

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 131**

51 Int. Cl.:

C04B 35/468 (2006.01)

C01B 13/36 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2009 E 09749220 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2274255**

54 Título: **Procedimiento para preparar polvo cerámico avanzado usando dicarboxilatos de onio**

30 Prioridad:

03.04.2008 US 42173 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.02.2013

73 Titular/es:

**SACHEM, INC. (100.0%)
821 East Woodward Street
AustinTexas 78704, US**

72 Inventor/es:

WILSON, WILFRED WAYNE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 131 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

Procedimiento para preparar polvo cerámico avanzado usando dicarboxilatos de onio.

Campo técnico

5 La presente se invención se refiere a la preparación de polvos cerámicos avanzados, usando compuestos de dicarboxilatos de cationes –onio, como un agente precipitante para precipitar precursores de polvos cerámicos a partir de soluciones de los metales, y la posterior conversión de los precursores de los polvos cerámicos en el material de óxido metálico deseado. El agente precipitante de dicarboxilato de catión –onio se puede usar en un procedimiento de co-precipitación para la precipitación de los polvos cerámicos deseados, con el fin de obtener materiales cerámicos avanzados.

10 Antecedentes

Los polvos cerámicos se producen para diversos usos, que incluyen componentes mecánicos especializados, revestimientos para componentes mecánicos, en dispositivos semiconductores (por ejemplo, como estructuras con alta constante dieléctrica K), dispositivos superconductores, sensores del movimiento, pilas de combustible, envasado de dispositivos, componentes electrónicos pasivos tales como condensadores, y dispositivos más sofisticados de almacenamiento de energía, y como materiales de ingeniería avanzada para las industrias, que van desde automóviles a dispositivos biomédicos. Existen numerosas técnicas para la síntesis y fabricación de polvos cerámicos que incluyen síntesis en fase sólida, tales como difusión sólido-sólido; síntesis en fase líquida, tal como precipitación y co-precipitación,; y síntesis que usa sustancias reaccionantes en fase gaseosa. Además, también se puede usar un numeroso grupo de técnicas de fabricación relacionadas, que incluyen: secado por aspersion, calcinación con pulverización, descomposición orgánica de metales, secado por congelación, síntesis sol-gel, solidificación de una masa fundida, y similares.

25 En los procedimientos de síntesis en fase líquida, se han precipitado los óxidos metálicos mediante el uso de ácido oxálico y alguna de sus sales simples. Sin embargo, el uso de muchos oxalatos va acompañado de diversas dificultades, tales como contaminantes no deseados en el polvo cerámico. Por ejemplo, cuando se usan oxalatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los polvos de óxidos metálicos resultantes pueden incluir niveles inaceptables de metales alcalinos o alcalinotérreos. Como otro ejemplo, si el oxalato añadido incluye iones tales como el amonio (NH_4^+) que actúa como un agente tampón o complejante en la solución, el control del pH de la solución puede ser difícil, dando como resultado la pérdida de control de las propiedades del producto.

30 En el documento JP 63307102, se combina ácido oxálico e hidróxido de tetrametilamonio para preparar un agente de co-precipitación basado en el ácido oxálico.

Timothy J. Boyle y colaboradores, describen el uso de una solución metanólica que contiene oxalato de tetrametilamonio como agente precipitante.

En el documento US 5.252.394, se compara el oxalato de guanidina con el oxalato de tetrapropilamonio como agente precipitante.

35 Ya que las dimensiones críticas de los dispositivos semiconductores van a continuar reduciéndose, el impacto de niveles incluso muy bajos de impurezas traza, e incluso pequeñas variaciones en la estructura atómica y molecular del material, llegan a ser cada vez más significativas. Por ejemplo, en materiales con alta permitividad o alta constante dieléctrica (Hi-K), al voltaje disruptivo puede llegar a ser inaceptablemente bajo, dando como resultado el fallo de la función del material con alta constante dieléctrica si cualquiera de los dos, o una combinación de los niveles de impurezas metálicas traza o de defectos en la microestructura, llega a ser demasiado altos. Los defectos en la microestructura pueden ser consecuencia, por ejemplo, de una distribución del tamaño de partícula mal controlada, partículas demasiado grandes, y/o la presencia de impurezas. Las impurezas metálicas, con o sin defectos en su microestructura, pueden afectar negativamente a las propiedades dieléctricas y al voltaje disruptivo.

45 En los materiales superconductores, es bien conocido que las propiedades superconductoras de los materiales superconductores dependen de forma crítica de la combinación exacta de los metales en el polvo cerámico a partir de los cuales se hace el material superconductor. Por eso, el control del contenido, tanto de todos los metales componentes como de cualquier traza de metales impurezas, llega a ser crítico para el éxito o el fallo de la función del superconductor.

50 Por, al menos, estas razones, existe una fuerte y creciente necesidad de nuevos métodos y materiales para usar en la preparación de los polvos cerámicos deseados, con el fin de obtener los polvos cerámicos que tienen propiedades mejoradas tales como una o más distribuciones de tamaño de partícula deseadas, un tamaño de partícula reducido, impurezas metálicas reducidas y morfología de partícula mejorada, homogeneidad composicional mejorada, control mejorado de la estequiometría, mejorada capacidad de redispersión y estabilidad química potenciada.

Resumen

5 La presente invención está dirigida a la fuerte y creciente necesidad de nuevos métodos y materiales para usar en la preparación de polvos cerámicos. La presente invención puede proporcionar los polvos cerámicos deseados que tengan propiedades mejoradas, tales como una o más de: distribución mejorada del tamaño de partícula, tamaño de partícula reducido, impurezas metálicas reducidas y morfología de partícula mejorada, homogeneidad composicional mejorada, control mejorado de la estequiometría, mejorada capacidad de redispersión y estabilidad química potenciada, si se compara con un polvo cerámico hecho mediante un procedimiento que no incluye el carboxilato de un catión –onio como agente precipitante.

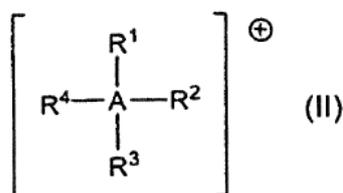
10 La presente invención se refiere al uso de de sales de cationes –onio de diácidos orgánicos, es decir sales de cationes –onio de ácidos dicarboxílicos como agentes precipitantes para iones metálicos con el fin de producir precursores de polvos cerámicos para la producción de polvos cerámicos. El presente inventor ha descubierto que mediante el uso de dicarboxilatos de cationes –onio, según se define aquí, se pueden obtener polvos cerámicos que tienen superiores e inesperadamente mejoradas propiedades.

15 Por eso, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un precursor de un polvo cerámico que comprende:

proporcionar una pluralidad de materiales precursores en solución, en el que cada uno de la pluralidad de materiales precursores en solución comprende, además, al menos una especie iónica constituyente de un polvo cerámico,

20 combinar la pluralidad de materiales precursores en solución con una solución de agente precipitante de dicarboxilato de catión –onio para dar lugar a la co-precipitación del precursor del polvo cerámico en una solución combinada; y

separar el precursor del polvo cerámico de la solución combinada, en la que el dicarboxilato de catión –onio comprende oxalato de tetrametilamonio y un segundo oxalato de catión –onio en el que el segundo catión –onio tiene la fórmula general (II):



25 en el que, en la fórmula general (II), A es un átomo de nitrógeno o de fósforo, R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 , son cada uno de ellos, independientemente, un grupo alquilo que contiene de 4 a 20 átomos de carbono.

En una realización, la solución de agente precipitante está sustancialmente exenta de ión amonio.

30 En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polvo cerámico que comprende:

calcinar el precursor del polvo cerámico así separado para formar un polvo cerámicos;

conformar el polvo cerámico en un cuerpo no sinterizado; y

sinterizar el cuerpo no sinterizado.

35 En una realización, los materiales precursores comprenden iones de uno de, o una combinación de dos o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Th, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Si, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Th, Pa, U, Np y Pu.

40 En una realización, el procedimiento comprende, además, calcinar el precursor del polvo cerámico para producir el polvo cerámico. En una realización, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1500°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

45 En una realización, el procedimiento comprende, además, sinterizar el polvo cerámico para formar una estructura, artículo, o producto cerámico. En una realización, la sinterización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 3000°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

Basándose en las características anteriormente mencionadas, y según se describe con detalles a continuación, la presente invención va dirigida al problema de proporcionar polvos cerámicos que exhiban propiedades mejoradas tales como una o más de: distribución mejorada del tamaño de partícula, tamaño de partícula reducido, impurezas metálicas reducidas y morfología de partícula mejorada, homogeneidad composicional mejorada, control mejorado de la estequiometría, mejorada capacidad de redispersión y estabilidad química potenciada, si se compara con polvos cerámicos similares hechos mediante procedimientos de la técnica anterior, es decir si lo comparamos con un polvo cerámico, por lo demás idéntico, hecho mediante un procedimiento que no incluye el dicarboxilato de catión –onio como agente precipitante.

Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 es un diagrama esquemático de flujo de un procedimiento según una realización de la presente invención.

La figura 2 es un barrido y difracción de rayos X que muestra la intensidad de difracción a 30 - 33 grados de 2 theta (2θ), para precipitados hechos según el Ejemplo 1 de referencia, y con la técnica anterior.

15 Las Figuras 3 y 4 son representaciones gráficas que muestran el tamaño medio de partícula y la distribución de la gama de tamaños de partícula para precipitados hechos según el Ejemplo de referencia 1, y con la técnica anterior.

Las Figuras 5 y 6 son representaciones gráficas que muestran el tamaño medio de partícula y la distribución de la gama de tamaños de partícula para precipitados redispersados, hechos según el Ejemplo de referencia 1, y con la técnica anterior.

20 Se apreciará que los pasos del procedimiento y las estructuras descritas a continuación pueden no formar un procedimiento completo para producir, a partir de precursores metálicos, materiales cerámicos que finalmente se pueden usar. La presente invención se puede poner en práctica junto con composiciones y técnicas de tratamiento actualmente usadas en la técnica, y se incluyen solo en la medida de ser pasos de procedimientos comúnmente practicados, necesarios para una comprensión de la presente invención.

