

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 324**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01B 32/15 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/RU2013/000519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14204340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13887487 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3018098**

54 Título: **Método para producir una disolución coloidal de carbono a nanoescala**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2019

73 Titular/es:

**OBSCHESTVO S OGRANICHENNOY
OTVETSTVENNOSTYU "PLAZMA-SK" (100.0%)
ul. B. Sadovaya 239
g. Saratov 410005, RU**

72 Inventor/es:

**ANPILOV, ANDREY MITROFANOVICH;
BARKHUDAROV, EDUARD MIKHAYLOVICH;
KOSSYJ, IGOR' ANTONOVICH y
MISAKYAN, MAMIKON ARAMOVICH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 707 324 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 para producir una disolución coloidal de carbono a nanoescala

5 Ámbito de la invención

Se proporciona un método para producir una disolución coloidal estable de carbono a nanoescala en la que se alimenta un líquido orgánico en una cámara que contiene un sistema de descarga de multi-electrodo para llevar a cabo una descarga de chispa entre dicho sistema de descarga, se inyecta un gas inerte en el interior del espacio entre los electrodos, se forma un canal de plasma de alta temperatura dentro de un intervalo de temperatura de 4.000-5.000 K y una temperatura de electrón de 1-1,5 eV con deposición de energía por pulso individual dentro del intervalo $\leq 1,6$ en burbujas de gas, atomizando de este modo las moléculas líquidas orgánicas, seguido de enfriamiento rápido.

15 Técnica anterior

La preparación y estudio de materiales nanoestructurados es de gran interés desde los puntos de vista científico y aplicado (propiedades eléctricas, magnéticas, químicas, mecánicas, fluorescentes, y de actividad catalíticas únicas, etc.).

20 El interés fundamental está asociado a las características estructurales y las características físicas y químicas de la materia objetivo (una gran cantidad de enlaces de carbono libres, estructura compacta).

El estudio de dichas propiedades de nanofluidos, como la conductividad térmica, densidad, viscosidad, conductividad, propiedades ópticas y magnéticas es de gran interés.

25 Las propiedades inusuales de las nanopartículas son la base para una diversidad de áreas de investigación aplicada:

- tecnología de materiales avanzada, farmacología;
- fuente única de emisión de electrones de campo;
- características metálicas y semiconductoras de la mayoría de los dispositivos electrónicos en miniatura;
- estructura superficial de la materia objetivo permite el uso como recipiente para líquidos y gases, tales como hidrógeno.

35 Recientemente, suscita interés considerable para trabajos relacionados con la producción de películas finas de carbono nanoestructurado para reducir el coeficiente de emisión secundario de metales y dieléctricos, el desarrollo de películas de diamante y vidrio, la preparación de disoluciones coloidales estables (absorbedores de energía solar) (Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan, Wei Lv, Gary Rosengarten, Ravi Prasher y Himanshu Tyagi. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. J. Appl. Phys. 113, 011301 (2013).

40 Existen diversos métodos (físicos, químicos, combinados y otros) para la formación de nanopartículas:

- arco eléctrico,
- arco pulsado de forma repetitiva y chispa,
- ablación por láser en líquidos y gases,
- deposición de productos químicos de reacción,
- pirólisis en presencia de catalizadores metálicos,
- explosión eléctrica de conductores,
- transformación catalítica de polvos compuestos en llamas, etc.

50 Sin embargo, la mayoría de los citados métodos consumen tiempo, son costosos y complicados, típicamente requieren aislamiento del producto útil con respecto a las impurezas. Las nanoestructuras de carbono son estados metaestables de carbono condensado, se pueden obtener únicamente en los casos de desviaciones del equilibrio termodinámico. Por lo tanto, surge un gran interés para un número de estudios recientes en los cuales se usa descarga eléctrica por pulsos en líquidos para sintetizar las nanopartículas de carbono, metales y diversas composiciones. Una corta descarga por pulsos contribuye a formar fases metaestables de carbono como resultado de atomización de carbono en el canal de descarga a alta temperatura y su posterior enfriamiento rápido ("inactivación").

