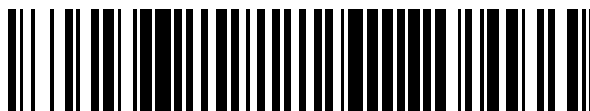


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 017**

51 Int. Cl.:

B01J 19/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2006 PCT/EP2006/069248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2007 WO07065870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2006 E 06830314 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 1963004**

54 Título: **Sistema y procedimiento de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de una pirolisis láser**

30 Prioridad:

08.12.2005 FR 0553772

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

20.02.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TENEGAL, FRANÇOIS y
GUIZARD, BENOÎT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 701 017 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

Sistema y procedimiento de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de una pirolisis láser

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un sistema y a un procedimiento de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo bajo acción de una pirolisis láser.

10

Estado de la técnica anterior

En el campo de los materiales densos elaborados por metalurgia de polvos, las propiedades de resistencia a la rotura, de dureza, de 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 campo nanométrico (1 a 100 nanómetros) estas propiedades pueden evolucionar fuertemente, y entonces, se puede observar una buena capacidad de deformación por fluencia lenta, con la posible superplasticidad (un material policristalino se califica como superplástico cuando puede soportar una deformación por tracción de más del 100 % sin mostrar restricción) en el caso de ZrC_2 , SiC , nanocompuestos de Si_3N_4/SiC , y Cu . La capacidad de deformación por fluencia lenta permite contemplar, por ejemplo, la conformación en caliente de cerámicas evita las etapas de mecanizado. Sin embargo, los procedimientos de elaboración de materiales que utilizan polvos nanométricos todavía están mal dominados debido a las características específicas de estos polvos (reactividad, aglomeración...), a su disponibilidad y a su coste. Con respecto a los polvos nanométricos no oxidados, los efectos pirofóricos pueden ser peligrosos y hacer que sea necesaria la formación de una capa con una pantalla de superficie. El revestimiento de granos con materiales de pantalla, orgánicos o minerales, es, por lo tanto, deseable.

15

20

25

En el campo de la catálisis para el procesamiento de efluentes, los polvos de óxido nanométricos dopados con metales (para catálisis) permiten obtener depósitos con mayor actividad catalítica, con la condición de obtener una buena dispersión de las fases activas en la superficie de estos polvos.

30

En el campo de la cosmética, el uso de polvos de TiO_2 o ZnO en las formulaciones permite aumentar la protección en el campo ultravioleta. El uso de polvos nanométricos fotocromáticos también permite el surgimiento de nuevos productos de color.

35

En el campo de los dispositivos de pantallas planas, el uso de polvos nanométricos permite realizar depósitos fuertemente luminiscentes de longitud de onda ajustable (P dopado ZnO o ZnS , Si).

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

40

En estos diferentes campos, el uso de polvos nanométricos (5-100 nanómetros) o submicrométricos (100-500 nanómetros) permite obtener, de este modo, mejoras notables en las propiedades.

Existen muchos métodos de síntesis de tales polvos, en particular, la pirólisis láser en flujo. Este método se basa en la interacción entre la emisión de un láser de potencia al CO_2 y un flujo de reactivos que consiste en gas, líquido en forma de aerosoles o una mezcla de los dos, de modo que la composición química del polvo puede ser multielemento. 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 y, luego, a la formación de partículas por germinación homogénea y crecimiento en una llama. El crecimiento de las partículas se bloquea por efecto de temple. Este método es un método flexible de implementación que permite la síntesis de polvos nanométricos variados de tipo carburo, óxido o nitruro con altos rendimientos. También está adaptado para la síntesis de polvos compuestos, tales como polvos de $Si/C/N$ o $Si/C/B$.