Descripción detallada

25 A través de toda la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, el intervalo y los límites de las proporciones se pueden combinar. Se entenderá que a menos que se establezca otra cosa, la referencia a “un”, “una”, y/o “el”, “la”, “los” y “las” puede incluir uno o más de uno, o una, y que la referencia a un artículo en singular puede incluir también el artículo en plural. Todas las combinaciones especificadas en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se pueden combinar de cualquier manera, y uno cualquiera o más de los elementos individuales de un grupo de
30 elementos se pueden omitir o ser sacados del grupo.

Ciertas realizaciones de la invención brevemente descritas en el anterior Resumen se describen con más detalle en la siguiente descripción escrita y en los dibujos que la acompañan, para que una persona experta en la técnica sea capaz de hacer y usar la invención.

Dicarboxilatos de cationes –onio

35 En la presente invención, la solución de dicarboxilato de catión –onio comprende oxalato de tetrametilamonio. El oxalato de bis-(tetrametilamonio), el solución acuosa al 25% se puede conseguir comercialmente de SACHEM, Inc., Austin, Texas.

40 En la presente invención, la solución de dicarboxilato de catión –onio comprende una mezcla de dos dicarboxilatos de catión –onio diferentes. La solución de dicarboxilato de catión –onio comprende un primer oxalato de tetraalquilonio que tiene grupos alquilo pequeños, es decir todos los grupos son metilo, y un segundo oxalato de tetraalquilonio que tiene grupos alquilo más grandes, es decir superiores a cuatro átomos de carbono, y en una realización, superiores a ocho átomos de carbono. En grupos alquilo de cadena más larga, el grupo puede estar ramificado o sin ramificar. Se pueden usar variaciones en el tamaño de la cadena de alquilo para ajustar las características del polvo cerámico resultante. Por ejemplo, en una realización, usando una combinación de oxalato de tetrametilamonio y oxalato de tetrabutilamonio, se puede obtener una distribución bi-modal del tamaño de partícula. En una realización
45 semejante, cada una de las dos gamas de tamaños de partículas, en el tamaño de partícula bi-modal, están estrechamente distribuidas. En una realización, la combinación de las dos gamas de tamaños de partícula mantiene una compactación mejorada de las partículas y, por lo tanto, un artículo cerámico mucho más denso, cuando el polvo cerámico es conformado posteriormente en el artículo cerámico final.

50 En una realización, la solución del agente precipitante de dicarboxilato de catión –onio está a un pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 14, y en una realización está entre pH 7 y aproximadamente pH 13, y en otra realización entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12, y en una realización, el pH es de aproximadamente 9. El pH se puede ajustar mediante la adición de un hidróxido de un catión –onio. En una realización, el pH se ajusta mediante el uso del hidróxido del catión –onio correspondiente al dicarboxilato del catión –onio usado como el agente
55 precipitante. En una realización, se puede usar un hidróxido de catión –onio diferente para ajustar el pH. Por ejem-

5 plo, cuando se usa un dicarboxilato de catión -onio más caro, el pH se puede ajustar con un hidróxido de catión -onio que se pueda conseguir más comúnmente, como por ejemplo el hidróxido de tetrametilamonio. En una realización, se incluye una concentración suficiente de hidróxido de catión -onio en la solución de agente precipitante a un pH en el intervalo de aproximadamente 11 a aproximadamente 14. La obtención de este pH alto ayuda a asegurar que la totalidad de los iones metálicos están precipitados en el precursor del polvo cerámico.

10 En una realización, los iones -onio no incluyen iones amonio. Según se usa aquí, cuando una solución o una mezcla de materiales está descrita como que no incluye o está exenta, o sustancialmente exenta, de un ingrediente, ión o material especificado, el ingrediente, ión, o material especificado no ha sido añadido intencionadamente a la solución o mezcla. Es posible que alguna cantidad del ingrediente, ión o material especificado pueda estar presente como una pureza inevitable o no intencionada, cuando se especifica que la solución o mezcla no incluye, está exenta, o sustancialmente exenta, de ese ingrediente especificado.

15 En una realización, se proporciona un dicarboxilato de catión -onio que tiene niveles muy bajos de contaminación de metales traza. En una realización, el contenido metálico de cualquier impureza metálica individual es inferior a aproximadamente 10 ppb (1 part per billion = 1 parte por 1.000.000.000), y en una realización, el contenido metálico de cualquier impureza metálica individual es inferior a aproximadamente 5 ppb, y en una realización, el contenido metálico de cualquier impureza metálica individual es inferior a aproximadamente 1 ppb. Niveles tan bajos de impurezas metálicas en el dicarboxilato de catión -onio puede requerir un extenso tratamiento previo del hidróxido de catión -onio u otra fuente del dicarboxilato de catión -onio.

Materiales precursores

20 Según la presente invención, los materiales precursores comprenden iones de uno de, o una combinación de dos o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Th, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Si, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Th, Pa, U, Np y Pu como los componentes constituyentes del polvo cerámico buscado. Estos iones se pueden proporcionar a la solución del precursor con cualquier contraíón apropiado, con tal que el par iónico sea soluble en la solución del precursor.

25 En una realización de la presente invención, se usan quelatos solubles de los metales anteriores como precursores de uno o más de los componentes constituyentes de un polvo cerámico buscado. En general la quelación es la formación o la presencia de enlaces (u otras interacciones de atracción) entre dos o más sitios de unión dentro del mismo ligando y un átomo central individual. Una entidad molecular en la que hay quelación (y la correspondiente especie química) se denomina quelato.

30 En una realización, se proporciona uno o más de los precursores como quelatos solubles, para mejorar la solubilidad de los iones metálicos, antes de la reacción con el dicarboxilato de catión -onio. El agente quelante es un ligando polidentado cuya estructura permite la interacción de un ión metálico con dos o más sitios donadores, y un ligando es cualquier átomo, ión o molécula capaz de funcionar como pareja donadora en uno o más enlaces coordinados. Los agentes quelantes adecuados incluyen, por ejemplo, los ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, como por ejemplo el ácido láctico, ácido glicólico, ácido málico y ácido cítrico, o ácidos alfa-aminocarboxílicos, como por ejemplo el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) y la glicina. Por ejemplo, para preparar un titanato de bario, itrio, manganeso y circonio, se forma una solución en agua desionizada de los precursores: Ba(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂·4H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Y(NO₃)₃·4H₂O, Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, ZrO(NO₃)₂, y [CH₃CH(O⁻)COONH₄]₂Ti(OH)₂. En este ejemplo, se usa el quelato soluble de titanio, [CH₃CH(O⁻)COONH₄]₂Ti(OH)₂, debido a la, de otra forma, difícil solubilidad del titanio.

35 Aunque la amplia variedad de iones metálicos a los que se les puede aplicar esta invención, presentan un amplio intervalo de solubilidades, el experto en la técnica puede determinar fácilmente los quelatos y/o los contraiones apropiados para usar en la presente invención. Un criterio significativo para esta selección es que el contraíón y/o el agente quelante no presentará ninguna dificultad a la descomposición térmica en el aire durante el paso de calcinación de forma que no dejará residuo en el polvo cerámico así formado.

Procedimientos

40 En una realización, un intervalo adecuado de temperaturas para la formación de polvos precipitados de la solución acuosa de oxalato es de 35°C a 110°C, y en otra realización de aproximadamente 65°C a aproximadamente 95°C. En una realización, un intervalo adecuado de temperaturas para la formación de polvos precipitados de la solución acuosa de oxalato es de 85°C a 90°C.

45 Los procedimientos y técnicas descritos en la presente solicitud, se puede utilizar para preparar numerosos tipos diferentes de óxidos metálicos mixtos (precursores de los polvos cerámicos) y polvos cerámicos, como se comprenderá por los expertos en la técnica. Por eso, aunque la presente solicitud hace énfasis en el uso de estos procedimientos y técnicas en la fabricación de polvos cerámicos para usar en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica (por ejemplo, titanato de bario dopado o de composición modificada), y como materiales con alta constante dieléctrica para usar en aplicaciones de semiconductores, se pueden usar las mismas o similares técnicas y procedimientos para preparar otros óxidos metálicos y polvos cerámicos, y esos óxidos y polvos cerámicos pueden encon-

trar aplicación en la fabricación de diversos componentes, dispositivos, materiales, etc., que incluyen partes basada en polvos cerámicos.

5 Los oxalatos metálicos son generalmente insolubles, y las partículas de oxalato metálico generalmente se filtran fácilmente a partir del líquido en el que se forman y son fáciles de manejar. Por ejemplo, se sabe que los oxalatos de los siguientes compuestos exhiben baja solubilidad en agua: Al, Ba, Bi, Cd, Ca, Ce(III), Cr(II), Co, Cu, las tierras raras, Ga, Fe(II), Pb, Mg, Mn, Hg, Ni, Ag, Sr, Tl(I), Th, U, Y, y Zn. Aunque no ha sido comprobada cada combinación, se cree que los metales aquí descritos que forman oxalatos (a diferencia de los hidróxidos a pH alto) tienen solubili-

10 En los métodos químicos, por vía húmeda, para la preparación de los precursores de los polvos cerámicos por co-precipitación de una mezcla de precursores a partir de una solución, se incluirán por regla general pequeñas cantidades de agente precipitante y de agua dentro de los microporos y nanoporos del precipitado producto. De forma similar, también se adsorberán pequeñas cantidades de agente precipitante y de agua en la superficie del precipita-

15 do producto. Durante la calcinación del precipitado producto en el aire, aproximadamente la mitad del oxígeno del anión oxalato en su descomposición térmica llega a formar parte del compuesto de óxido mixto, y la otra mitad con todo el carbono se convierte por oxidación en dióxido de carbono gas. Los diversos residuos se descomponen térmicamente y se oxidan, y por ello se convierte completamente en productos gaseosos tales como H₂O, NH₃, CO, CO₂, N₂, N₂O, NO, y NO₂, SO₂ o un óxido de fósforo. Generalmente se aplica la misma descomposición a cualquier ácido 2-hidroxicarboxílico o el otro compuesto orgánico que se puede seleccionar como un agente quelante solubilizante, como se describe más adelante.

