



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 066**

51 Int. Cl.:

B01J 19/08 (2006.01)

B01J 19/12 (2006.01)

C01B 9/02 (2006.01)

C01G 25/04 (2006.01)

C01G 41/04 (2006.01)

C01G 51/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729584 .8**

96 Fecha de presentación : **29.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2021123**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54

Título: **Procedimiento en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas.**

30

Prioridad: **30.05.2006 FR 06 51959**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2010

73

Titular/es: **Commissariat à l'Energie Atomique
25, rue Leblanc Immeuble "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Guizard, Benoît y
Tenegal, François**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 333 066 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 en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas.

Estado de la técnica anterior

10

Las partículas nanométricas, o nanopartículas, son partículas que tienen un tamaño inferior a 100 nm en las tres dimensiones del espacio. Debido a su tamaño muy reducido, estas nanopartículas presentan características (reactividad, efectos de confinamientos cuánticos) que les hacen particularmente atractivas para una amplia gama de aplicaciones.

15

Entre todas las aplicaciones existentes o sondeadas, puede mencionarse el campo biomédico con el empleo de nanopartículas para el marcado, el trazado o la terapia dirigida (Fe_2O_3 , SiO_2 , Si...), los cosméticos (TiO_2 , ZnO) con las barreras ultra-violeta (UV) o también los efectos de coloreado en las formulaciones.

20

También son posibles otras aplicaciones en el campo de la catálisis o de los sistemas avanzados para la energía (Pt-TiO_2 , Pd-TiO_2 , fulerenos,...). Las nanopartículas de nitruros y carburos (ZrC , ZrN , TiC , TiN , SiC , Si_3N_4 , WC ,...) y compuestas, por ejemplo las fases MAX puras, pueden encontrar aplicaciones en campos muy variados (pulido, aeronáutica, automóvil, nuclear, herramientas de corte,...). Por ejemplo, las nanopartículas de carburos pueden conformarse y sinterizarse para obtener cerámicas densas que presentan propiedades mejoradas en entornos extremos (altas temperaturas, atmósferas oxidantes, irradiaciones). Estas nanopartículas pueden asociarse entre sí con el fin de formar compuestos que tienen propiedades mejoradas. Un ejemplo conocido se refiere al refuerzo de matrices de alúmina (Al_2O_3) o nitruro de silicio (Si_3N_4) con partículas de carburo de silicio (SiC) para las aplicaciones de herramientas de corte. El empleo de nanopartículas de tipo carburo permite, en el caso de las compuestas, mejorar en gran medida las propiedades de las matrices.

25

30

Las fases MAX, mencionadas anteriormente, representan una familia de compuestos cuya fórmula química es $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, donde n vale 1, 2 ó 3; M es un metal de transición (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr o Mo); A es Al, Si, Ge o Ga y X es C, N o B. Esta familia de materiales está caracterizada por una estructura cristalina hexagonal que contiene un apilamiento de capas nanométricas, y una reducida proporción de átomos no metálicos (25%, 33% y 37,5% cuando n vale 1, 2 y 3, respectivamente).

35

40

La utilización de nanopartículas permite afinar la microestructura de las cerámicas después del sinterizado, lo que puede conducir a la aparición de un comportamiento superplástico de las piezas formadas. Este comportamiento ya se ha demostrado en el caso de compuestos micro/nano-estructurados del tipo $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ o en la nanoestructura de SiC . La superplasticidad es una propiedad interesante, ya que puede permitir dar forma a piezas de cerámica según geometrías complejas mediante conformado con calor a partir de formas simples.

45

Existe un gran número de métodos de producción de nanopartículas (plasma, pirólisis por láser, combustión, evaporación-condensación, fluidos supercríticos, sol gel, co-precipitación, síntesis hidrotermal...), siendo algunos más adecuados para la producción de óxidos (combustión, evaporación-condensación, fluidos supercríticos, sol gel, co-precipitación, síntesis hidrotermal...) y otros para la síntesis de partículas no de óxidos en fase gaseosa (pirólisis por láser, como se describe en el documento de referencia [1] al final de la descripción, plasma, evaporación-condensación).

50

El conjunto de estos métodos utiliza precursores gaseosos y/o líquidos y/o sólidos para producir nanopartículas metálicas, de óxidos, carburos, nitruros y compuestas. Los precursores utilizados dependen del método empleado así como de la naturaleza de las nanopartículas que se desea sintetizar.