60 Se considera el método prometedor debido a un número de características:

- simplicidad y bajo coste de las instalaciones y materiales de alimentación;
- posibilidad de escalado de la síntesis;
- posibilidad de obtención de diferentes tipos de nanopartículas;
- el plasma líquido circundante restringe su expansión y aumenta la temperatura y presión, lo cual favorece las reacciones químicas exotérmicas.

La descarga eléctrica por pulsos en un líquido se puede llevar a cabo de dos formas. En un caso, la energía del pulso debe ser ≥ 1 kJ, mientras que en el segundo caso no supera unos pocos julios. El primer caso requiere un equipo bastante voluminoso y complejo, el reactor se somete a cargas de choque considerables. Por otra parte, de este modo se obtienen las partículas a partir de la escala de micrómetro a nanómetro, y requiere esfuerzos adicionales para separarlas mediante el uso de diferentes tecnologías. Los electrodos de grafito son una fuente de carbono en un líquido como agua. Cuando se usa un líquido orgánico, se convierte en una fuente de carbono.

Los resultados del estudio de la síntesis de nanopartículas de carbono en líquidos orgánicos, en particular en etanol, se presentan en el artículo "Journal of Physics D: Applied Physics", 43 (32). P. 323001. Mariotti, D. y Sankaran, R.M. (2010) Microplasmas for nanomaterials synthesis.

Lo más próximo al presente método es el método descrito en el artículo "Pulsed discharge production of nano- and microparticles in ethanol and their characterization". Parkansky N., Alterkop B., Boxman R.L., Goldsmith S., Barkay Z., Lereah Y. Powder Technology. 2005. T. 150. No. 1. pp. 36-41, donde se usa una descarga de arco por pulsos en etanol. Se colocan dos electrodos en etanol (grafito, níquel, wolframio, etc.), la frecuencia de repetición del pulso es $f = 100$ Hz, las corrientes y la tensión son $I = 100-200$ A, $U = 20$ V, respectivamente, la duración del pulso es $\tau = 30$ μ s, de este modo se forman las partículas a partir de la escala nanométrica a micrométrica.

Otro artículo que divulga la producción de microestructuras de carbono es Chen Q. et al. "Microplasma discharge in ethanol solution: Characterization and its application to the synthesis of carbon microstructures", Thin Solid Films, Elsevier-Sequoia S.A. Lausanne, CH, vol. 516, n.º 13, XP022589455, ISSN: 0040-6090, D01: 10.1016/J. TSF. 2007.10.052.

El inconveniente del presente método de Parkansky es la inestabilidad de la disolución coloidal (precipitación bastante rápida), amplio intervalo de tamaño de partícula, así como también un procedimiento bastante complicado de ruptura eléctrica en etanol.

Breve descripción de la invención

El resultado técnico del método de la invención es la simplicidad y bajo coste, la posibilidad de obtener diferentes tipos de las nanopartículas. Por otra parte, se deberían apreciar las siguientes ventajas de las presentes disoluciones técnicas:

- la descarga por pulsos de alta tensión de multi-electrodo con inyección de un gas inerte en el espacio entre los electrodos permite la formación de una disolución coloidal estable nano-estructurada en etanol. Existe un determinado umbral de deposición de energía específica (J/cm^3) por encima del cual la disolución coloidal se vuelve estable y las propiedades de la disolución no cambian durante más de un año.
- A bajas deposiciones de energía específica, la precipitación y la clarificación del líquido tienen lugar durante 2-3 días.
- Si se calienta la disolución hasta el punto de ebullición y posteriormente se enfría, las propiedades del coloide no varían.
- Cuando la corriente pasa a través de la disolución coloidal (electroforesis), tiene lugar la precipitación rápida y la clarificación del líquido. Simultáneamente, se forma la película de carbono nanoestructurada en el electrodo positivo.
- Los tamaños de nanopartículas dependen de la deposición de energía específica. Cerca de la deposición de energía específica de umbral el tamaño es de 5 a 10 nm y tienen la forma de carbono desordenado.
- El nanopolvo se puede aislar de la disolución coloidal por medio de evaporación, o como resultado de electroforesis.

