálicos posibles incluyen carbonato básico de cinc, $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$, cloruro de estaño, $SnCl_2$, sulfato de titanilo, $TiOSO_4$, carbonato de bario, $BaCO_3$ y dióxido de titanio, TiO_2 . Con algunos compuestos metálicos puede ser deseable retirar cualquier agua fijada antes de la molienda.

55 (5) la fase de diluyente debe tener una baja tendencia a aglomerarse durante la molienda, particularmente en presencia de pequeñas cantidades de agua.

60 (6) la fase de diluyente no debería reaccionar con el compuesto metálico o su óxido durante cualquier fase del proceso.

(7) la fase de diluyente debe presentar una alta solubilidad en disolventes comunes, tales como agua o alcohol, para facilitar su retirada.

65 La fase de diluyente debe añadirse en una cantidad suficiente respecto a la fase de compuesto metálico, de manera

que la fracción en volumen del diluyente sea suficientemente alta para que los granos de nano-dimensiones del compuesto metálico se desarrollen durante la molienda como granos totalmente separados, embebidos en la fase de diluyente. La fracción en volumen de la fase de diluyente supera el 80% para asegurar granos de nano-dimensiones totalmente separados. Una fase de diluyente adecuada puede seleccionarse entre el grupo que consiste en NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaO y MgO.

En otra forma de la invención, el compuesto metálico puede ser una fase de óxido que tiene las propiedades de molienda requeridas para formar nanogranos cuando se muele con un diluyente.

En otra forma de la invención, dos o más compuestos metálicos, o una mezcla de un compuesto metálico y un óxido de metal, pueden molerse con una fase de diluyente para formar una estructura nanocompuesta que consiste en nanopartículas separadas del compuesto de las fases de compuesto metálico embebidas en la fase de diluyente. Durante el tratamiento con calor las fases de compuesto metálico pueden reaccionar entre sí para formar nanopartículas de la fase deseada dentro de la fase de diluyente inerte.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe adicionalmente y se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no deben considerarse como limitantes de la invención de ninguna manera, que deben leerse junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una micrografía TEM de nanopartículas de CeO₂ en una muestra molida durante 6 horas y calcinada a 500°C;

La Figura 2 es una representación gráfica del efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de partícula eficaz del polvo de CeO₂;

La Figura 3 es una micrografía TEM de las nanopartículas de SnO₂ formadas en una muestra molida durante tres horas y calcinada a 800°C;

La Figura 4 es una micrografía TEM de las nanopartículas de TiO₂ formadas en una muestra molida durante tres horas y calcinada a 700°C;

La Figura 5 es una micrografía TEM de las nanopartículas de BaTiO₃ formadas en una muestra molida durante 2 horas y calcinada a 700°C.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Ejemplo 1 - Síntesis de partículas de CeO₂ ultrafinas a partir de Ce(OH)₄

Los materiales usados fueron Ce(OH)₄ (97%, malla -100) y NaCl (> 99,5%, ≤ 500 μm). La mezcla de partida de Ce(OH)₄ y NaCl en polvo contenía un 28,4% de Ce(OH)₄, correspondiente a Ce(OH)₄ + 9 NaCl, se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de aire en un vial de acero endurecido, con bolas de molienda de acero de 12,7 mm de diámetro. La proporción en masa de la bola a carga de polvo era 40:1. La molienda se realizó en una mezcladora/molino SPEX 8000 durante tiempos que variaban de 1 a 10 horas. Después de la molienda el polvo se calcinó en aire a 500°C durante 1 hora. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua destilada, usando un baño ultrasónico y una centrífuga. El polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C. El tamaño de partícula de CeO₂ resultante se midió por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y área superficial BET, que estaba en el intervalo de 10 a 30 nm. La Figura 1 muestra nanopartículas típicas en una muestra molida durante 6 horas.

En un segundo experimento, un molino de desgaste por rozamiento de 1 litro se usó para moler la mezcla de Ce(OH)₄ y NaCl, en lugar del molino SPEX. La mezcla de partida contenía un 28,4% en peso de Ce(OH)₄ y NaCl, correspondiente a Ce(OH)₄ + 9 NaCl, se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de argón en el molino de desgaste por rozamiento con bolas de molienda de zirconio de 2,5 mm de diámetro. La proporción en masa de bola a carga de polvo era 20:1. La molienda se realizó durante 0,5 horas. Después de la molienda el polvo se calcinó en aire durante 1 hora a 500°C. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua destilada, usando un baño ultrasónico y una centrífuga, y el polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C.

