

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 503**

51 Int. Cl.:

B01J 19/12 (2006.01)

B01J 12/02 (2006.01)

B01J 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2005 PCT/FR2005/050929**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06051233**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2005 E 05819327 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 1809413**

54 Título: **Método de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo la acción de un láser pirolítico**

30 Prioridad:

09.11.2004 FR 0452578

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

22.06.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**TENEGAL, FRANÇOIS;
GUIZARD, BENOÎT;
HERLIN-BOIME, NATHALIE y
PORTERAT, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 503 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

Método de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo la acción de un láser pirolítico

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

10 **Estado de la técnica anterior**

En el campo de los materiales densos desarrollados por pulvimetalurgia, las propiedades de resistencia a la tracción, dureza y resistencia al desgaste, para aplicaciones mecánicas y termomecánicas, tienden a mejorar a medida que disminuye el tamaño de los granos de polvo. Cuando este tamaño alcanza el rango nanométrico (de 1 a 100 nanómetros) estas propiedades pueden cambiar en gran medida, y a continuación se puede observar una buena capacidad de flujo, con una posible superplasticidad (un material policristalino se califica como superplástico cuando puede soportar una deformación en tracción de más de un 100 % sin mostrar estrechamiento) en el caso del ZrO₂, SiC, nanocompuestos de Si₃N₄/SiC, y Cu. La capacidad de fluencia permite considerar, por ejemplo, la conformación en caliente de cerámicas evitando de ese modo las etapas de mecanizado. Sin embargo, los métodos para producir materiales que utilizan polvos nanométricos todavía están mal controlados debido a las características específicas de estos polvos (reactividad, aglomeración, etc.), su disponibilidad y su coste. Con respecto a los polvos nanométricos sin óxido, una protección contra la oxidación, que puede ser necesaria, puede ser peligrosa (efectos pirofóricos). Por lo tanto el revestimiento de los granos con materiales de pantalla, orgánicos o inorgánicos, es deseable.

En el campo de la catálisis para el tratamiento de efluentes, los polvos de óxidos nanométricos dopados con metales (para la catálisis) permiten obtener deposiciones con un aumento de la actividad catalítica, con la condición de obtener una buena dispersión de las fases activas en la superficie de estos polvos.

En el campo de los cosméticos, la utilización de polvos de TiO₂ o de ZnO en las formulaciones permite aumentar la protección en el rango ultravioleta. La utilización de polvos nanométricos fotocromáticos también permite la aparición de nuevos productos coloreados.

En el campo de los dispositivos de pantallas planas, la utilización de polvos nanométricos permite producir deposiciones fuertemente luminiscentes de longitud de onda ajustable (P que dopa a ZnO o ZnS, Si).

En el campo del almacenamiento de energía, la utilización de polvos nanométricos de óxidos compuestos para la elaboración de electrodos de baterías de litio permite aumentar las capacidades de almacenamiento de energía.

En estos diversos campos, la utilización de polvos nanométricos (5-100 nanómetros) o submicrométricos (100 - 500 nanómetros) permite obtener de ese modo mejoras notables en las propiedades.

Existen numerosos métodos de síntesis de los polvos de este tipo, en particular el láser pirolítico en flujo. Este método se basa en la interacción entre la emisión de un láser de potencia de CO₂ y un flujo de reactivos formado por gas, líquido en forma de aerosoles o mezcla de los dos, de modo que la composición química del polvo puede ser de múltiples elementos. La velocidad de paso de los reactivos en el haz láser permite controlar el tamaño de los polvos. El flujo de reactivos absorbe la energía del haz láser, lo que conduce a la descomposición de las moléculas de reactivos además de la formación de partículas por germinación homogénea y crecimiento en una llama. El crecimiento de las partículas se bloquea por efecto de templado. Este método es un método fácil de realizar que permite la síntesis de polvos nanométricos variados de tipo carburo, óxido o nitruro con altos rendimientos. También es adecuado para la síntesis de polvos compuestos tales como los polvos de Si/C/N o incluso de Si/C/B.