45

50

El documento de referencia [1] al final de la descripción describe un dispositivo para la síntesis en masa de tales polvos, por pirólisis láser en flujo alargando la sección de los inyectores de reactivos a lo largo del eje grande 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, un enfoque radial por lente conlleva un aumento de densidad de potencia en el punto focal, pero también una reducción de las tasas de producción ya que la sección de los inyectores debe reducirse con respecto al caso no enfocado. Este dispositivo se abstrae del parámetro densidad de potencia, que es un parámetro clave que influye en la estructura, la composición, el tamaño de los granos de polvo, así como en los rendimientos. Este dispositivo no permite garantizar una producción a gran escala de polvos que requieren el uso de altas densidades de potencia. La extrapolación de las tasas de producción se realiza, por lo tanto, en detrimento de un posible ajuste de las características de los polvos. Además, la sección de los inyectores no se puede alargar demasiado en el eje del haz láser. De hecho, a medida que el flujo de reactivo es penetrado por el láser, hay una absorción progresiva de la energía hasta que la energía restante ya no es suficiente. Siendo la reacción de pirólisis una reacción de efecto umbral, hay un momento en que la energía incidente por centímetro cuadrado se vuelve

55

60

65

demasiado baja para iniciar la reacción de síntesis. Además, la disminución de la cantidad de energía absorbida a medida que el flujo de reactivos se penetra puede ser de naturaleza para inducir modificaciones estructurales, de tamaño y composición del polvo formado en el mismo lote, especialmente porque la potencia del láser incidente es alta.

5 El documento de referencia [2] al final de la descripción describe los procedimientos de producción partículas abrasivas, por ejemplo, nanométricas. Este documento divulga la interacción entre un haz emitido por un láser y un flujo de reactivo en una zona de interacción. Pero estos procedimientos no permiten altas tasas de producción en una amplia gama de densidades de potencia.

10 El objetivo de la invención es superar estos inconvenientes permitiendo, por síntesis en masa de polvos nanométricos o submicrométricos basándose en el principio de pirólisis láser en flujo, producir a bajo coste más de 500 gramos por hora de tales polvos en flujo continuo.

15 Descripción de la invención

La invención se refiere a un sistema de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de la pirólisis láser mediante la interacción entre un haz emitido por un láser y un flujo de reactivos emitidos por al menos un inyector, caracterizado por que al láser le sigue un dispositivo óptico que permite distribuir la energía del haz según un eje perpendicular al eje del flujo de reactivos en una sección alargada, por ejemplo, rectangular, de dimensiones ajustables al nivel de al menos una zona de interacción entre el haz y un flujo de reactivos emitido por al menos dos inyectores colocados perpendicularmente al eje del haz.

Ventajosamente, la densidad de potencia del haz es idéntica antes de llegar a cada zona de interacción.

25 Con respecto al documento de referencia [2] el hecho de que el dispositivo óptico permita distribuir la energía del haz láser según un eje perpendicular al eje del flujo de reactivos en una sección alargada de dimensión ajustable permite aumentar significativamente las tasas de producción en una amplia gama de densidad de potencia.

30 La invención se refiere también a un procedimiento de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de la pirólisis láser mediante la interacción entre un haz emitido por un láser y un flujo de reactivos emitidos por al menos un inyector, caracterizado por que se distribuye la energía del haz según un eje perpendicular al eje del flujo de reactivos en una sección alargada, por ejemplo, rectangular, de dimensiones ajustables al nivel de al menos una zona de interacción entre este haz y un flujo de reactivos emitido por al menos dos inyectores colocados perpendicularmente al eje del haz.

Ventajosamente, la pérdida por absorción de densidad de potencia de este haz en una zona de interacción se compensa con una concentración del flujo de energía en la siguiente zona de interacción.

40 En un primer modo de realización, las mezclas de nanopartículas de diferentes naturalezas se producen cambiando la naturaleza de los precursores de un inyector a otro para la misma zona de interacción.

45 En un segundo modo de realización, los marcadores se introducen en lotes de nanopartículas con el fin de poder seguir lotes de nanopartículas después de su síntesis, estando esto realizado utilizando uno de los inyectores de una zona de interacción para la síntesis o introducción de especies marcadoras.

50 El procedimiento de la invención permite garantizar 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 procedimiento de la invención permite favorecer las tasas de producción por hora y consumir casi toda la energía del láser (más del 90 %). Permite, además, producir polvos con las mismas características (composición química, estructura, tamaño, rendimientos) a la salida de las diferentes zonas de interacción. Permite, por último, producir polvos con mejores rendimientos químicos.

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

Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 ilustra esquemáticamente un sistema de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de una pirólisis láser.
La figura 2 ilustra el sistema de la invención.