20 En una realización, no se necesita el lavado del polvo precipitado para retirar el agente precipitante residual porque los residuos de oxalato de catión -onio, y otros residuos, se volatilizan completamente y se separan en el paso de calcinación. Sin embargo, en algunas realizaciones, se lleva a cabo un paso de lavado con agua desionizada (DI) o destilada, o algún otro paso de lavado. Por eso, mediante el uso de un dicarboxilato de catión -onio que contiene un

25 ión no metálico, una solución acuosa de una especie hidratada de ión metálico y en forma de quelato soluble en agua en sus cantidades proporcionales, precipita como un dicarboxilato, por ejemplo como un oxalato, y mediante calcinación en aire se convierte en el correspondiente óxido metálico. Los precursores de los polvos cerámicos combinados forman, así, el polvo cerámico deseado.

30 La preparación de precursores de polvos cerámico calcinados, de alta permitividad, para dar un polvo cerámico, produce de esta manera un polvo cerámico de alta pureza que tiene propiedades mejoradas, tales como una, o más, de: distribución mejorada del tamaño de partícula, tamaño de partícula reducido, impurezas metálicas reducidas y morfología de partícula mejorada, homogeneidad composicional, estequiometría controlable, capacidad de redispersión y estabilidad química, si se compara con un polvo cerámico, por lo demás idéntico, hecho mediante un procedi-

35 miento que no incluye el dicarboxilato de catión -onio como agente precipitante. Las microestructuras de los materiales cerámicos formados a partir de estos precursores de polvos cerámicos calcinados, preparados por vía húmeda, son uniformes en el tamaño de grano y se pueden beneficiar también del tamaño de grano más pequeño. Como resultado de estas características mejoradas del polvo cerámico, se pueden mejorar las propiedades eléctricas de forma que se pueden obtener permitividades relativas más altas, y unas resistencia incrementadas a la disrupción dieléctrica en los artículos hechos usando el polvo cerámico de la presente invención. Se puede obtener una mejora adicional mediante la eliminación de espacios vacíos dentro del cuerpo cerámico sinterizado con la posterior compresión isostática en caliente, si es necesario. En una realización, ya que la presente invención prevé la producción de polvos cerámicos que tienen tamaños de partícula en una escala nanométrica, no se requiere esta compresión isostática para obtener las propiedades eléctricas deseadas en el producto cerámico final.

40 En una realización puesta como ejemplo, la solución de metales precursores se puede mezclar y/o calentar (por ejemplo, calentarse a 80°C). Los metales precursores se suministran en la cantidad proporcionada, en tanto por

45 ciento en peso, de cada uno de los precursores del polvo cerámico deseado.

En una realización, puesta como ejemplo, se hace, por separado, una solución en agua desionizada de un dicarboxilato de catión -onio adecuado, algo en exceso de la cantidad requerida para ajustar la cantidad de ión metálico en la solución del metal precursor, y se calienta a 85° - 90°C.

50 En una realización, las dos soluciones se mezclan bombeando simultáneamente las corrientes de los ingredientes calentados a través de un mezclador de chorros coaxiales de fluidos. Se produce una suspensión del precursor del polvo cerámico co-precipitado y se filtra, se lava opcionalmente con agua desionizada, y se seca. Como alternativa, el precursor del polvo cerámico se puede recoger mediante sedimentación por centrifugación, o alguna otra técnica. El precursor del polvo cerámico se calcina bajo condiciones adecuadas, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1500°C, al aire, en un tubo o una cubeta de vidrio de sílice apropiado (cuarzo fundido), durante un periodo que oscila entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 24

55 horas, para formar el polvo cerámico. La calcinación al aire mejora la velocidad de descomposición de los no metales (por ejemplo, C, H, N, O, S, P, etc.).

En una realización, el precursor del polvo cerámico se calcina a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1350°C, durante un periodo de tiempo que oscila entre aproximadamente 30 minutos y

aproximadamente 24 horas. En una realización, el precursor del polvo cerámico se calcina a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1200°C. En una realización, el precursor del polvo cerámico se calcina a una temperatura superior a 800°C. Hay que indicar que la calcinación se llevará a cabo a una temperatura suficiente para descomponer los oxalatos metálicos y algunos hidróxidos metálicos en el precursor del polvo cerámico, pero no deberá ser tan alta como para que se fundan juntas las partículas de polvo cerámico. Por eso, la temperatura de calcinación deberá estar en el intervalo de desde ligeramente superior a la mínima necesaria para descomponer el precursor del polvo cerámico y dar el polvo cerámico, a menos de la temperatura a la cual las partículas de polvo cerámico se funden juntas, como tendría lugar en un posterior paso de sinterización. Los tiempos y/o las temperaturas de calcinación se pueden ajustar adecuadamente según se necesite para obtener la retirada completa de los no metales, la conversión completa de los oxalatos metálicos y algunos hidróxidos metálicos a óxidos metálicos, y obtener la reacción completa entre los óxidos metálicos de los que está compuesto el polvo cerámico. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente los tiempos apropiados para la calcinación.

En una realización, el polvo cerámico obtenido a partir del paso de calcinación se sinteriza posteriormente para formar una estructura o artículo cerámico sobre un sustrato. Como se conoce en la técnica, antes de sinterizar, se puede conformar adecuadamente un cuerpo no sinterizado moldeado o conformado, que tenga un tamaño, forma y/o estructura apropiada al artículo cerámico de estructura deseada. En una realización, la sinterización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1500°C a aproximadamente 2500°C. La sinterización se puede llevar a cabo durante un periodo de tiempo apropiado, por ejemplo, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. El tiempo para la sinterización puede ser determinado fácilmente por los expertos en la técnica, basándose en los materiales que van a ser sinterizados y en el producto de sinterización buscado.

En una realización, el producto se usa en la fabricación de una unidad de almacenamiento de energía eléctrica, como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 7.033.406 B2, que incluye la descripción de cómo un polvo cerámico, como el obtenido según la presente invención, se puede usar en una unidad de almacenamiento de energía eléctrica. Para más detalles, se puede hacer referencia a la descripción de la Patente de EE.UU. Nº 7.033.406 B2, en particular a sus enseñanzas relacionadas con la fabricación de una unidad de almacenamiento de energía eléctrica.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que ilustra las técnicas de tratamiento del polvo cerámico según la presente invención. El procedimiento comienza en el paso 100. En el paso 110, se proporcionan en solución los materiales precursores apropiados, por ejemplo quelatos solubles y otros precursores. A continuación, en el paso 120, se proporciona el agente precipitante de dicarboxilato de catión –onio. Los dos materiales se combinan luego, en el paso 130, para formar el precursor del polvo cerámico deseado a través de una reacción de co-precipitación. Una vez que se forma el precursor del polvo cerámico, se puede separar de la solución en la que se forma usando dispositivos y técnicas de separación adecuados, en el paso 140. Se pueden emplear otros pasos posteriores a la precipitación, que incluyen: lavar opcionalmente el precursor del polvo cerámico como en el paso 150, secar opcionalmente el precursor del polvo cerámico como en el paso 160 (que se puede hacer, o no, si el paso 150 de lavado opcional se lleva a cabo), y calcinar el precursor del polvo cerámico como se muestra en el paso 170, para formar el polvo cerámico. El procedimiento de formar el polvo cerámico se completa cuando se completa el paso 170. En una realización, el polvo cerámico se conforma después de eso en un cuerpo no sinterizado (no mostrado) y luego se sinteriza para formar un artículo cerámico, como en el paso 180. El procedimiento termina en el paso 190.

En una realización, las dos corrientes de ingredientes, una que contiene la solución acuosa de todos los precursores del compuesto de ión metálico, y la otra que contiene la solución acuosa del dicarboxilato de catión –onio, se hacen reaccionar simultáneamente juntas, y de forma continua, en una columna de chorro de fluido que proporciona un medio ambiente con alta energía de turbulencia. Las corrientes de los ingredientes se pueden calentar, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 65°C a aproximadamente 110°C, y en una realización a aproximadamente 85°C. El volumen total de las soluciones acuosas de los precursores, saturadas o casi saturadas, que se pueden conseguir comercialmente, y especialmente elaboradas es, por lo general, superior al de la solución acuosa del dicarboxilato de catión –onio. Generalmente hay dos opciones, en este caso, para la columna de chorro de fluido: (1) ajustar la primera a un caudal proporcionalmente mayor que el del último, mantener iguales las velocidades de la corriente siendo la presión motriz aplicada a las dos corrientes la misma, pero con el área del corte transversal de la boquilla de la primera proporcionalmente mayor que la de la última; y (2) diluir un volumen de la última mediante un volumen proporcional de agua DI, disminuyendo por ello la concentración del agente precipitante. Con volúmenes iguales para ambas corrientes, las boquillas son parecidas, los caudales son iguales, y la presión motriz aplicada es la misma. Sin embargo, la cantidad de líquido tratado es generalmente superior que el de la primera opción. La primera tiene la ventaja sustancial de minimizar la cantidad de líquido que se manipula y el uso de agua DI. En la Patente de EE.UU. Nº 5.087.437 se describen ejemplos de técnicas que mezclan columnas de chorros de fluidos. Para más detalles se puede hacer referencia a la Patente de EE.UU. Nº 5.087.437, en particular por sus enseñanzas relacionadas con a las técnicas de mezcla de columnas de chorros de fluidos.

En otras realizaciones, se pueden usar otras técnicas y dispositivos para combinar las corrientes de ingredientes tales como, por ejemplo: (1) verter una solución que hay en un recipiente en la otra solución que está en otro recipiente y hacer una mezcla por medios mecánicos o mediante ultrasonidos, y (2) meter la solución en un recipiente, con un caudal dado, en la otra solución que está en otro recipiente y hacer una mezcla por medios mecánicos o mediante ultrasonidos. Otras numerosas técnicas de mezcla serán bien conocidas por los expertos en la técnica.