El resultado técnico se logra por medio del método de producción de la disolución coloidal de carbono a nanoescala y se lleva a cabo como se muestra a continuación: se alimenta el líquido orgánico en la cámara que contiene los electrodos, se inyecta el gas inerte en el interior del espacio entre los electrodos, se forma el canal de plasma de alta temperatura en las burbujas de gas, atomizándose de este modo los átomos de carbono, seguido de enfriamiento rápido.

Si se supera el umbral de deposición de energía específica en el líquido, se forma la disolución coloidal estable.

Se puede usar etanol como líquido orgánico.

Breve descripción de los dibujos

El dibujo muestra un dispositivo para la obtención de la disolución coloidal.

Realizaciones de la invención

La presente invención para la producción de la disolución coloidal estable de carbono a nanoescala está basada en la implementación de descarga de alta tensión por pulsos en las burbujas de gas inerte inyectadas en el interior del líquido orgánico (etanol). Como se ha señalado anteriormente, la característica de las descargas por pulsos en etanol es la atomización de carbono en el canal de alta temperatura seguido de enfriamiento rápido. El uso de un dispositivo de descarga de multielectrodo de alta tensión con inyección de gas el interior del espacio entre los electrodos como consecuencia de la formación especial del canal de plasma y su enfriamiento abre nuevas posibilidades para la producción de nanoestructuras, nanofluidos de carbono.

El método se puede llevar a cabo en una cámara de dieléctrico 1, que incluye un dispositivo 3 de descarga de multielectrodo en el que se inyecta gas en el espacio entre los electrodos que está en el interior de la cámara colocada en etanol 2 que rellena parcialmente la cámara. Se proporciona a la cámara 1 un dispositivo para la inyección de gas, un sistema para el llenado y lavado del líquido orgánico (etanol). Se conecta el dispositivo de descarga a un generador 12 de pulsos de alta tensión. El dispositivo incluye un generador de pulsos 5, una bobina de Rogowski 6, un divisor de tensión 7, un espectrógrafo 8, una guía 9 de ondas ópticas, tuberías para el lavado del líquido 10 y una tubería 13 de purga de gas.

El dispositivo opera como se muestra a continuación.

Se inyecta el gas inerte en el interior del dispositivo de descarga 3 a través de una tubería 4. Se usa la tubería de purga 13 para retirarlo del reactor. Después de eso, se llena parcialmente el reactor 1 con el líquido para cubrir por completo el dispositivo de descarga 3. Se proporciona una alta tensión con un valor preestablecido ($U \leq 20$ kV) y se proporciona una frecuencia de repetición ($f \leq 100$ Hz) a los electrodos terminales del dispositivo de descarga. Si se opera el reactor en modo continuo, entonces las tuberías de lavado 10 proporcionan el caudal de líquido necesario. Aparece la descarga por pulsos en las burbujas de gas 11 rellenas con el vapor de alcohol. Se forma un canal de plasma de alta temperatura en cada uno de los espacios entre los electrodos, dura unos pocos microsegundos y tiene los siguientes parámetros: la temperatura de las partículas pesadas es $T = 4,000-5,000$ K, la temperatura de electrón es $T_e = 1-1.5$ eV, la concentración de las partículas cargadas $n = (2-3) \cdot 10^{17}$ cm³, el diámetro del canal de plasma es de cientos de micrómetros. La deposición de energía por pulso individual es $\leq 2-3$ J.