Descripción detallada de modos de realización particulares

65 Como se ilustra en la figura 1, un sistema de producción de polvos nanométricos o submicrométricos de flujo continuo

por la acción de una pirólisis láser puede comprender un láser 10, que administra un haz 11, seguido por un dispositivo óptico 12 que permite distribuir en 17 la energía del haz, según un eje perpendicular al eje de un flujo de reactivos 13, en una sección alargada, por ejemplo, rectangular o elíptica, dimensiones ajustables, al nivel de al menos una zona de interacción 15 entre este haz y este flujo de reactivos 13 emitidos por al menos un inyector 14, estando la producción de polvos referenciada como 16.

La conformación del haz láser en forma alargada, por ejemplo, rectangular, favorece altas tasas de producción por hora para polvos cuyo tamaño se puede ajustar, la composición y la estructura. La energía del haz puede distribuirse de este modo sobre una sección rectangular o elíptica cuyo ancho o altura se puede cambiar independientemente.

El ajuste de la densidad de potencia autorizada por dicha conformación permite formar polvos de tamaños que pueden exceder los 100 nanómetros y acercarse a 500 nanómetros. La ampliación de los granos también se puede obtener reduciendo en gran medida los caudales de los reactivos.

Ventajosamente, la energía del haz láser puede absorberse en varias zonas de interacción sucesivas 15, 15' hasta que la energía del haz láser se absorba completamente. El parámetro de densidad de potencia se mantiene, por lo tanto, idéntico en todas las zonas de interacción, compensando la pérdida por absorción en una zona determinada N-1 por una concentración del flujo de energía en la siguiente zona N. Se absorbe, de este modo, casi todo el flujo de energía para producir los polvos nanométricos, las zonas de interacción 15, 15' produciendo cada vez menos polvos a medida que se mueve a lo largo de la trayectoria del haz. Se obtiene, de este modo, un rendimiento energético máximo.

De este modo, este procedimiento presenta muchas ventajas con respecto al procedimiento, analizado anteriormente, descrito en el documento con referencia [1], en particular:

- El aumento en la tasa de producción se obtiene mediante una extensión lateral de la sección de inyección de los reactivos.
- La conformación alargada, por ejemplo, rectangular o elíptica, del haz láser puede aumentar significativamente las tasas de producción en un amplio rango de densidad de potencia.
- La sección de emisión de los reactivos de los inyectores se puede mantener constante en un intervalo de densidad de potencia mayor.

Con respecto al sistema ilustrado en la figura 1, el sistema de la invención comprende al menos una zona de interacción 20, 20' entre el haz 17 y un flujo de reactivos emitidos por varios inyectores 22, 23, 24 colocados perpendicularmente al eje OX del haz 17 para que los flujos de reactivos que salen de los inyectores y queden recubierto por la mancha alargada.

En la figura 2, la primera zona de densidad de potencia P. La segunda zona 20' también puede ser una zona de densidad de potencia P debido al enfoque vertical que compensa las pérdidas por absorción al nivel de la primera zona 20.

Tal configuración presenta varias ventajas:

1 - Desde el punto de vista de la homogeneidad de las partículas producidas, esta configuración permite producir partículas de polvo que tienen una distribución de tamaño más estrecha que en el caso del sistema ilustrado en la figura 1 con tasas de producción similares.

En un ejemplo de producción de polvos nanométricos de SiC usando tres inyectores 22, 23, 24 colocados perpendicularmente al eje OX del haz 11, se utiliza un dispositivo óptico 12 con el fin de distribuir la potencia según un eje perpendicular al eje del haz 11. Los caudales de mezcla de silano (SiH₄) y acetileno (C₂H₂), que son los gases precursores utilizados para producir partículas nanométricas en SiC, son respectivamente 3 y 1,5 l/minuto. Cada inyector produce, independientemente de su vecino, 300 g/h de nanopartículas de SiC que tienen un diámetro promedio de 20 nm y con una distribución de tamaño de + o - 5 nm. En total, se producen, por lo tanto, 900 g/h de nanopartículas de SiC que tienen un diámetro de 20 nm +/- 5 nm.

Es interesante tener una distribución de tamaño pequeño para varias aplicaciones. Las propiedades de las cerámicas sinterizadas y, más particularmente las nanocerámicas son, por ejemplo, fuertemente dependiente de la dispersión en tamaños de los granos que las constituyen, siendo esta dispersión depende en sí misma de la dispersión en el tamaño de partícula de los lotes de polvos utilizados. Se sabe, por ejemplo, que para obtener cerámicas con propiedades mecánicas o termomecánicas mejoradas, es necesario que estos últimos presenten una distribución baja alrededor del tamaño de grano promedio.