Un documento conocido de la técnica, la solicitud de patente WO 98/37961, describe un dispositivo de síntesis de masa de polvos de ese tipo, mediante láser pirolítico en flujo alargando la sección de los inyectores de reactivos a lo largo del eje principal del haz láser. Este dispositivo comprende una cámara de reacción con una ventana para introducir el haz láser y una abertura alargada de los inyectores. En este dispositivo una focalización radial mediante lente comprende un aumento de densidad de potencia en el punto focal y además una reducción de las tasas de producción ya que la sección de los inyectores se debe reducir con respecto al caso no focalizado. Este dispositivo Prescinde del parámetro de densidad de potencia que es un parámetro fundamental que influye en la estructura, la composición, el tamaño de los granos de polvo así como en los rendimientos. Este dispositivo no permite asegurar una producción a gran escala de polvos necesitando la utilización de fuertes densidades de potencia. La extrapolación de las tasas de producción se realiza por lo tanto en el juicio de un posible ajuste de las características de los polvos. Además la sección de los inyectores no se puede alargar de manera muy importante en el eje del haz láser. En efecto, a medida que el láser penetra el flujo de reactivo, se produce una absorción progresiva de la energía hasta que la energía restante ya no es suficiente. Al ser la reacción de pirólisis una reacción de efecto de umbral, hay un momento en el que la energía incidente por centímetro cuadrado llega a ser demasiado baja como

para iniciar la reacción de síntesis. Además, la disminución de la cantidad de energía absorbida a medida que el flujo de reactivos es penetrado puede ser con el fin de inducir modificaciones de estructura, de tamaño y de composición del polvo formado sobre un mismo lote, sobre todo porque la potencia del láser incidente es elevada. El documento US2001/0045063 describe el método de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo la acción de un láser pirolítico en al menos una zona de interacción entre un haz emitido por un láser y un flujo de reactivos emitido por un inyector.

El documento US4788222 describe la producción de polvo por medio de un láser.

El documento US2003/0166379 también describe la producción de polvo por medio de un láser.

La invención tiene como objetivo solucionar estos inconvenientes al permitir, mediante síntesis de masa de polvos nanométricos o submicrométricos que se basa en el principio del láser pirolítico en flujo, producir con un bajo coste más de 500 gramos por hora de polvos de ese tipo en flujo continuo.

Exposición de la invención

La invención se refiere a un método de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo la acción de un láser pirolítico mediante interacción entre un haz emitido por un láser y un flujo de reactivos emitido por al menos un inyector, caracterizado por que se reparte la energía del haz emitido por el láser de acuerdo con un eje perpendicular al eje del flujo de reactivos en una sección alargada, por ejemplo rectangular, de dimensiones que se pueden ajustar al nivel de al menos una zona de interacción entre este haz y un flujo de reactivos emitido por un inyector.

De forma ventajosa, la pérdida se compensa mediante absorción de densidad de potencia de este haz en una zona de interacción al nivel de un inyector de un conjunto de varios inyectores mediante una concentración del flujo de energía en la siguiente zona de interacción.

El método de la invención permite asegurar la producción de grandes cantidades (superior a 500 gramos/hora) de polvos nanométricos (5-100 nanómetros) o submicrométricos (100 - 500 nanómetros) en flujo continuo. El método de la invención permite favorecer las tasas de producción horarias y consumir casi la totalidad (más de un 90 %) de la energía del láser. Además permite producir polvos de las mismas características (composición química, estructura, tamaño, rendimientos) en la salida de las diferentes formas de interacción. Por último, permite producir polvos con rendimientos químicos de aproximadamente un 100 %.

El método de la invención permite cambiar la densidad de potencia incidente, en función de las características deseadas del polvo, al modificar la posición de los inyectores a lo largo del eje del haz láser o modulando la potencia en la salida del láser.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra de forma esquemática del sistema para la realización del método de la invención. Las figuras 2 a 4 ilustran tres ejemplos de realización del sistema utilizando el método de la invención.

Exposición detallada de modos de realización en particular

Como se ilustra en la figura 1, el sistema comprende un láser 10, que libera un haz 11, seguido por un dispositivo óptico 12 que permite repartir en 17 la energía del haz, de acuerdo con un eje perpendicular al eje de un flujo de reactivos 13, en una sección alargada, por ejemplo rectangular, de dimensiones que se pueden ajustar, a nivel de al menos una zona de interacción 15 entre este haz y este flujo de reactivos 13 emitido por al menos un inyector 14, haciendo referencia a la producción de los polvos como 16.