La presente invención proporciona una significativa ventaja sobre los procedimientos anteriores para la co-precipitación. Por ejemplo, donde se usa solo un hidróxido como base fuerte como el agente precipitante, se obtiene como resultado hidróxidos hidratados amorfos y gelatinosos. Estos precipitados puede ser difíciles de filtrar, por ejemplo producen la obstrucción de los cartuchos de filtración, pero también requieren un largo tiempo de reflujos en el líquido madre, por lo general a 93°C, a presión atmosférica durante 8 a 12 horas, para darles densidad y transformarlos al estado cristalino.

Estas cuestiones que están relacionadas con el uso de un hidróxido como base fuerte o del oxalato de amonio como el agente precipitante se puede soslayar mediante la elección de un dicarboxilato de catión -onio como el agente precipitante según la presente invención. Como agente precipitante, el dicarboxilato de catión -onio tiene la ventaja de descomponerse térmicamente y oxidarse desprendiéndose mediante la conversión en productos gaseosos durante el paso de calcinación al aire del precursor de los polvos cerámicos.

A diferencia de los precipitados de hidróxido hidratado, los precipitados de oxalato de la presente invención, es decir, el precursor de los polvos cerámicos, son sustancialmente cristalinos cuando se forman, por ejemplo, a 85°C en solución acuosa y a presión atmosférica, se pueden filtrar fácilmente, se secan fácil y rápidamente en un horno a, por ejemplo, 85°C, y se convierten luego en el polvo cerámico del óxido deseado (u óxido mixto) por calcinación al aire en un tubo de vidrio de sílice (cuarzo fundido) que hace de horno, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 1500°C, en una realización se calcinan a aproximadamente 800°C. Estas temperaturas son ejemplos, y se pueden conseguir similares resultados con temperaturas algo más bajas. En una realización, para evitar la descomposición no deseada del co-precipitado de dicarboxilato durante su posterior secado al horno, resulta adecuada una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 160°C, y se evitarán temperaturas considerablemente más altas. En una realización, la temperatura de secado es de aproximadamente 120°C.

A diferencia de los hidróxidos de metales alcalinos, los dicarboxilatos de catión -onio de la presente invención no dan como resultado la contaminación del polvo producto con iones metálicos difíciles de quitar, tales como los iones sodio y los iones potasio.

A diferencia del procedimiento con oxalato de amonio, cuando se usan los dicarboxilatos de catión -onio según la presente invención, se facilita el ajuste del pH al intervalo alto deseado, el mantenimiento de un pH coherente y regular, y los resultados obtenidos son muy superiores. Cuando se usa el ión amonio, se puede perder amoniaco de la solución por evaporación, originando así variaciones de las desviaciones en el pH de la solución que debe ser controlado con frecuencia y compensado regularmente para mantener un pH deseado. Además, el amoniaco evaporado produce un olor muy desagradable y supone un problema medioambiental adicional. Tales problemas no se producen con las soluciones basadas en catión -onio, usando por ejemplo un hidróxido de catión -onio para ajustar el pH en el que el ión -onio corresponde al usado en el dicarboxilato de catión -onio.

Una característica importante de la presente invención es que el procedimiento descrito prevé la formación de polvos cerámicos que tienen una única fase de perovskita, en la que la composición contiene un único compuesto en una fase de perovskita (por ejemplo, $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$), en vez de una mezcla de compuestos que contienen ingredientes individuales o mezclas de no todos en un único compuesto (por ejemplo, una mezcla de $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$) que, cuando se calcina, puede dar un polvo cerámico, pero no el deseado y el que se puede obtener mediante la presente invención.

Los dicarboxilatos de catión -onio de la presente invención son generalmente más solubles que los compuestos de la técnica anterior, tales como oxalato de amonio, que son menos solubles en agua. Por ejemplo, la solubilidad del oxalato de amonio a 20°C es de aproximadamente 0,3586 M, o aproximadamente el 4,25% en agua. Por el contrario, la solubilidad del oxalato del tetrametilamonio a 20°C es de aproximadamente 2,65 M, o aproximadamente el 62,6% en agua. Esta superior solubilidad del dicarboxilato de catión -onio proporciona la capacidad trabajar con soluciones más concentradas, y producir así menos residuos.

Cuando en una realización se lleva a cabo la reacción de co-precipitación, con el uso de la solución de dicarboxilato de catión -onio anteriormente descrita como agente precipitante, el intervalo de distribución del tamaño de partícula de polvo se reduce en aproximadamente el 40% o más, respecto a la de los esfuerzos previos, y el polvo fluye libremente. Las características del polvo que fluye libremente se observan mediante el movimiento del polvo en un recipiente transparente de plástico o de vidrio. En una realización, el tamaño de las partículas de polvo se reduce significativamente y las partículas son más uniformes en su forma. En una realización el tamaño de las partículas de polvo se reduce en aproximadamente el 40% o más, respecto al de los esfuerzos previos. Como resultado de usar dicarboxilatos de catión -onio con bajo contenido metálico, los niveles de contaminación por ión metálico se reducen mucho en los polvos resultantes.

Por eso, la suspensión resultante se transfiere desde el recipiente de mezcla a un dispositivo de filtración o de separación. La separación del precipitado de la fase líquida y el aislamiento del precipitado se puede llevar a cabo usando una diversidad de dispositivos y técnicas, que incluyen: filtración convencional, filtración a vacío, separación por centrifugación, sedimentación, secado por rociado, secado por congelación, o similares. El polvo filtrado puede sufrir luego diversos pasos de lavado, secado, y calcinación, según se desee.

En una realización, el procedimiento según la presente invención puede aplicarse a la preparación de un polvo cerámico para usarlo como un material dieléctrico. En una realización que sirve de ejemplo, el polvo cerámico comprende un titanato de bario, calcio y circonio dopado. En una realización, el titanato de bario, calcio y circonio dopado comprende una composición que tiene una fórmula general VI:

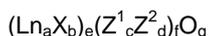


en la que en la fórmula (VI), A = Ag, A' = Dy, Er, Ho, Y, Yb, o Ga; D = Nd, Pr, Sm, o Gd; D' = Nb o Mo; $0,10 \leq \chi \leq 0,25$; $0 \leq \mu \leq 0,01$; $0 \leq \mu' \leq 0,01$; $0 \leq \nu \leq 0,01$; $0 \leq \nu' \leq 0,01$; $0 \leq \delta \leq 0,01$; $0,995 \leq z \leq 1$; y $0 \leq \alpha \leq 0,005$, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.078.494, a la que se puede hacer referencia para más detalles, cuya totalidad se incorpora aquí como referencia. Esta patente contiene enseñanzas relacionadas con el uso de tales polvos cerámicos como materiales dieléctricos para formar condensadores multicapas.

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede aplicar a la preparación de materiales dieléctricos, con alta constante K, procedentes de los polvos cerámicos. Se puede preparar una diversidad de materiales dieléctricos, con alta constante K, según la presente invención, incluyendo, por ejemplo, silicato de circonio; silicato de hafnio; óxido de lantano, La_2O_3 ; óxido de hafnio, HfO_2 ; óxido de circonio, ZrO_2 ; óxido de cerio, CeO_2 ; óxido de silicio y bismuto, $Bi_4Si_2O_{12}$; dióxido de titanio, TiO_2 ; óxido de tántalo, Ta_2O_5 ; óxido de wolframio, WO_3 ; óxido de itrio, Y_2O_3 ; $LaAlO_3$, BST($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$), $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $SiTiO_3$, $PbZrO_3$, PST($PbSc_xTa_{1-x}O_3$), PZN($PbZn_xNb_{1-x}O_3$), PZT($PbZr_xTi_{1-x}O_3$), PMN($PbMg_xNb_{1-x}O_3$) y sus mezclas y combinaciones. Mediante mezclas y combinaciones, se contempla que los precursores se pueden combinar y co-precipitar para proporcionar un precursor del polvo cerámico usado para producir los polvos cerámicos usados en dos cualesquiera, o más, de los materiales dieléctricos, de alta constante K, anteriormente mencionados. Además de los materiales dieléctricos, de alta constante K, anteriormente mencionados, se pueden combinar otros materiales dieléctricos, en cualquier combinación, con cualquiera de los anteriormente mencionados. Estos otros materiales dieléctricos pueden incluir, por ejemplo, uno o más de; dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y óxido de aluminio. Los materiales dieléctricos, de alta constante K, anteriormente mencionados y sus combinaciones se pueden usar, por ejemplo, en dispositivos semiconductores como capas aislantes, por ejemplo, como óxidos de compuerta, etc. Hay que indicar que los materiales anteriormente mencionados se les conoce como materiales dieléctricos de alta constante K, pero que estos materiales tienen una diversidad de usos y la descripción hecha aquí no se limita al uso de estos materiales como materiales dieléctricos de alta constante K, sino que también puede relacionarse con otros usos.

En una realización, se puede usar el procedimiento según la presente invención para preparar polvos cerámicos tales como $SrBi_2Ta_2O_9$.

En una realización, se puede usar el procedimiento según la presente invención para preparar polvos cerámicos que tienen una fórmula general:



en la que Ln se selecciona del grupo de Y, La y un elemento de la serie de los lantánidos, o una combinación de estos, y X representa también un elemento que ocupa el sitio A de un óxido de perovskita, y se selecciona de Sr, Ca y Ba; Z^1 y Z^2 representan diferentes elementos que ocupan el sitio B de un óxido de perovskita, y se selecciona de Cr, Mn, Mg y Fe, y en el que a tiene un valor de 0 a 1, preferiblemente de 0,7 a 1,0; b tiene un valor de 1 a 0, preferiblemente de 0,3 a 0; y cada c y d tiene un valor de 0,25 a 0,75, con tal que a + b tenga un valor de 1, y c + d tenga un valor de 1, y en la que e tiene un valor de 0,8 a 1, en la que f tiene un valor de 0,8 a 1, y g tiene un valor de 2,5 a 3,2, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 7.504.172 B2.