La Figura 2 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de partícula eficaz del polvo de CeO₂ calculado a partir de las mediciones de área superficial BET, suponiendo partículas esféricas. Un cambio en la pendiente del tamaño de partícula frente a la curva de temperatura ocurre a la temperatura de fusión del diluyente NaCl. Como se muestra en la Figura 2, un amplio intervalo de partículas, de menos de 20 nm a más de 400 nm, se obtuvieron eligiendo la temperatura de calcinación apropiada.

Ejemplo 2 - SnO₂ a partir de SnCl₂

Los materiales usados fueron SnCl₂ (>99%) y NaCl (99,5%). La mezcla de partida de SnCl₂ y NaCl en polvo, con una proporción en volumen de 1:10 y una masa total de 5 g, se cargó en una mezcladora/molino SPEX con 50 g de medio de molienda de acero de 6,4 ml de diámetro, en una atmósfera de argón. La proporción en masa de bola a polvo era de 10:1. La molienda se realizó durante tres horas. Después de la molienda, el polvo se recoció a 800°C en una atmósfera de aire durante 30 minutos para oxidar el SnCl₂. La retirada del diluyente NaCl se realizó lavando

el polvo recocido con agua destilada. El polvo lavado se secó en un horno a 60°C. Se obtuvieron nanopartículas equiaxiales separadas de SnO₂. Las partículas tenían un tamaño de 20-200 nm, y poseían muchas facetas superficiales. La Figura 3 muestra una micrografía electrónica de transmisión (TEM) de las partículas de SnO₂ formadas después del tratamiento con calor.

5

Ejemplo 3 - AlO₃ a partir de Al(OH)₃

Los materiales usados fueron Al(OH)₃ (malla -100) y NaCl (>99,5%, ≤ 500 μm). La mezcla de partida de Al(OH)₃ y NaCl en polvo que contenía un 9% en peso de Al(OH)₃, correspondiente al 10% en volumen de Al(OH)₃, se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de nitrógeno, en un molino de desgaste por rozamiento de 7 litros, que contenía 25 kg de bolas de molienda de acero inoxidable de 6 mm de diámetro. La proporción en masa de bola a carga de polvo era 22,1. El tiempo de molienda fue de 2 horas. Después de la molienda el polvo se calcinó en aire a 850°C durante 1 hora. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua desionizada usando un baño ultrasónico y una centrifuga. El polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C. Las mediciones de difracción de rayos X mostraron que se formaba gamma alúmina durante el tratamiento con calor por deshidratación del Al(OH)₃. El tamaño de partícula de Al₂O₃ resultante, determinado a partir de las mediciones de área superficial BET era de 11 nm.

20

Ejemplo 4 - ZrO₂ a partir de ZrOCl₂

Los materiales usados fueron ZrOCl₂*nH₂O y NaCl (>99,5%, ≤ 500 μm). El ZrOCl₂*nH₂O tal cual se recibió se secó en un horno para retirar el H₂O fijada. La mezcla de partida de 10 g de ZrOCl₂ y 115 g de NaCl en polvo, correspondiente al 10% en volumen de ZrO₂, se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de argón en un molino de desgaste por rozamiento de 1 l que contenía 2,5 kg de bolas de molienda de zirconia de 2,5 mm de diámetro. La molienda se realizó durante 1 hora. Después de la molienda, el polvo se calcinó en aire a 500°C durante 1 hora para descomponer el ZrOCl₂ en ZrO₂. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua desionizada, usando un baño ultrasónico y una centrifuga. El polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C. Las mediciones de difracción de rayos X mostraron que se habían formado granos tetragonales o cúbicos durante la calcinación. El tamaño de partícula de ZrO₂ resultante determinado a partir de las mediciones de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y área superficial BET era de 10 nm.