La estructuración del haz láser en forma alargada, por ejemplo rectangular, favorece las tasas de producción horarias elevadas para polvos en los que se puede ajustar el tamaño, la composición y la estructura. La energía del haz de ese modo se puede repartir sobre una sección rectangular o elíptica en la que se puede cambiar de forma independiente la amplitud o la altura.

El ajuste de la densidad de potencia autorizado una estructuración de este tipo permite formar polvos de tamaño se pueden superar los 10 micrómetros y que se puede acercar a los 500 micrómetros. El aumento de los granos también se puede obtener reduciendo fuertemente los caudales de los reactivos.

De forma ventajosa, la energía del haz láser se puede absorber en varias zonas de interacciones sucesivas 15, 15' hasta que la energía del haz láser se haya absorbido totalmente. El parámetro de densidad de potencia entonces se mantiene idéntico en todas las zonas de interacción, al compensar la pérdida por absorción en una zona dada N-1 mediante una concentración del flujo de energía en la siguiente zona N. de ese modo se absorbe casi la totalidad del flujo de energía para producir los polvos nanométricos, con las zonas de interacción 15, 15' produciendo cada vez

menos polvos a medida que se avanza sobre la trayectoria del haz. De ese modo se obtiene un rendimiento energético máximo.

5 El método de la invención también presenta numerosas ventajas con respecto al método, analizado anteriormente, que se describe en la solicitud de patente WO 983796, en particular:

- El aumento de la tasa de producción se obtiene mediante una extensión lateral de la sección de inyección de los reactivos.
- 10 - La estructuración en forma alargada, por ejemplo rectangular, del haz láser permite aumentar de forma significativa las tasas de producción en un amplio intervalo de densidades de potencia.
- La sección de emisión de los reactivos de los inyectores se puede mantener constante con respecto a un intervalo de densidades de potencia mayor.

15 A continuación se van a tener en cuenta tres ejemplos de realización del sistema de la invención.

Ejemplo 1: Producción de polvos nanométricos de SiC utilizando un láser de 5 kW.

20 En este primer ejemplo, como se ilustra en la figura 2 en una vista desde la parte superior, el sistema comprende un láser de CO₂ de 18 a 5 kW que emite a 10,6 μm y de sección 17 mm, un periscopio 19, un espejo plano 20, lentes esféricas 21, 22 y 27, espejos esféricos 23 y 24 y dos caleidoscopios 25 y 26. Dos modos de realización posibles, que corresponden a dos trayectorias 30 y 31 del haz láser son posibles. La primera trayectoria 30 permite obtener una sección de haz con una amplitud de 50 mm y una altura de 10 mm. En primer lugar el haz es reflejado por el espejo plano 20 a continuación atraviesa la lente esférica 22, el caleidoscopio 26 y la lente esférica 27. La segunda trayectoria 31 corresponde a una sección de haz con una amplitud de 50 mm y una altura de 300 μm. En primer lugar el haz es reflejado por el espejo plano 20, en el que se ha cambiado la posición con respecto al modo precedente, a continuación atraviesa la lente esférica 21, el caleidoscopio 25, y es reflejado por los espejos esféricos 23 y 24, este último espejo habiendo sido agregado de nuevo, y a continuación atraviesa la lente esférica 27.

30 Al nivel de la zona de interacción 32 con el flujo de reactivos (zona de síntesis) emitido por el inyector, en el reactor 33, la potencia se reparte sobre un rectángulo con una amplitud de 50 mm y una altura de 10 mm o 300 μm. De ese modo se pueden producir en masa polvos nanométricos y modificar la densidad de potencia incidente en un factor superior a 30 sin influir sobre la tasa de producción horaria.

35 En el primer modo de realización, este dispositivo permite asegurar más de 750 W/cm² al nivel de la zona de interacción con el flujo de reactivos. El inyector alargado de acuerdo con un eje perpendicular al eje del haz láser, por ejemplo de 4 cm de ancho por 2 mm de profundidad, permite asegurar una producción superior a 1 kilogramo por hora de polvos nanométricos de SiC.