2 - Es posible producir mezclas de nanopartículas de diferentes naturalezas cambiando la naturaleza de los precursores de un inyector a otro para la misma zona de interacción. De este modo, se pueden formar mezclas in situ de polvos. Esta operación de mezcla in situ permite evitar las operaciones de mezcla ex situ de polvos nanométricos que pueden ser particularmente peligrosos. En efecto, ciertas nanopartículas podrían ser tóxicas. Por lo tanto, es importante implementar medios seguros para producirlas y manipularlas, mezclarlas. Este es el caso del sistema de la invención.

3 - Se puede contemplar introducir marcadores en lotes de nanopartículas con el fin de poder seguir lotes de

5 nanopartículas después de su síntesis. Esto se puede realizar utilizando uno de los inyectores de una zona de interacción para la síntesis o la introducción de especies marcadoras (puntos cuánticos de silicio, por ejemplo). Estos marcadores unidos a lotes de nanopartículas pueden tener aplicaciones en el campo de la prevención de riesgos asociados con la manipulación de lotes de nanopartículas. De hecho, estos marcadores permiten seguir las partículas a lo largo de la cadena de transformación (desde la síntesis del lote hasta su integración en el producto final) y controlar la eficacia de los sistemas de contención (para las personas o el medio ambiente) mediante la colocación de detectores adaptados.

10 **REFERENCIAS**

- [1] WO 98/37961
- [2] US 2001/045 063

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de una pirólisis láser, que comprende un láser (10) que emite un haz (11) según un eje OX seguido por un dispositivo óptico (12) que permite transmitir un haz de forma alargada que tiene su energía distribuida según un primer eje perpendicular al eje OX de propagación del haz en una sección alargada de dimensiones ajustables, en donde al menos el ancho o la altura de la sección alargada se pueden cambiar independientemente, al menos una zona de interacción (20, 20') entre el haz alargado y al menos dos flujos de reactivos que son perpendiculares a un plano en donde están situados el eje OX y el primer eje, emitiendo al menos dos inyectores (22, 23, 24; 22', 23', 24') respectivamente los al menos dos flujos de reactivo, estando los al menos dos inyectores situados a lo largo de un eje paralelo al primer eje, de modo que el flujo de reactivos que sale de estos al menos dos inyectores quede recubierto por la sección alargada del haz.
- 10
- 15 2. Sistema según la reivindicación 1, en donde la sección alargada es una sección rectangular.
3. Sistema según la reivindicación 1, en donde, la densidad de potencia del haz es idéntica antes de alcanzar cada zona de interacción.
- 20 4. Procedimiento de producción de polvos nanométricos o submicrométricos en flujo continuo por la acción de una pirólisis láser en donde la energía de un láser que emite un haz (11) según un eje OX, seguido por un dispositivo óptico (12) que permite transmitir un haz de forma alargada, se distribuye según un primer eje perpendicular al eje OX de propagación del haz en una sección alargada de dimensiones ajustables, en donde al menos el ancho o la altura de la sección alargada se pueden cambiar independientemente, e interactúa en al menos una zona de interacción (20, 20') entre el haz alargado y al menos dos flujos de reactivos que son perpendiculares a un plano en donde están situados el eje OX y el primer eje, emitiendo al menos dos inyectores (22, 23, 24; 22', 23', 24') respectivamente los al menos dos flujos de reactivo, estando los al menos dos inyectores situados a lo largo de un eje paralelo al primer eje, de modo que el flujo de reactivos que sale de estos al menos dos inyectores quede recubierto por la sección alargada del haz.
- 25
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la sección alargada es una sección rectangular o elíptica.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la pérdida de densidad de potencia de este haz por absorción en una zona de interacción se compensa concentrando el flujo de energía en la siguiente zona de interacción.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde se cambia la naturaleza de los precursores de un inyector a otro para la misma zona de interacción.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde se usa un inyector de una zona de interacción para la síntesis o la introducción de especies marcadoras.