En una realización, se puede usar el procedimiento según la presente invención para preparar polvos cerámicos que sean materiales ferroeléctricos que tengan una estructura cristalina de perovskita y que tengan una fórmula generalizada ABO_3 , y que sirve de ejemplo la familia de los titanato-circonato de plomo [$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT)], tal como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.908.802, a la que se puede hacer referencia para más detalles. Esta patente contiene enseñanzas relacionadas con el uso de tales materiales ferroeléctricos para formar dispositivos que incluyen materiales cerámicos ferroeléctricos.

Como se sabe, el PT, titanato de plomo, es también un material ferroeléctrico. Se pueden sustituir los elementos en el material precursor PZT por diversos cationes para formar otros materiales ferroeléctricos. El lantano y el bario, cationes del sitio A, pueden sustituir al plomo, otro catión del sitio A. El niobio, bismuto, magnesio, cobre y estaño pueden sustituir a cualquiera de los dos cationes del sitio B, circonio o titanio. Por lo tanto, por ejemplo, se puede añadir lantano o bario para producir PLZT o PBZT, respectivamente. Se puede añadir niobio al material precursor general PZT para formar un material precursor PNZT. Como alternativa, se puede añadir estaño, bismuto, magnesio y cobre a un material precursor PZT. Según el procedimiento de la presente invención, cualquier combinación de los cationes metálicos descritos pueden sustituir al plomo, circonio y titanio para producir un material ferroeléctrico en forma de un polvo cerámico.

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede usar para preparar óxidos complejos de perovskita que contienen una o más especie de los elementos de las tierras raras y uno o más elementos de los

metales de transición, que tienen la fórmula general RTO_3 , como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2006/0018815, a la que se puede hacer referencia para más detalles. Esta patente contiene enseñanzas relacionadas con el uso de tales óxidos complejos de perovskita. Por ejemplo, en una realización, en la fórmula general RTO_3 de los óxidos complejos de perovskita, R puede estar compuesto por una o más especies de elementos de las tierras raras y T puede estar compuesto por uno o más elementos metálicos de transición. En otras realizaciones, R puede estar compuesto por una o más especies de elementos de las tierras raras y uno o más miembros seleccionados del grupo que comprende elementos de los metales alcalinos y elementos de los metales de las tierras raras, y T puede estar compuesto por uno o más elementos de los metales de transición. Las especies de los elementos de las tierras raras de las que está compuesto R pueden ser, pero no están limitadas particularmente a, Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr o similares, y sus combinaciones. Las especies de los elementos de transición de las que está compuesto T pueden ser, pero no están limitadas particularmente a, Co, Fe, Ni, Mn, Cu, Cr, V, Nb, Ti, Zr, Pt, Pd, Ru, Rh, Au, Ag, o similares, y sus combinaciones. Como otros elementos distintos a las especies de los elementos de las tierras raras, contenidos a manera de sustituir parcialmente las especies de los elementos de las tierras raras. Estos elementos incluyen Li, K, Na, Mg, Sr, Ca, Ba, y sus combinaciones.

En una realización, los átomos útiles son aquellos de los material de perovskita ABO_x , en los que el sitio B puede ser uno o más de Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, o P, y en el que el correspondiente BO_x puede referirse como titanato, circonatos, tantalatos, niobatos, molibdatos, volframatos, vanadatos, estannatos, y fosfatos. Aunque se reconoce que P no es un metal, se pueden usar fosfatos según la presente invención, análogos a un ión BO_x .

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede usar para preparar óxido de actínidos, en particular de uranio y plutonio para su uso en reactores nucleares, según se describe en la Patente de EE.UU. N° 7.169.370, que contiene enseñanzas relacionadas con la obtención de actínidos co-precipitados, concretamente en estado de oxidación (IV). Para más detalles se puede hacer referencia a la Patente de EE.UU. N° 7.169.370, con relación a la co-precipitación de actínidos.

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede usar para preparar tantalato de estroncio, bismuto y niobio que tiene una fórmula empírica:



en la que E es un número que representa una cantidad estequiométrica en exceso de bismuto que oscila entre cero y 2; x es un número que representa una cantidad de niobio que oscila entre 0,01 y 0,9. En una realización, x oscila entre 0,4 y 0,8, y en otra realización, x oscila entre 0,5 y 0,6, y en una realización es 0,56. E puede oscilar entre cero y 2, y en una realización está en el intervalo de 0,1 a 0,3, y en una realización es 0,18. Estos compuestos están descritos de forma más completa en la Patente de EE.UU. N° 5.784.310, a la que se puede hacer referencia para más detalles, con relación a tales compuestos y a su preparación.

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede usar para preparar $LiFePO_4$ de tipo olivino, que se puede dopar con pequeñas cantidades de iones tales como Mg^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , para mejorar la conductividad eléctrica. Recientemente, se ha identificado a tales compuestos como material posiblemente adecuado para usarlo como un material de electrodo para una batería de ión litio.

En una realización, el procedimiento según la presente invención se puede emplear para preparar óxidos que tienen una fórmula:



en la que x oscila entre aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 y δ refleja la diferencia en la estequiometría que resulta del nivel de dopado del Co. Tales compuestos están descritos en "Catalytic combustion of methane over cobalt doped lanthanum stannate pyrochlore oxide" (Combustión catalítica del metano sobre óxido de tipo pirocloro, estannato de lantano dopado con cobalto), de Cheng y colaboradores, Catalysis Communications, Vol. 9, Issue 5, 20 de marzo de 2008, páginas 690-695.

Como se describe en esta memoria descriptiva, se puede emplear un procedimiento según la presente invención para proporcionar una amplia variedad de polvos cerámicos que tienen propiedades mejoradas, como por ejemplo una o más de: una distribución mejorada del tamaño de partícula, un tamaño de partícula reducido, impurezas metálicas reducidas y morfología de partícula mejorada, homogeneidad composicional mejorada, mejorado control de la estequiometría, mejorada capacidad de redispersión, y una estabilidad química potenciada, si se compara con los polvos cerámicos hechos mediante procedimientos de la técnica anterior.

Cuanto más fino es el polvo en la mezcla, mayor es la relación superficie respecto a volumen de cada partícula. Esto significa que hay una superior superficie específica por unidad de volumen de cada polvo para que se produzca la difusión sólido-sólido. Además, tiempos más largos transcurridos a alta temperatura (por ejemplo, la temperatura de calcinación) producen un producto final más satisfactorio.

La preparación del polvo cerámico, como se describe en la presente memoria descriptiva, produce polvos de alta pureza con una estrecha distribución del tamaño de partícula y un tamaño de grano más pequeño. Las microestruc-

turas de los materiales cerámicos formados a partir de estos polvos calcinados, preparados por vía química húmeda, son uniformes en el tamaño de grano. Las propiedades eléctricas de los artículos cerámicos producidos usando estos polvos cerámicos se mejoran de forma que se pueden obtener permitividades relativas más altas y resistencias incrementadas a la disrupción dieléctrica.

- 5 Los tamaños de partícula y la distribución del tamaño de partícula del producto de polvo cerámico se pueden determinar mediante un procedimiento adecuado, como por ejemplo granulometría láser. Un granulómetro láser adecuado es el Coulter™ LS230 Laser Granulometer. Este instrumento puede medir tamaños de partícula de hasta aproximadamente 0,04 µm (40 nm). Se pueden determinar tamaños más pequeños mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 10 En una realización, cuando se usa el polvo cerámico hecho según la presente invención como un material dieléctrico, el material dieléctrico exhibe un voltaje de disrupción dieléctrica sustancialmente mejorado. Un método adecuado para comprobar el voltaje de disrupción dieléctrica es el ASTM D149-97A (2004), "Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies" (Método de ensayo estándar para el voltaje de disrupción dieléctrica y resistencia dieléctrica de materiales sólidos aislantes de la electricidad a frecuencias de la red comercial). Se considera que el voltaje de disrupción dieléctrica mejorado es resultado de una o más de: contaminación reducida por iones de metales alcalinos, los tamaños reducidos de partícula obtenidos, la mejorada y significativamente reducida distribución del tamaño de partícula, y/o de la pureza mejorada alcanzable mediante el uso de los oxalatos de catión -onio altamente purificados, tales como el oxalato de tetrametilamonio que se puede conseguir de SACHEM, Inc.
- 15
- 20 En una realización, el precursor del polvo cerámico hecho según la presente invención no se muele antes de calcinar para formar el polvo cerámico. En una realización, el polvo cerámico hecho según la presente invención no se muele antes de la sinterizar el polvo cerámico para formar un artículo cerámico. Como se sabe, las operaciones de molienda, tales como molienda en molino de bolas, pueden dar como resultado la contaminación del precursor del polvo cerámico y/o el polvo cerámico con los materiales de los que está hecho el molino, aumentado por ello la contaminación en el artículo cerámico final.
- 25

Ejemplo de referencia y ejemplo comparativo (no es parte de la invención)

Polvos de titanato de bario y estroncio (BST) preparados por precipitación del oxalato de bario, estroncio y titanilo usando oxalato de tetrametilamonio (Ejemplo de referencia 1) frente al oxalato de amonio (Ejemplo comparativo 1) como agente precipitante:

- 30 Se prepara una solución acuosa que contiene nitrato de bario 0,060 M, nitrato de estroncio 0,040 M, y dihidroxi-bis(lactato de amonio) de titanio (IV) 0,10 M. Esta solución madre de sales solubles de bario, estroncio y titanio es la "Solución A" usada para ambos, el Ejemplo de referencia 1 y el Ejemplo comparativo 1.

Ejemplo de referencia 1:

Preparación de polvo BST ($Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$) usando oxalato de tetrametilamonio como agente precipitante.

- 35 Se prepara una solución acuosa de oxalato de tetrametilamonio 0, 25 M. El pH de esta solución se ajusta a 9,2 usando una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio al 10%. Esta es la "Solución B1".

- 40 Se pesan 1000 gramos de solución B1 (oxalato de tetrametilamonio 0,25 M) en un vaso de precipitados Pyrex® de 4 litros. Se pone el vaso de precipitados sobre una placa caliente equipada con una sonda de temperatura para el control de la temperatura, y se pone en la solución tanto una sonda de temperatura como una sonda de pH. Se sitúa en el centro de la solución una hélice de agitación mecánica revestida de polímero Teflon®, aproximadamente un centímetro por encima del fondo del vaso de precipitados.