40 En el segundo modo de realización, este dispositivo permite asegurar más de 25000 W/cm² al nivel de la zona de interacción con el flujo de reactivos. Un inyector alargado de acuerdo con un eje perpendicular al eje del haz láser, por ejemplo de 4 cm de ancho por 2 mm de profundidad, permite asegurar una producción superior a 1 kilogramo por hora de polvos nanométricos de SiC.

45 El segundo modo permite formar polvos de SiC más cristalizados (en términos de número y tamaño de los cristales) que el primero sin modificación de las tasas de producción horarias, quedando sin cambiar el caudal y la velocidad de los reactivos.

Ejemplo 2: Producción de polvos nanométricos de SiC a partir de una mezcla de silano (SiH₄) y de acetileno (C₂H₂) utilizando un láser de 1 kW.

50 Como ilustra en la figura 3, el sistema comprende un láser 40, un periscopio 41, un espejo plano 42, una afocal 43 y una lente cilíndrica 46. La afocal 43 permitirá aumentar el tamaño del haz hasta el tamaño deseado en amplitud al nivel de la zona de interacción con el flujo de reactivos. Puede estar constituido por dos lentes convergentes cilíndricas 44 y 45, con su aumento siendo dado por la proporción de las focales de estas lentes.

55 Una vez que se ha aumentado la sección del haz, la lente cilíndrica 46 focaliza el haz al nivel de la zona de interacción 47 con el flujo de reactivos en el reactor 48. La amplitud de la sección del haz se define por la afocal. Variando la posición de la lente con respecto a una longitud f, se puede variar la altura de la sección del haz al nivel de la zona de síntesis (se coloca más o menos lejos del punto focal). En consecuencia, se concentra más o menos potencia en el flujo de reactivos y a ello se debe la variación a voluntad de la densidad de potencia.

60 Realizando una rotación de 90° de la lente 46 alrededor del eje óptico se puede obtener una función más alargada verticalmente, lo que permitirá aumentar el tiempo de permanencia de los reactivos en la llama.

Ejemplo 3: Producción de polvos nanométricos de SiC a partir de una mezcla de silano (SiH₄) y de acetileno (C₂H₂) utilizando un láser de 5 kW.

Este ejemplo corresponde al ejemplo precedente aplicado a un sistema de múltiples zonas 50 y 51 que se ilustra en la figura 4. Varios inyectores de reactivos permiten consumir el máximo de potencia para la síntesis. En este caso, las pérdidas por absorción se compensan con la concentración del haz y se trata simplemente de colocar los inyectores de modo que la densidad de potencia incidente sea idéntica en la entrada del haz de reactivos de un inyector con respecto al otro. En el ejemplo precedente, en la salida de la lente 46, el haz converge. Colocando un primer inyector antes del punto focal, se pueden colocar otros inyectores los unos a continuación de los otros. El parámetro que define la colocación de los inyectores los unos con respecto a los otros es por lo tanto la densidad de potencia. Se trata de la proporción de la potencia incidente sobre la superficie de la sección del haz. El valor deseado para este parámetro depende de la naturaleza de los polvos formados y de las características deseadas pero debe ser el mismo en la entrada de todas las zonas de interacción. En efecto en cada zona, se pierde energía por absorción y la concentración del haz a lo largo del eje permite compensar las pérdidas y volver a encontrar la potencia deseada en la zona siguiente.

La tabla que sigue a continuación ilustra los resultados obtenidos.

Zona de interacción	Potencia en la entrada de la zona (kW/cm ²)	Sección del haz (cm ²)	Densidad de potencia media (kW/cm ²)	Sección de los inyectores (cm ²)	Caudales de los reactivos (1/min.)		Potencia absorbida (W)	Tasa de producción horaria (kg/h)
					SiR ₄	C ₂ H ₂		
1	4300	4	1,07	1	14	7	2100	1,75
2	2200	2	1,05	1	14	7	2100	1,75
total	Permanece en 100 W						4200 W	3,5 kg/h

con una afocal de aumento de tres (amplitud del haz de 51 mm).

La densidad de potencia utilizada es de 1000 W/cm² (para cada una de las zonas). El alimento de la reacción es de un 100 %.