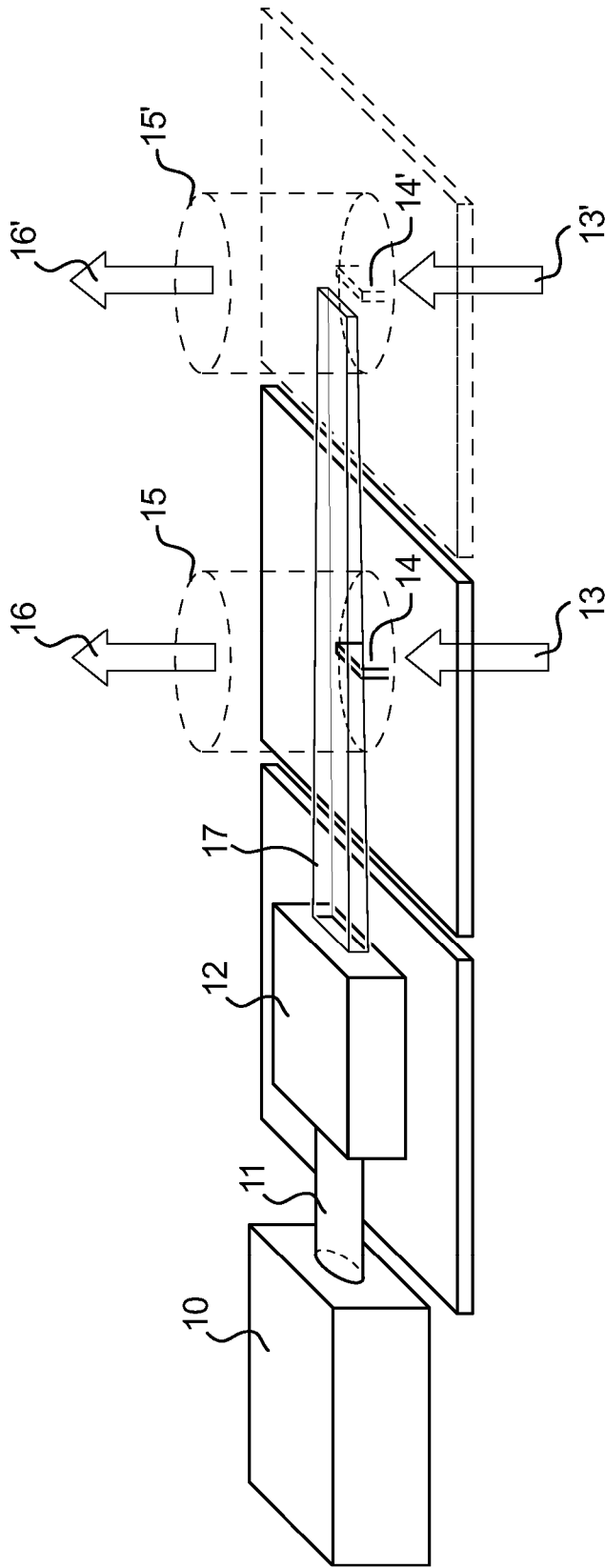


FIG. 1

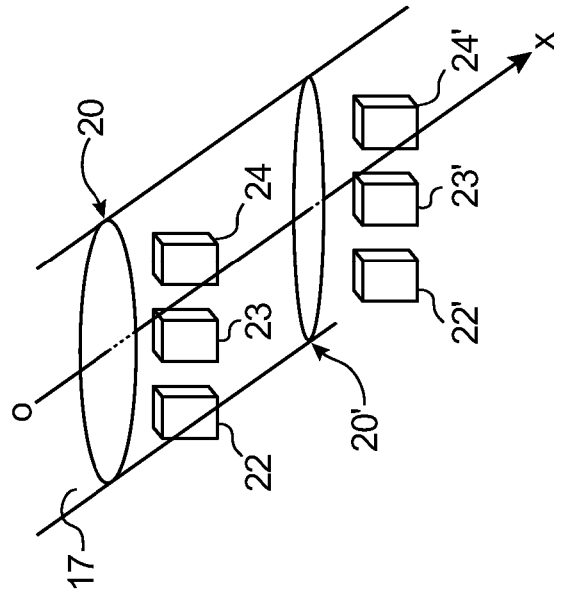


FIG. 2