Se pesan 1000 gramos de solución A (anteriormente descrita) en un embudo de separación de Teflon® de 2 litros. El embudo se coloca en un soporte con anillo con la punta del embudo situada sobre la superficie de la solución B1 que hay en el vaso de precipitados Pyrex®.

- 45 Esta solución se calienta a 80°C, con el agitador mecánico a 500 rpm. Se añade la solución A desde el embudo de separación a razón de aproximadamente una gota por segundo. Periódicamente, se ajusta el pH de la solución para mantener un pH 9,0 a lo largo de toda la adición de solución A, mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio al 10%. Comienza a formarse un precipitado blanco casi inmediatamente después de que la adición de la Solución A haya comenzado. La adición de Solución A sobre la Solución B se completa después de una hora y veinte minutos. Se deja la mezcla en digestión media hora más a 80°C con agitación. Al final de la media hora de digestión, se apaga la placa calefactora, y se deja que la mezcla enfríe a temperatura ambiente, y se apaga el agitador. Se cubre el vaso de precipitados con Parafilm® y se deja reposar ininterrumpidamente durante dos días. Al cabo de dos días, se vuelve a poner en suspensión el precipitado blanco, y esta suspensión se almacena en una jarra de polietileno de aproximadamente 4 litros. El pH final de esta suspensión es de 9,13.
- 50

Se pesan porciones de esta suspensión en tubos de centrifugación y se centrifugan durante una hora. El sobrenadante resultante se filtra luego a través de un filtro de jeringa de polipropileno de 0,2 micrómetros. Este sobrenadante se conserva para su análisis. Las tortas de sólidos procedentes de los tubos de centrifugación se secan durante una noche en un horno con convección forzada, a 120°C. Una porción de este precursor de oxalato de bario, estroncio y titanilo seco (BSTO) se guarda para una caracterización adicional.

El polvo de BSTO restante se pone en un horno eléctrico Thermolune modelo 47900, y se calienta a 800°C durante cuatro horas. El titanato de bario y estroncio (BST) resultante se deja enfriar durante una noche y luego se embotella para su caracterización.

Ejemplo comparativo 1:

Se prepara una solución acuosa de oxalato de amonio 0,25 M. El pH de esta solución se ajusta a 9,2 usando una solución de hidróxido de amonio al 28 - 30%. Esta es la "Solución B2".

Se pesan 1000 gramos de Solución B (oxalato de amonio 0,25M) en un vaso de precipitados Pyrex de 4 litros. Este vaso de precipitados se pone sobre una placa caliente equipada con una sonda de temperatura para el control de la temperatura. Se ponen en la solución una sonda de temperatura y una sonda de pH. Se sitúa en el centro de la solución una hélice de agitación mecánica revestida de polímero Teflon®, aproximadamente un centímetro por encima del fondo del vaso de precipitados. El pH de la solución comienza a caer inmediatamente, antes de la adición de algo de Solución A, y el olor del amoníaco es evidente; estos efectos son debidos a la evaporación del amoníaco desde la solución.

Se pesan 1000 gramos de solución A en un embudo de separación de Teflon® de 2 litros. El embudo se coloca en un soporte con anillo con la punta del embudo situada sobre la superficie de la solución B2 que hay en el vaso de precipitados Pyrex®.

Esta solución se calienta a 80°C, con el agitador mecánico a 500 rpm. El pH de esta solución se ajusta a 9,0 usando una solución acuosa de hidróxido de amonio al 28 - 30%. Se añade Solución A desde el embudo de separación a razón de aproximadamente una gota por segundo. El pH de la solución se ajusta periódicamente para mantener el pH 9,0 a lo largo de toda la adición de solución A (debido a la pérdida de amoníaco, se necesita que esta adición se haga más frecuentemente que con el TMAH usado en el Ejemplo 1). Comienza a formarse un precipitado blanco casi inmediatamente después de que la adición de la Solución A haya comenzado. La adición de Solución A sobre la Solución B2 se completa después de aproximadamente una hora. Se deja esta mezcla en digestión media hora más a 80°C con agitación. Al final de la media hora de digestión, se apaga la placa calefactora, y se deja que la mezcla enfríe a temperatura ambiente, y se apaga el agitador. Se cubre el vaso de precipitados con Parafilm® y se deja reposar ininterrumpidamente durante dos días. Al cabo de dos días, se vuelve a poner en suspensión el precipitado blanco, y esta suspensión se almacena en una jarra de polietileno de aproximadamente 4 litros. El pH final de esta suspensión es de 9,07.

Se pesan porciones de esta suspensión en tubos de centrifugación y se centrifugan durante una hora. El sobrenadante resultante se filtra luego a través de un filtro de jeringa de polipropileno de 0,2 micrómetros y se conserva para su análisis. Las tortas de sólidos procedentes de los tubos de centrifugación se secan durante una noche en un horno con convección forzada, a 120°C. Una porción de este precursor de oxalato de bario, estroncio y titanilo (BSTO) seco se guarda para una caracterización adicional. El polvo de BSTO restante se pone en un horno eléctrico Thermolune modelo 47900, y se calienta a 800°C durante cuatro horas. El titanato de bario y estroncio (BST) resultante se deja enfriar durante una noche y luego se embotella para su caracterización.

Se analizan los productos de lo obtenido a partir del Ejemplo de referencia 1 y del Ejemplo comparativo 1. Los resultados se proporcionan a continuación.

Difracción de rayos X de los polvos de titanato de bario y estroncio (BST) procedente del Ejemplo de referencia 1 y del Ejemplo comparativo 1:

La Figura 2 es un barrido y difracción de rayos X que muestra intensidad de difracción a 30 - 33 grados de 2 theta (2θ) para precipitados hechos según el Ejemplo de referencia 1 y con la técnica anterior. La Figura 2 describe los modelos de difracción de rayos X para la reflexión 110 en la región de 30 - 33 grados de 2 theta (2θ), para una muestra de $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ preparada en el Ejemplo de referencia 1, y para una muestra de $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ preparada en el Ejemplo comparativo 1, según la técnica anterior. Como se muestra en la Figura 2, el Ejemplo de referencia 1, cuando se usa oxalato de TMA en la preparación, la difracción de rayos X muestra un único pico de difracción para la reflexión 110 del $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ en el modelo de difracción para el titanato. Esto es consecuente con un titanato de (Ba, Sr) con una única fase, con una composición de aproximadamente $Ba_{0,85}Sr_{0,15}TiO_3$ según Roeder y colaboradores (J. An. Ceram. Soc. 82 [7] 1665-75 (1999)). Como indicó Roeder y colaboradores, una fase de $BaTiO_3$ puro tendría un máximo de pico a 31,49 grados (2 theta), y una fase de $SrTiO_3$ puro tendría un máximo de pico a 32,3 grados. No se observa evidencia de tales picos en el titanato de (Ba, Sr) preparado en el Ejemplo de referencia 1. Esto sugiere que la precipitación de oxalato de TMA se ha realizado con éxito, junto con el Ba, Sr y Ti, en una única fase de perovskita. Como se muestra en la Figura 2, cuando se prepara a partir de oxalato de amonio en el Ejemplo comparativo 1, según la técnica anterior, la difracción de rayos X muestra únicamente una traza de fase

perovskita. Esto indica que en el procedimiento de la técnica anterior, se obtenía muy poca, si es que se obtenía algo, de fase perovskita que contenía el “verdadero” titanato de estroncio y bario. Esto es un nítido contraste con el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, en el que se observa un modelo de difracción de rayos X consecuente con una única fase de perovskita de $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$.

5 Distribuciones de los tamaños de partícula de los precursores de oxalato de bario, estroncio y titanilo (BSTO) procedentes del Ejemplo de referencia 1 y del Ejemplo comparativo 1:

10 A continuación, se miden las distribuciones de los tamaños de partícula en un aparato medidor del tamaño de partícula Malvern Zetasizer® Nano ZS-90. Las Figuras 3-6 son representaciones gráficas del tamaño medio de partícula y de la distribución del tamaño de partícula (registrado como PDI, el índice de polidispersidad). Las Figuras 3 y 4 son representaciones gráficas que muestran el tamaño medio de partícula y la distribución del intervalo del tamaño de partícula, para precipitados hechos según el Ejemplo de referencia 1, y con la técnica anterior.

15 Los productos de la precipitación de los polvos de oxalato de BST a partir del oxalato de amonio y oxalato de TMA muestran significativas diferencias en la distribución del tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 1, así como en las Figuras 3-6. El tamaño medio de partícula para el precipitado del Ejemplo comparativo 1 es menor que el tamaño medio de partícula para el precipitado del Ejemplo de referencia 1: 937 nm frente a 2165 nm. Sin embargo, la distribución del tamaño de partícula (PDI) es mucho más amplia para el precipitado del Ejemplo comparativo 1 que para el precipitado del Ejemplo de referencia 1: 0,243 frente a 0,036. Véanse las Figuras 3 y 4. Como se conoce en la técnica, las suspensiones que contienen partículas que tienen una distribución más estrecha del tamaño de partícula tienen distintas ventajas en la filtración y en el tratamiento, y tienen más uniformidad en la velocidad de precipitación, etc.

Después de secar, los polvos de oxalato de BST preparados con TMA se pueden redispersar, y muestran un ligero aumento en el tamaño medio de partícula. Los polvos de oxalato de BST y amonio muestran un aumento de casi 4 veces el tamaño medio de partícula en la redispersión. Este efecto se muestra en las Figuras 5 y 6.