55

60

65

Los líquidos y los sólidos pueden ser precursores organometálicos (isopropóxidos, alcóxidos, hidróxidos, metalocenos, nitratos...) cuyas moléculas contienen un elemento metálico así como átomos de oxígeno y de hidrógeno pero también a menudo de carbono o también de nitrógeno. Las partículas organometálicas sólidas son solubles en agua o en disolventes orgánicos. Estos precursores pueden utilizarse para sintetizar nanopartículas de óxidos debido a que las moléculas que los constituyen contienen, en la gran mayoría de los casos, oxígeno. Los átomos metálicos se introducen siempre en los procedimientos simultáneamente con átomos de oxígeno y/o de carbono y/o de nitrógeno y de hidrógeno. Esta característica permite inducir una restricción sobre la naturaleza de las nanopartículas formadas como resultado de los procedimientos de síntesis. En efecto, el hecho de que las moléculas organometálicas contengan los elementos oxígeno y/o carbono y/o nitrógeno e hidrógeno, pudiendo estar asociados a átomos metálicos induce una restricción sobre la naturaleza de las nanopartículas formadas: la presencia simultánea de átomos de oxígeno y de carbono en una única y misma molécula puede favorecer la formación de compuestos de óxidos-carburos. Por ejemplo, la utilización de moléculas que contiene un metal, carbono, oxígeno (o nitrógeno) e hidrógeno en los procedimientos de síntesis en fase gaseosa, tales como pirólisis por láser, conduce a la formación de compuestos de óxidos-carburos (o carburo-nitruros). Un ejemplo es la síntesis mediante pirólisis por láser de polvos de Si/C/O o también Si/C/N utilizando respectivamente hexametildisiloxano y hexametildisilazano, como se describe en el documento de referencia [2]. La obtención de nanopartículas que contienen un solo tipo de fase (óxido o carburo o nitruro) o una

mezcla de fases bien determinada y diferente de la de la molécula de partida necesita operar en oxidación, carburación o nitruración de los productos en los procedimientos que utilizan este tipo de moléculas, lo que constituye un coste adicional. La presencia simultánea de oxígeno y/o de carbono y/o de nitrógeno en las moléculas organometálicas puede mostrarse totalmente prohibitiva cuando se busca sintetizar carburos, nitruros, siliciuros y fases MAX puras. Por otro lado, el coste de las moléculas organometálicas es elevado y aumenta muy rápidamente con el grado de pureza de los precursores.

Los carbonilos son otras moléculas constituidas por un átomo metálico rodeado de grupos CO ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,...) que pueden utilizarse para la síntesis de algunas nanopartículas metálicas, carburos, nitruros, siliciuros y de algunas fases MAX mediante adición de precursores carbonados (C_2H_2 , C_2H_4 ,...) nitrogenados (NR_3 ,...) o también de silicio (SiH_4 , SiH_2Cl_2 ,...) y de titanio (TiCl_4). Sin embargo, un inconveniente importante vinculado a la utilización de los precursores carboxilos es su coste (véase la tabla 1 al final de la descripción para algunos ejemplos).

Algunos cloruros o fluoruros conocidos (TiCl_4 , SiH_2Cl_2 , WF_6 ,...) también pueden utilizarse para producir nanopartículas de carburos, nitruros, siliciuros y algunas fases MAX. La ventaja vinculada a la utilización de estos precursores es la pureza: al contrario que las moléculas organometálicas, estas moléculas, en efecto, no contienen especies químicas tales como oxígeno y/o carbono y/o tampoco nitrógeno, especies que pueden formar, con el metal de las fases sólidas, óxidos, carburos y nitruros de forma poco controlada después de la síntesis. Las moléculas a base de halógenos (cloruros, fluoruros) contienen especies volátiles tales como cloro o flúor con, en algunos casos, hidrógeno. Estas moléculas pueden combinarse con precursores de carbono (C_2H_4 , C_2H_2 ,...) y/o de nitrógeno (NH_3 ,...) y/o también de silicio (SiH_4) para formar carburos y/o nitruros y/o siliciuros. La producción de masa de algunas nanopartículas de óxidos (TiO_2) se realiza, por otro lado, utilizando este tipo de precursores. Otra ventaja vinculada a la utilización de estos precursores es la flexibilidad permitida en cuanto a la composición química de las fases formadas. En efecto, la introducción de los constituyentes, utilizando moléculas que solamente contienen una sola de las especies que se desea obtener en forma sólida, ofrece una flexibilidad sin parangón. Es posible formar fases de siliciuros (Ti_xSi_y ,...) y compuestos cuya composición química puede ajustarse a voluntad inyectando con caudal controlado los diferentes reactivos que portan por separado los átomos constituyentes de la fase que se desea formar.