Tiene lugar la atomización de los átomos de carbono en el canal de plasma. Tras la conclusión del pulso de corriente, tiene lugar una rápida expansión del canal de plasma, lo cual tiene como resultado su enfriamiento rápido ("inactivación") y la formación de nanoestructuras de carbono que no están en equilibrio, de manera que se determinan las propiedades de la disolución coloidal. El tiempo típico de enfriamiento del canal de descarga es unos pocos microsegundos a decenas de microsegundos. La dinámica de calentamiento y enfriamiento del canal de plasma afecta significativamente a los parámetros de las nanopartículas.

La deposición de energía específica en el líquido procesado resulta esencial para la producción de la disolución coloidal. En ausencia del modo de flujo continuo, se determina la deposición y de energía específica como se muestra a continuación:

$$\gamma = \frac{W \cdot f \cdot t}{V},$$

W es la deposición de energía por pulso individual, f es la frecuencia de repetición del pulso, V es el volumen de líquido, t es el tiempo de procesado de líquido.

En caso de modo de flujo continuo:

$$\lambda = \frac{W \cdot f}{U},$$

U es el caudal por unidad de tiempo (cm³/s). A medida que aumenta el tiempo de procesado de líquido (deposición de energía específica), el líquido se oscurece como resultado de la formación de nanopartículas de carbono, y cuando se supera determinado valor umbral de deposición de energía específica, se forma una disolución coloidal estable (no precipita durante más de un año). A valores menores de deposición de energía específica, se produce la precipitación de carbono en la parte inferior del recipiente en 1-2 días, el líquido experimenta clarificación.

Se estudiaron los parámetros de las nanopartículas por medio de diferentes métodos: RS (dispersión de Raman), DLS (dispersión de luz dinámica), difracción de rayos x, microscopía electrónica, formulación elemental, etc.

Se aprecia que cuando se calienta una disolución coloidal a una temperatura próxima al punto de ebullición y posteriormente se enfría, la solución permanece estable. El umbral de deposición de energía específica depende del material de electrodo.

La formulación elemental del polvo de nanopartículas obtenido por medio de evaporación de la disolución coloidal es como se muestra a continuación: C 79,05 %; 19,57 %, otros elementos detectados son Si; K; Ti; Cr; Fe. El oxígeno aparece como resultado de su absorción a partir del aire.

5 Aplicabilidad industrial

Se pueden usar los resultados para diferentes aplicaciones, en particular, para producir una película de carbono para revestir un metal con el fin de reducir el coeficiente de emisión secundaria de electrones, en la tecnología de desarrollo de películas de diamante y vidrios, en la producción de elementos de absorción de radiación solar, etc.

10

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para producir una disolución coloidal de carbono a nanoescala, caracterizado por que se alimenta un líquido orgánico en una cámara que contiene un sistema de descarga de multi-electrodo para llevar a cabo una descarga de chispa entre dicho sistema de descarga, se inyecta un gas inerte en el interior del espacio entre los electrodos, se forma un canal de plasma de alta temperatura dentro del intervalo de temperatura de 4.000-5.000 K y una temperatura de electrón de 1-1,5 eV y con deposición de energía por pulso individual dentro del intervalo $\leq 1,6$ J en burbujas de gas, atomizando de este modo las moléculas líquidas orgánicas, seguido de enfriamiento rápido.

10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que se forma la disolución coloidal estable cuando la deposición de energía específica en el líquido supera un valor umbral de 10 - 15 J, determinada en ausencia de un modo de flujo continuo, de forma que la deposición y de energía específica es:

$$15 \quad \gamma = \frac{W \cdot f \cdot t}{V},$$

20 en la que W es la deposición de energía por pulso individual, f es la frecuencia de repetición del pulso, V es el volumen de líquido, t es el tiempo de procesado de líquido; y en caso de modo de flujo continuo:

$$\lambda = \frac{W \cdot f}{U},$$

en la que U es el caudal por unidad de tiempo (cm^3/s).

25 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que se usa etanol como líquido orgánico.