Tabla 1 Propiedades del polvo precursor de oxalato de BST

Muestra ¹	Tamaño de partícula	
	Tamaño medio de partícula (nm)	PDI ³
Suspensión de oxalato de BST – NH ₄ ⁺	937	0,243
Suspensión de oxalato de BST – TMA ⁺	2165	0,036
Polvo seco de oxalato de BST – NH ₄ ⁺ redispersado ²	3660	0,181
Polvo seco de oxalato de BST – TMA ⁺ redispersado	2376	0,196

Notas:

- Las muestras de suspensiones sometidas a ensayo se preparan diluyendo una muestra del precipitado en suspensión tomada antes de la centrifugación.
- Las muestras de polvo seco se obtienen secando el precipitado a 120°C durante una noche y volviéndolo a dispersar en la solución sobrenadante.
- Como se conoce en la técnica, el índice de polidispersidad es una medida de los números relativos de partículas que tienen tamaños de partícula específicos dentro del intervalo de tamaños de partícula en la muestra.

25 Análisis de los sobrenadantes procedentes del Ejemplo de referencia 1 y del Ejemplo comparativo 1:

30 Las soluciones sobrenadantes procedentes del Ejemplo de referencia 1 y del Ejemplo comparativo 1 se analizan para calcular el bario, el estroncio y el titanio mediante Direct Current Plasma (DCP) (Plasma de corriente continua) usando un Beckman SpectraSpanIV®. Los niveles de estos metales que permanecen en el sobrenadante proporcionan una medida relativa de la eficacia del procedimiento de precipitación usando los respectivos agentes precipitantes. Se considera que cuanto más bajo es el contenido metálico del líquido sobrenadante, mayor es la eficacia de la reacción y del procedimiento de precipitación.

Procedimiento	Agente precipitante	Bario, ppm	Estroncio, ppm	Titanio, ppm
Ejemplo comparativo 1	Oxalato de amonio	19,0	7,11	71,0
Ejemplo de referencia 1	Oxalato de tetrametilamonio	14,74	5,02	5,01

Como resulta evidente a partir del contenido metálico de los líquidos sobrenadantes, el uso del dicarboxilato de catión –onio, oxalato de tetrametilamonio en este ejemplo, da como resultado un contenido de metales en el sobrena-

dante significativamente más bajo. Esto indica una reacción más completa y una precipitación más eficaz en el Ejemplo de referencia 1, que la que se obtiene con el método del Ejemplo comparativo 1 de la técnica anterior.

5 Aunque la invención se ha mostrado y descrito con respecto a ciertas realizaciones, a otros expertos en la técnica se les ocurrirán alteraciones y modificaciones equivalentes al leer y comprender esta memoria descriptiva y los dibujos anexos. Con particular consideración a las diversas funciones realizadas por integrantes anteriormente descritos (componentes, montajes, dispositivos, composiciones, pasos, etc.), se pretende que los términos (incluyendo una referencia a un "medio") usados para describir tales integrantes correspondan, a no ser que se indique otra cosa, a cualquier integrante que realice la función especificada del integrante descrito (es decir, que sea funcionalmente equivalente), incluso aunque no sea estructuralmente equivalente a la estructura descrita que realiza la función en la realización o realizaciones de la invención puestas como ejemplo, e ilustradas en esta memoria descriptiva. Además, 10 mientras que una característica particular de la invención puede haber sido descrita anteriormente con respecto solo a una o varias realizaciones ilustradas, tal característica se puede combinar con una o más características distintas de las otras realizaciones, según pueda desearse y resultar ventajoso para alguna aplicación concreta o dada.

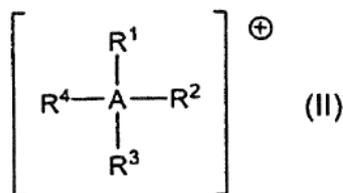
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un precursor de un polvo cerámico, que comprende:

proporcionar una pluralidad de materiales precursores en solución, en el que cada uno de la pluralidad de materiales precursores en solución comprende además al menos una especie iónica constituyente de un polvo cerámico;

combinar la pluralidad de materiales precursores en solución con una solución de agente precipitante de dicarboxilato de catión -onio para dar lugar a la co-precipitación del precursor del polvo cerámico en una solución combinada; y

separar el precursor del polvo cerámico de la solución combinada, en la que el dicarboxilato de catión -onio comprende oxalato de tetrametilamonio y un segundo oxalato de catión -onio en el que el segundo catión -onio tiene la fórmula general (II):



en el que, en la fórmula general (II), A es un átomo de nitrógeno o de fósforo, R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 , son cada uno de ellos, independientemente, un grupo alquilo que contiene de 4 a 20 átomos de carbono.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución de agente precipitante está sustancialmente exenta de ión amonio.

3. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que los materiales precursores comprenden iones de uno, o una combinación de dos o más, de: Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Th, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Si, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Th, Pa, U, Np y Pu.

4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente que comprende, además, calcinar el precursor del polvo cerámico para formar un polvo cerámico, en el que la calcinación, opcionalmente, se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1500°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, que comprende, además, sinterizar el polvo cerámico a continuación de la calcinación, en el que la sinterización se lleva opcionalmente a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 3000°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente que comprende además:

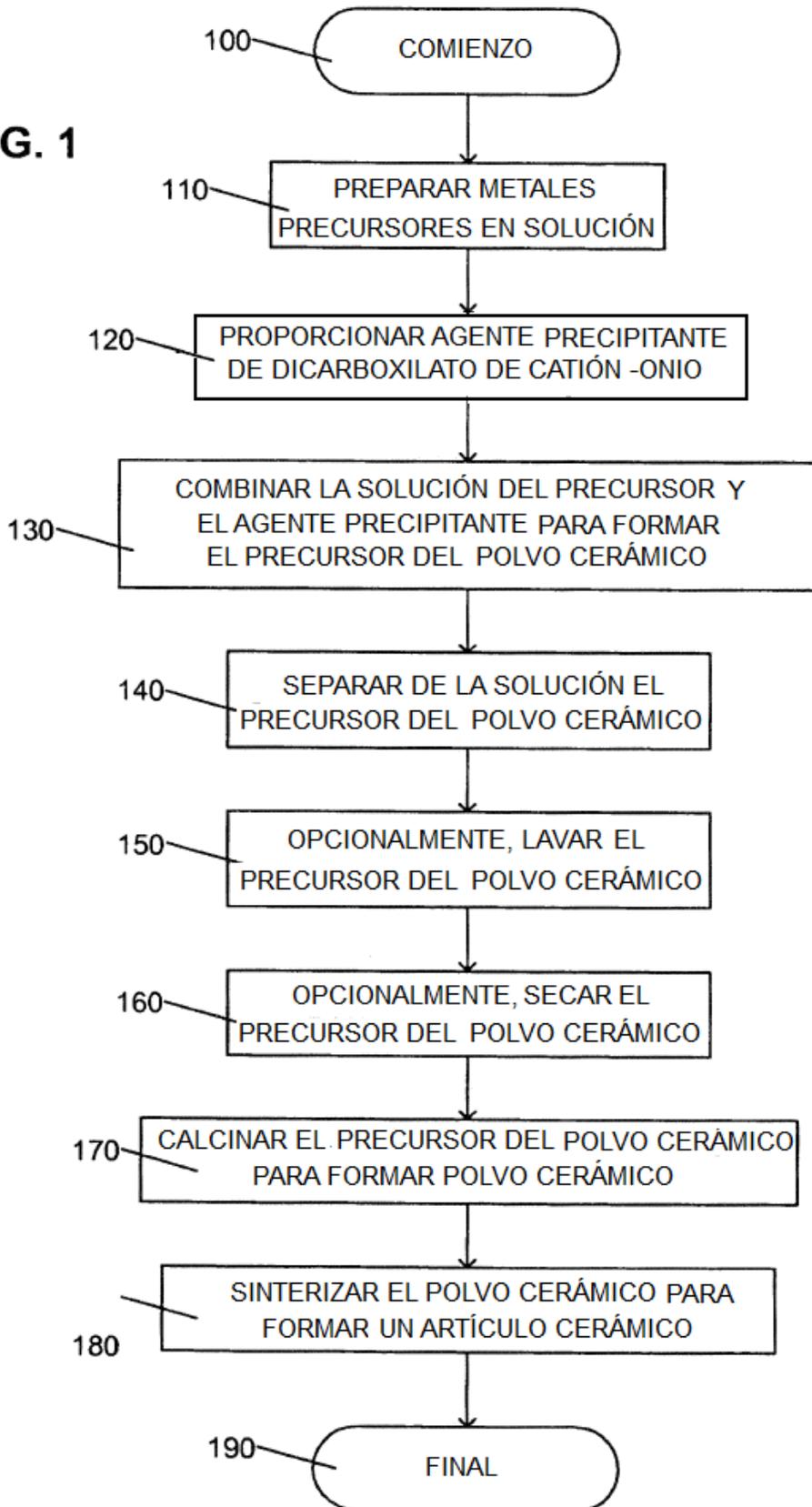
calcinar el precursor del polvo cerámico separado para formar un polvo cerámico;

conformar el polvo cerámico en un cuerpo no sinterizado; y

sinterizar el cuerpo no sinterizado.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1500°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y la sinterización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 3000°C, durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