Pueden utilizarse otras partículas sólidas (o polvos) para la síntesis de nanopartículas en fase gaseosa. Estas últimas son partículas inorgánicas insolubles. Una importante ventaja vinculada a la utilización de polvos es el coste. En efecto, la utilización de polvos en lugar de precursores procedentes de la química puede permitir ganar un factor 10 sobre el coste de producción (véase la tabla 1 al final de la descripción para algunos ejemplos). Los polvos pueden utilizarse como precursor en los procedimientos de síntesis caracterizados por un aporte masivo y rápido de energía y que conducen a la vaporización de los constituyentes del polvo y después a la germinación de partículas cuyo crecimiento está bloqueado por el efecto de templado instantáneo. Un ejemplo es la síntesis mediante plasma de nanopartículas utilizando polvos. Sin embargo, los rendimientos de síntesis mediante este procedimiento son poco elevados ya que la vaporización de los constituyentes del polvo está lejos de ser total.

Otro ejemplo de la utilización de precursores sólidos inorgánicos es la síntesis de nanopartículas metálicas o de óxidos mediante evaporación-condensación. Sin embargo, estos procedimientos no permiten la síntesis de nanopartículas constituidas por elementos metálicos refractarios de altos puntos de fusión (Zr, W, Mo,...).

El problema técnico planteado por el estado de la técnica es, por lo tanto, la síntesis de bajo coste de una amplia gama de nanopartículas de tipo metálico, carburo, nitruro, óxido, siliciuro y compuestas, conteniendo o no sus fases MAX metales refractarios (W, Zr, Mo,...). Para los metales refractarios, se trata particularmente de encontrar un procedimiento de coste optimizado que permita inyectar en una zona de reacción los metales refractarios de punto de fusión elevado, en cantidades importantes y empleando temperaturas lo más bajas posibles.

La invención tiene por objeto resolver este problema técnico proponiendo un procedimiento en fase gaseosa para la producción de bajo coste de partículas nanométricas de una pureza elevada.

Exposición de la invención

La invención se refiere a un procedimiento en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas en un reactor de producción de partículas en fase gaseosa, en el que hay interacción entre un flujo de reacción y un flujo de energía, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- una etapa de acoplamiento de un aparato de producción de cloruros gaseosos a este reactor,
- una etapa de producción de cloruros gaseosos a partir de un precursor de base en forma de polvos, tal como se define en la reivindicación 1 y,
- una etapa de inyección del flujo de reacción, formado de este modo, en el reactor.

Las partículas nanométricas pueden ser partículas metálicas.

En una realización ventajosa, el procedimiento de la invención comprende, además, una etapa de combinación de los cloruros gaseosos con al menos otro precursor para formar el flujo de reacción, antes de la etapa de inyección de este flujo de reacción en el reactor.

5 Las partículas nanométricas pueden ser, entonces, partículas de carburos, nitruros, óxidos, siliciuros y compuestas, por ejemplo fases MAX puras.

Las partículas nanométricas pueden comprender materiales refractarios de punto de fusión elevado tales como: W, Zr, Co...

10

Los cloruros metálicos gaseosos se producen en el aparato de producción de cloruros mediante calentamiento de polvos metálicos y reacción con ácido clorhídrico a temperaturas inferiores a 1000°C, e incluso inferiores a 500°C.

15

En un ejemplo de realización ventajosa, el polvo metálico es un polvo metálico de circonio. El flujo de energía es emitido por un láser de CO₂ o CO. El precursor carbonado es etileno. El flujo de energía también puede ser emitido por una antorcha de plasma.

20

Este procedimiento, ventajosamente, permite inyectar, por separado, todos los constituyentes de las partículas nanométricas que se desea formar y favorecer la producción de partículas de múltiples elementos cuya composición química puede modificarse a voluntad, modificando de forma independiente los caudales de cada uno de los precursores.

25

Este procedimiento permite, también, generar e inyectar en cantidades importantes metales refractarios (Zr, W, Mo, Ta...) en forma de moléculas cloradas gaseosas con un coste optimizado utilizando únicamente polvos comerciales de metal refractario y ácido clorhídrico (HCl).

30

Este procedimiento presenta la ventaja de ser poco costoso ya que permite utilizar polvos comerciales que son los precursores más baratos, a igual grado de pureza con los otros precursores conocidos. El hecho de clorar *in situ* los polvos comerciales en este procedimiento de síntesis de partículas nanométricas permite ganar hasta un factor diez sobre el coste de producción con respecto a la utilización de los cloruros comerciales.

Breve descripción de los dibujos

35

La figura única ilustra un dispositivo que realiza el procedimiento de la invención.