30

Ejemplo 5 - ZnO a partir de ZnCO₃*2Zn(OH)₂

Los materiales usados fueron ZnCO₃*2Zn(OH)₂ y NaCl en polvo, con una mezcla de partida que contenía un 14,4% en peso de ZnCO₃*2Zn(OH)₂, correspondiente al 10% en volumen de ZnO, que se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de aire en un vial de acero endurecido, con bolas de molienda de acero de 4,8 mm de diámetro. La proporción en masa de bolas a carga en polvo era de 10:1. La molienda se realizó en una mezcladora/molino SPEX 8000 durante 3 horas. Después de la molienda el polvo se calcinó en aire a 300°C durante 1 hora. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua desionizada, usando un baño ultrasónico y una centrifuga. El polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C. El examen por microscopía electrónica de transmisión mostró que el polvo consistía en partículas separadas, con un tamaño de 5 - 20 nm. La medición del área superficial BET era de 35,6 m² / gramo, que correspondía a un tamaño de partícula eficaz de 33 nm. El tamaño de cristalita medio a partir de las mediciones de difracción de rayos X era de 13 nm.

45

Ejemplo 6 - Titanato de Bario en polvo a partir de BaCO₃ y TiO₂

Los materiales usados fueron BaCO₃ (malla -100), TiO₂ y NaCl (≤ 500 μm). La mezcla de partida consistía en 1,5 g de BaCO₃, 0,6 g de TiO₂ y 5,9 g de NaCl en polvo, que se cargó y cerró herméticamente en una atmósfera de aire en un molino SPEX con bolas de molienda de acero endurecido de 9,6 mm de diámetro. La proporción en masa de bola a carga de polvo era de 10. La molienda se realizó durante dos horas. Después de la molienda el polvo se calcinó en una atmósfera de argón a 700°C durante 30 minutos. La retirada del NaCl se realizó lavando el polvo con agua destilada, usando un baño ultrasónico y una centrifuga. El polvo lavado se secó por evaporación en aire a 60°C. El examen por microscopía electrónica de transmisión mostró que el polvo de BaTiO₃ consistía en partículas separadas, con un tamaño de 60 nm (véase la Figura 5).

55

Ejemplo 7 - TiO₂ a partir de TiOSO₄.xH₂SO₄.yH₂O

Los materiales usados fueron TiOSO₄.xH₂SO₄.yH₂O (>99%) y NaCl (99,5%). La mezcla de partida de TiOSO₄.xH₂SO₄.yH₂O y NaCl en polvo, con una masa total de 5 g, se cargó en una mezcladora/molino SPEX con 50 g de medios de acero endurecido de 4,8 mm de diámetro, en atmósfera de argón. El NaCl y TiOSO₄.xH₂SO₄.yH₂O se secaron a 150°C durante 18 horas y 350°C durante una hora, respectivamente, en una atmósfera de aire antes de su uso. La proporción en masa de bola a polvo era de 10:1. La molienda se realizó durante tres horas. Después de la molienda, el polvo se recoció a 700°C en una atmósfera de aire durante 30 minutos para formar TiO₂. La retirada del diluyente NaCl se realizó lavando el polvo recocido con agua destilada. El polvo lavado se secó en un horno a 60°C.

65

Las mediciones de difracción de rayos X mostraron que se formó TiO_2 de tipo anatasa durante el tratamiento con calor, por descomposición térmica de $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. La mezcla de partida, con una proporción en peso entre $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ y NaCl de 1:1,5, dio como resultado nanopartículas equiaxiales separadas de TiO_2 con tamaños de 30-150 nm. El área superficial BET era de $14,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cambiar la mezcla de partida a una proporción en peso entre $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ y NaCl de 1:9 dio como resultado nanopartículas equiaxiales separadas de TiO_2 , con tamaños de 10-80 nm (Figura 4). El área superficial BET era de $25,2 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde a un tamaño de partícula medio de 61 nm. La Figura 4 muestra una micrografía electrónica de transmisión de partículas de TiO_2 formadas después del recocido.