La energía utilizada para formar 1 gramo de polvo es de 1,23 W/g (4300 W/ 3,5 kg), valor cercano al de la energía útil para producir un gramo que es de 1,2 W/g. La energía del haz láser se consume a un 85 % para la producción de polvos nanométricos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo la acción de un láser pirolítico en al menos una zona de interacción (15, 15') entre un haz (11) emitido por un láser (10) y un flujo de reactivos (13, 13') emitido por un inyector (14, 14'), **caracterizado por que** se reparte la energía del haz emitido por el láser de acuerdo con un eje perpendicular al eje de cada flujo de reactivos, para obtener un haz de sección alargada de dimensiones que se pueden ajustar al nivel de ésta al menos una zona de interacción.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sección alargada es una sección rectangular.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la pérdida de densidad de potencia de este haz por absorción en una zona de interacción al nivel de un inyector de un conjunto de varios inyectores se compensa mediante una concentración del flujo de energía en la zona de interacción siguiente.

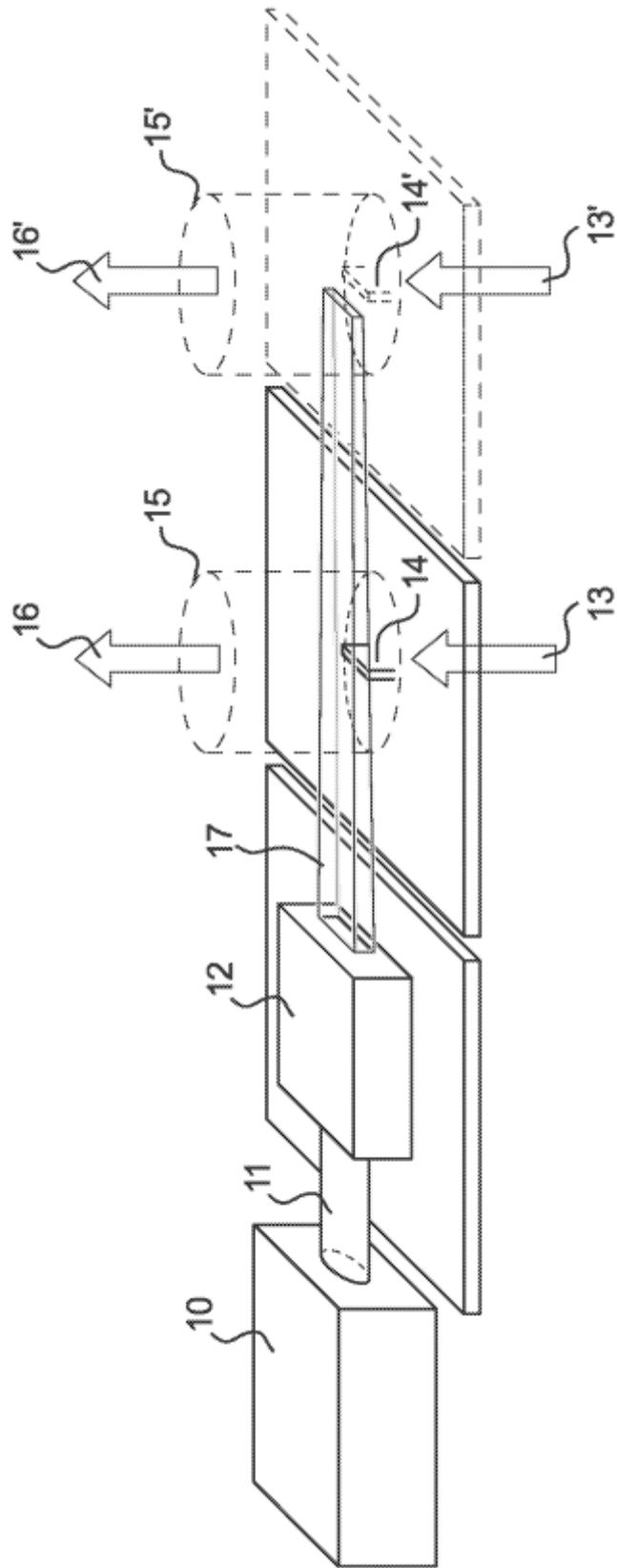


FIG. 1

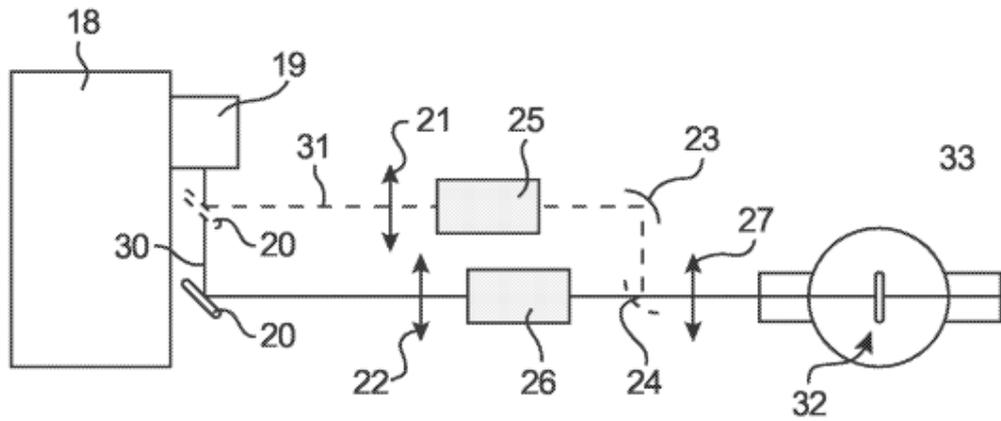


FIG. 2

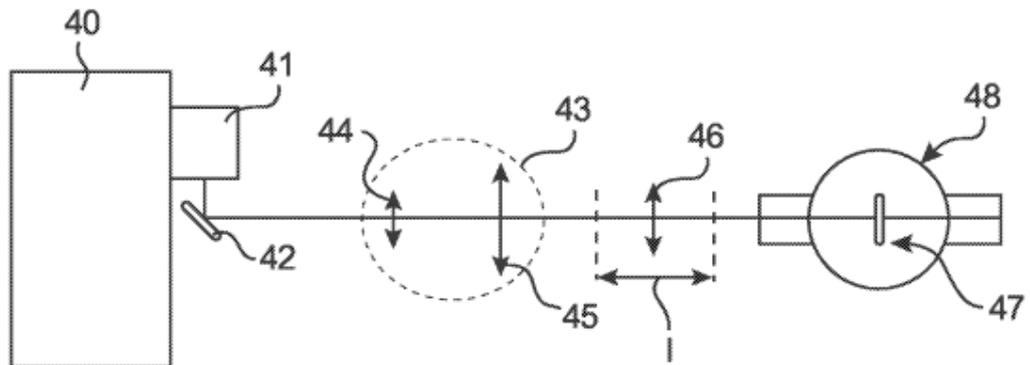


FIG. 3

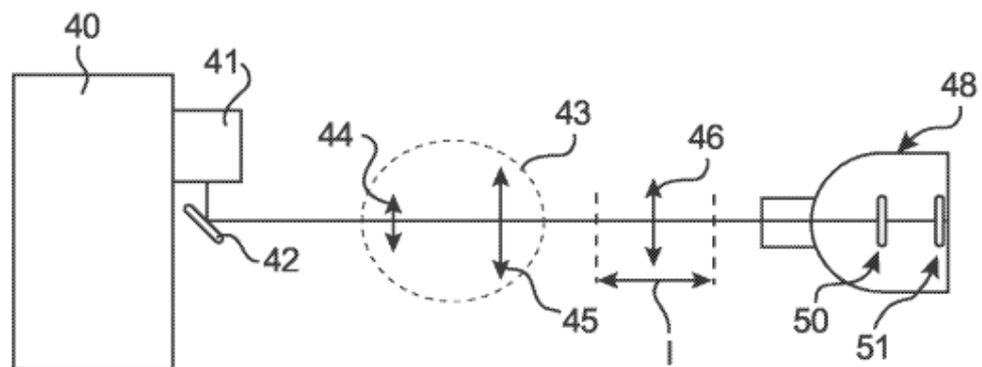


FIG. 4