FIG. 1



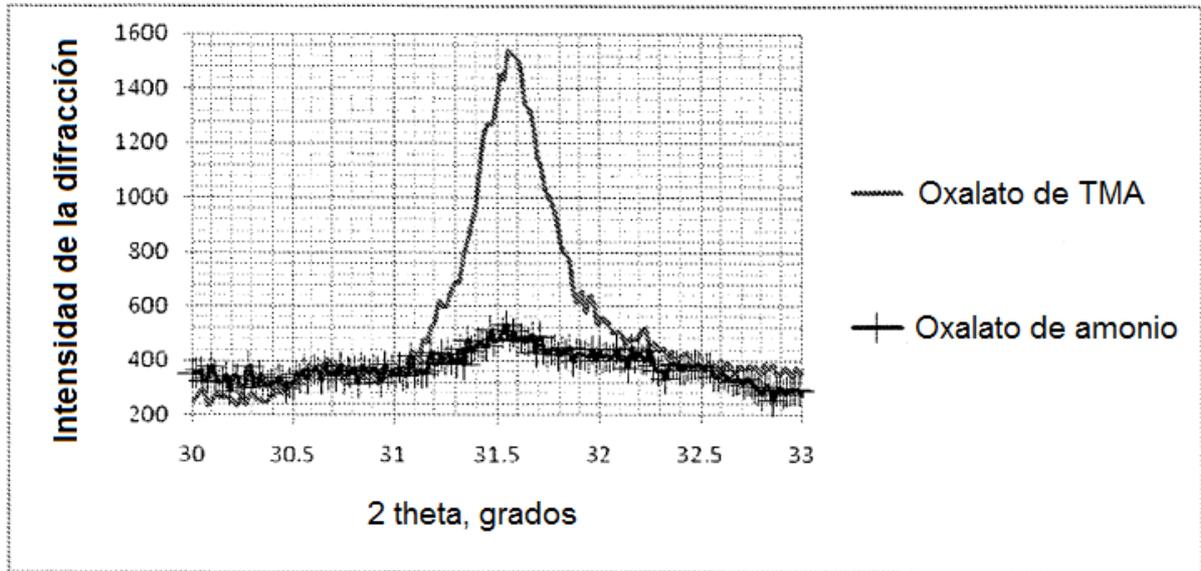
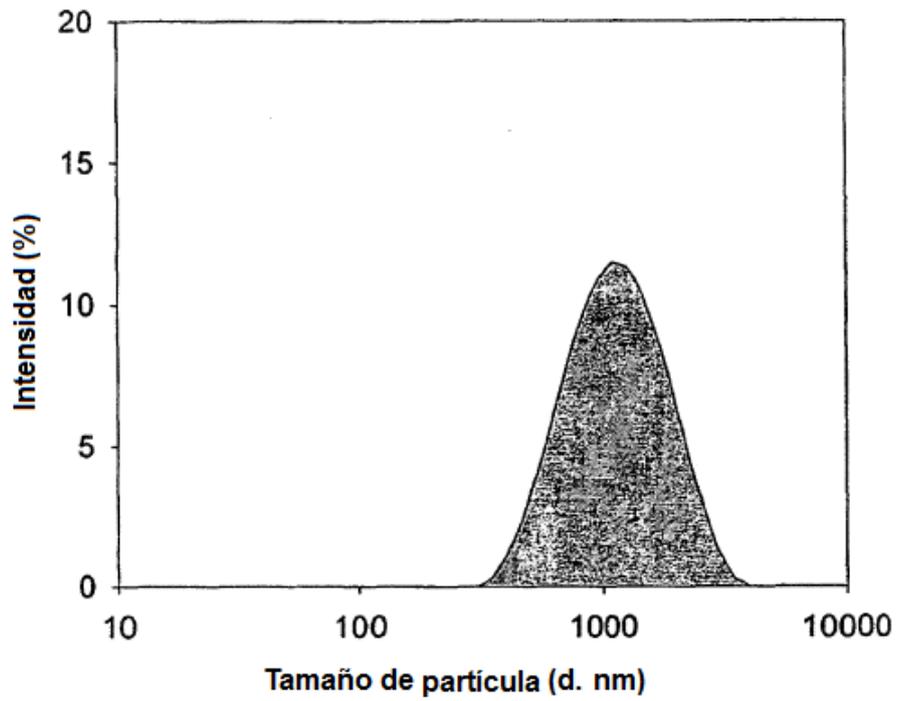
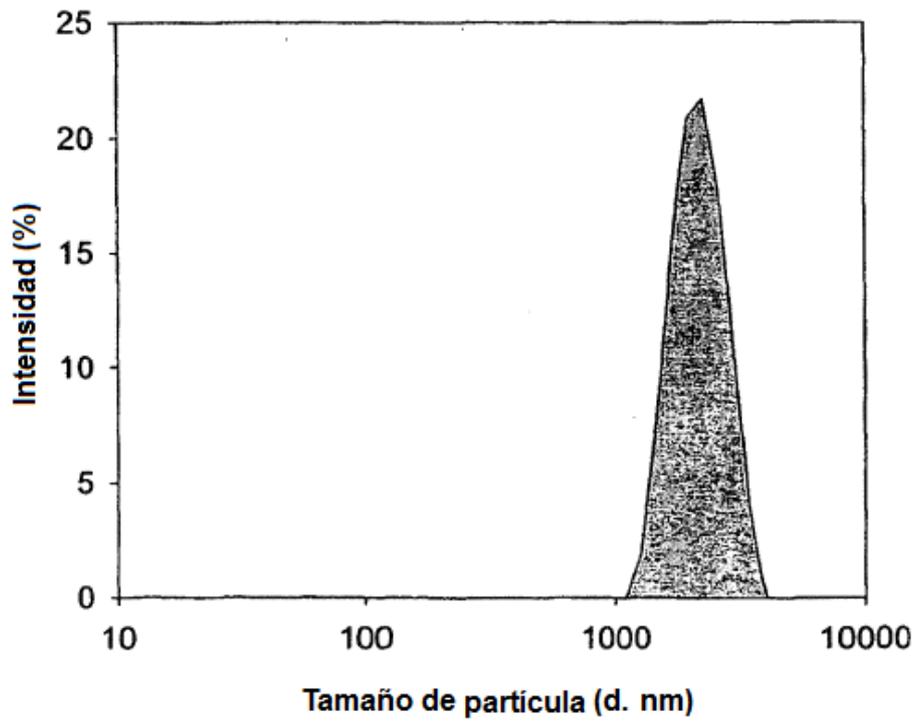


FIG. 2



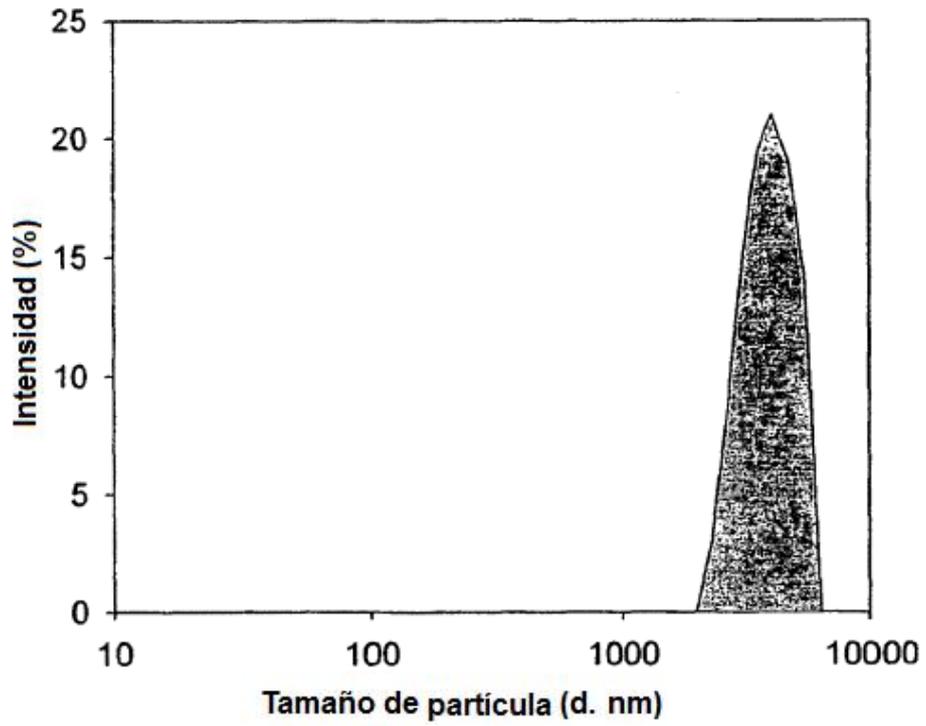
Suspensión de oxalato de BST - NH₄⁺

FIG. 3



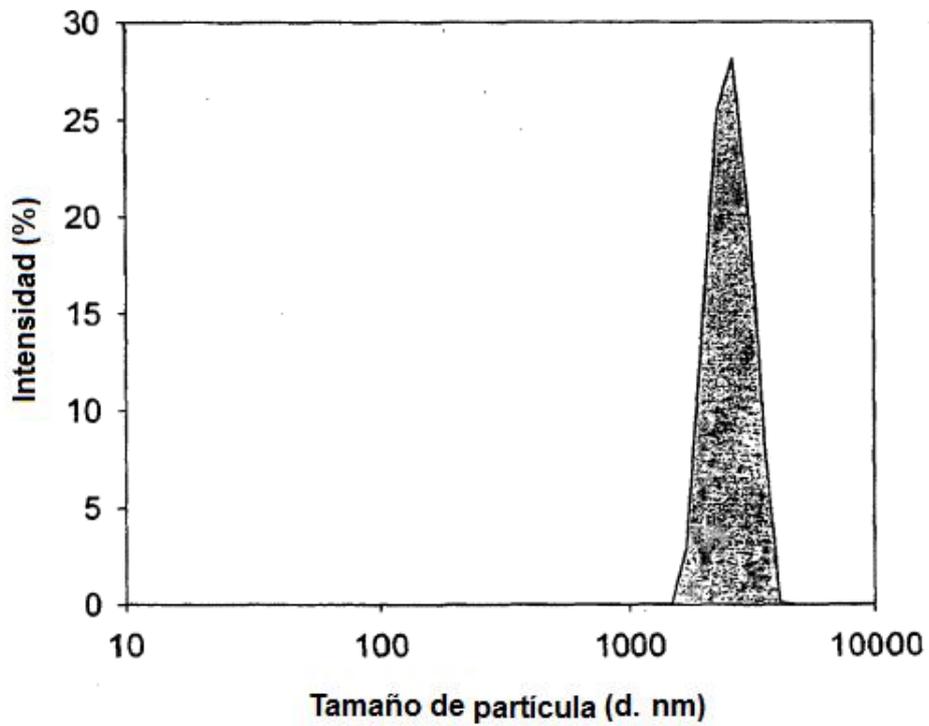
Suspensión de oxalato de BST - TMA⁺

FIG. 4



Suspensión de oxalato de BST - NH_4^+ , redispersada

FIG. 5



Suspensión de oxalato de BST - TMA^+ , redispersada

FIG.6