Ejemplo 8 - CeO_2 a partir de $\text{Ce}(\text{OH})_4$

Los materiales usados fueron $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (>99%) y NaCl (99,5%). Antes de la molienda el NaCl se secó a 120°C durante 24 horas y el $\text{Ce}(\text{OH})_4$ se calcinó a 550°C durante 0,5 horas para formar CeO_2 . La mezcla de partida de CeO_2 y NaCl en polvo, con una proporción en volumen de 1:10 y una masa total de 2,4 g, se cargó en una mezcladora/molino SPEX con 96 g de medio de molienda de acero de 12,7 mm de diámetro. La proporción en masa de bola a polvo era de 40:1. La molienda se realizó durante seis horas. La retirada del diluyente NaCl se realizó lavando el polvo recogido con agua destilada. El polvo lavado se secó en un horno a 60°C . Se obtuvieron nanopartículas equiaxiales separadas de CeO_2 . Las partículas tenían un tamaño de 3-20 nm y el área superficial mediada por análisis BET era de $53,9 \text{ m}^2/\text{g}$, correspondiente a un tamaño de partícula de 15,6 nm.

El proceso para la producción de polvos ultrafinos usando activación mecánica, como se ha descrito anteriormente, tiene un número de ventajas sobre los métodos de procesamiento convencionales, incluyendo:

(i) El proceso es un proceso básicamente a baja temperatura y, por lo tanto, no requiere los sistemas de control complejos asociados con algunos métodos de producción químicos y físicos.

(ii) El proceso posibilita un grado significativo de control sobre el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de las partículas en el polvo ultrafino, controlando los parámetros de activación mecánica y tratamiento de calor.

(iii) El proceso permite el uso de materiales de partida de bajo coste. Los compuestos metálicos usados como precursores o formados en fases intermedias en procesos de separación y purificación convencionales pueden ser adecuados.

(iv) El proceso es relativamente barato y tiene una alta velocidad de producción, de manera que puede modificarse fácilmente para la síntesis de partículas ultrafinas a una escala comercial.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos, comprendiendo el proceso:
 5 someter una mezcla de un compuesto metálico precursor adecuado, que tiene una dureza dentro de un intervalo de 1 a 5 en la escala de dureza Mohs, y una fase de diluyente no reactante, siendo la fracción en volumen de la fase de diluyente no reactante mayor del 80%, a molienda mecánica que, mediante el proceso de activación mecánica, reduce la microestructura de la mezcla a la forma de granos de nano-dimensiones del compuesto metálico, dispersados uniformemente en la fase de diluyente;
 10 tratar con calor el polvo molido, para convertir los granos de nano-dimensiones del compuesto metálico en una fase de óxido metálico deseada; y
 retirar la fase de diluyente, de manera que los granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico se dejan atrás en forma de polvo ultrafino.
2. Un procedimiento para la producción de polvos ultrafinos, comprendiendo el proceso:
 15 proporcionar un compuesto metálico precursor tratado con calor, para convertir el compuesto metálico en un fase de óxido metálico deseada, en el que la fase de óxido metálico tiene una dureza dentro de un intervalo de 1 a 5 en la escala de dureza Mohs;
 someter una mezcla de la fase de óxido metálico deseada y una fase de diluyente no reactante, siendo la fracción en volumen de la fase de diluyente no reactante mayor del 80%, a molienda mecánica que, mediante el
 20 proceso de activación mecánica, reduce la microestructura de la mezcla a la forma de granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico deseada, dispersados uniformemente en la fase de diluyente; y
 retirar la fase de diluyente, de manera que dichos granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico se dejan atrás en forma de polvo ultrafino.
3. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho polvo ultrafino incluye partículas de polvo en el intervalo de tamaño de 1 nm a 200 nm.
4. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que dicho polvo ultrafino incluye partículas en polvo en el intervalo de tamaño de 1 nm a 50 nm.
5. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que dicha etapa de tratamiento con calor se realiza calcinando a una temperatura dentro del intervalo de 300°C a 850°C, seleccionada para minimizar la aparición de crecimiento de granos de la fase de óxido metálico y, de esta manera, controlar el tamaño de partícula.
6. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que la dureza del compuesto metálico precursor se selecciona para asegurar que la deformación y la fractura de las partículas ocurre durante la molienda mecánica, tal como para formar una estructura nanocompuesta que consiste en granos de nano-dimensiones aislados del compuesto metálico embebido en la fase de diluyente.
7. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico precursor es un hidróxido, carbonato, sulfato, oxiclورو u otro compuesto que se descompone al calentarlo en aire para formar un óxido del metal, y el diluyente es una sal que no reacciona con el compuesto metálico, que no se vaporiza fácilmente durante el calentamiento y que se disuelve fácilmente en un disolvente.
8. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 7, en el que el compuesto metálico precursor se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de cerio, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, oxiclورو de zirconio, ZrOCl_2 , carbonato de cerio, $\text{Ce}_2(\text{CO})_3$, carbonato de cinc, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$, hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, carbonato de bario, BaCO_3 , dióxido de titanio, TiO_2 , carbonato básico de cinc, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$, cloruro de estaño, SnCl_2 , sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y sulfato titanilo, TiOSO_4 .
9. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que la fracción en volumen de la fase de diluyente supera el 80%, y se selecciona de manera que la fracción en volumen del diluyente es suficientemente alta para los granos de nano-dimensiones del compuesto metálico a desarrollar durante la molienda como granos totalmente separados embebidos en la fase de diluyente.
10. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 9, en el que la fase de diluyente se selecciona entre el grupo que consiste en NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , NaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO y MgO .
11. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 6, en el que dicha etapa de retirar la fase de diluyente implica someter la estructura nanocompuesta a un disolvente adecuado que retira selectivamente la fase de diluyente, aunque no reacciona con la fase de óxido metálico.
12. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 11, en el que la fase de diluyente es NaCl y el disolvente adecuado es agua destilada.

13. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que el compuesto metálico precursor es una fase de óxido metálico que tiene propiedades metálicas adecuadas para formar granos de nano-dimensiones de la fase de óxido metálico deseada durante la molienda con la fase de diluyente.

- 5 14. Un proceso para la producción de polvos ultrafinos como se define en la reivindicación 3, en el que el compuesto metálico precursor es uno de una pluralidad de compuestos metálicos que, cuando se muele con la fase de diluyente, forma una estructura nanocompuesta que consiste en nanopartículas separadas de las fases de compuesto metálico embebidas en la fase de diluyente.

10

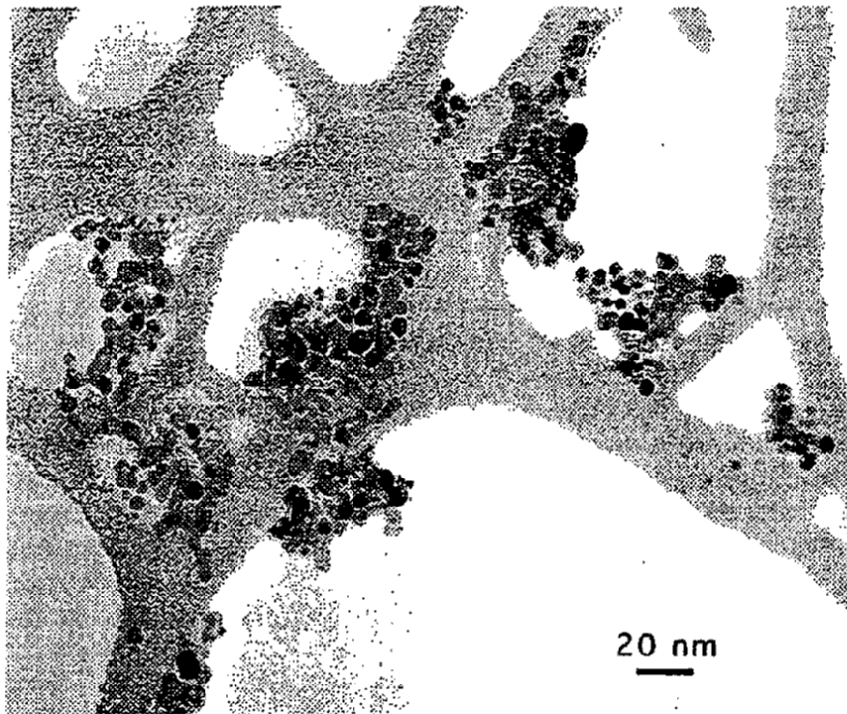


FIG. 1.

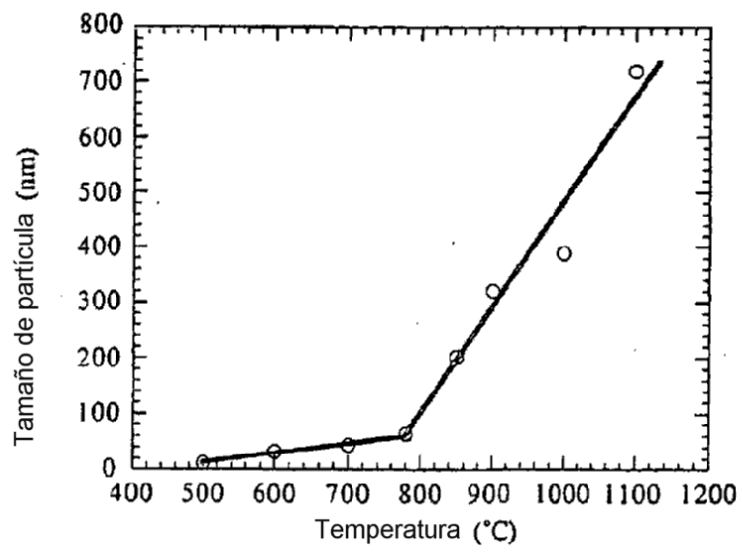


FIG. 2.



FIG. 3.

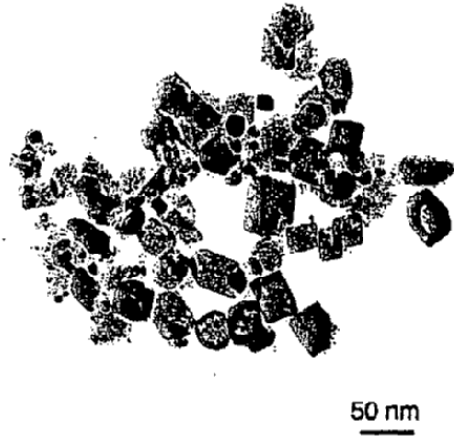


FIG. 4.

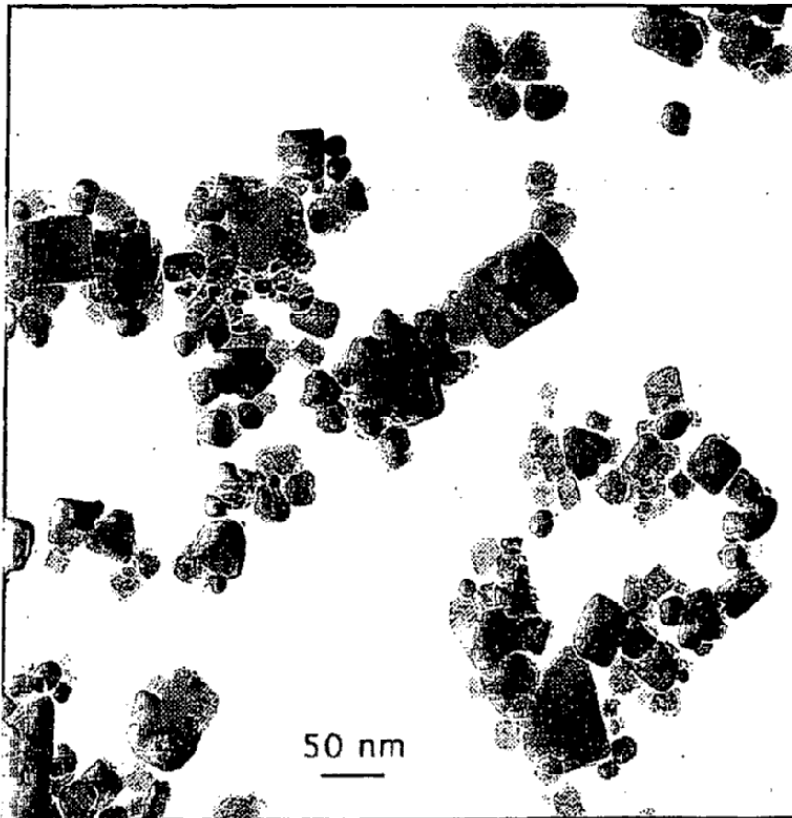


FIG. 5.