Exposición detallada de realizaciones particulares

40

Como se ilustra en la figura, la invención se refiere a un procedimiento en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas metálicas, opcionalmente de partículas nanométricas de carburos, nitruros, óxidos, siliciuros o compuestas, por ejemplo fases MAX puras 10 en un reactor 11 de producción de partículas en fase gaseosa a partir de cloruros gaseosos 16, generados por un clorador 12. Este clorador 12 permite, en efecto, generar estos cloruros gaseosos 16 a partir de polvos 20 (precursor de base), mediante calentamiento a temperaturas inferiores a 1000°C y preferiblemente inferiores a 500°C, por ejemplo con ayuda de resistencias de calentamiento 21, y reacción con ácido clorhídrico (HCl). Estos cloruros gaseosos 16 pueden inyectarse en el reactor 11 con uno o más otros precursores 13, por ejemplo etileno (C₂H₄).

45

En este procedimiento, existe interacción entre un flujo 14 de reacción que contiene estos cloruros gaseosos 16 procedentes del clorador 12 y, opcionalmente, este (o estos) otro(s) precursor(es) 13 y un flujo 15 de energía.

50

Este flujo 15 de energía permite realizar una transferencia de energía suficiente al flujo 14 de reacción para generar una reacción de pirólisis de la mezcla, caracterizada porque la descomposición de los reactivos seguida de la germinación de partículas, cuyo crecimiento se bloquea mediante efecto de templado instantáneo.

55

La fuente del flujo 15 de energía puede ser un láser (procedimiento de pirólisis por láser) o una antorcha de plasma (procedimiento de plasma).

En el caso de la utilización de un láser, este último puede ser un láser de CO₂ o un láser de CO.

Ejemplo de la producción de nanopartículas de ZrC puras mediante pirólisis por láser utilizando un láser de CO₂

60

En este ejemplo se utiliza un reactor 11 de pirólisis por láser, conectado al clorador 12, se introduce un polvo 20 de circonio (precursor de base) en el clorador 12 en atmósfera inerte para evitar los efectos pirofóricos en contacto del polvo con el aire.

65

El polvo se calienta hasta más de 450°C y se barre con un flujo de ácido clorhídrico (HCl) gaseoso para clorar los vapores. Estos vapores son transportados a continuación mediante una boquilla 22 de inyección al reactor 11 de pirólisis por láser. La boquilla 22 se calienta a más de 300°C para evitar la condensación de ZrCl₄ en las canalizaciones antes de la reacción de síntesis. El precursor gaseoso 13 es etileno (C₂H₄). Éste se introduce a nivel de la boquilla

ES 2 333 066 T3

22 de inyección en mezcla con $ZrCl_4$. Ha sido seleccionado ya que absorbe la radiación 15 del láser infrarrojo a 10,6 micrómetros (longitud de onda del láser de CO_2) y redistribuye la energía en el medio de modo que aparece una reacción con llama. Esta reacción traduce la descomposición de los precursores seguida de la germinación de partículas nanométricas cuyo crecimiento se interrumpe mediante efecto de templado instantáneo. La fuente del flujo 5 15 de energía es un láser de CO_2 de 5 kW.

El coste de producción de 1 kg/h de nanopartículas de Circonio mediante el clorador es del orden de 1300 € (el coste de los precursores está condicionado por el coste del precursor que porta el circonio, pudiendo despreciarse los demás).

La pureza obtenida es la del polvo de partida, es decir, la de circonio tal como se proporciona en la tabla 1 a continuación, o sea del orden del 99,7%.

La tabla 1 permite comprender que el procedimiento de la invención permite disminuir los costes de forma drástica, ya que, por ejemplo, el circonio en forma de polvo cuesta del orden de 1300 € por kilogramo mientras que el cloruro de circonio ($ZrCl_4$) comercial cuesta del orden de 5700 € por kilogramo de metal.

TABLA 1

Comparación del precio aproximado de algunos precursores para algunos metales refractarios

Elemento metálico y precursores asociados	Precio (€/kg)	Pureza (%)	Precio del kg de metal (€/kg)
W			
$W(CO)_6$	16000	99,9	30000
WF_6	29000	99,9	47000
$W(Cl_6)$	1710	99,9	3700
W (polvo 1-10 μm)	154 - 316	99,9	154 - 316
Zr			
$Zr(Cl_4)$	2237	99,9	5700
ZrF_4	2700	99,9	5000
Zr (polvo < 20 μm)	1310	99,7	1310
Mo			
$Mo(CO)_6$	9740	99,9	27000
$Mo(Cl_5)$	14400 - 1259	99,99 - 98	41000 - 3600
MoF_6	13480	99,9	29500
Mo (polvo 1-2 μm)	355	99,9	355

Referencias

[1] Artículo titulado "Sinterable Ceramic Powders from laser - Driven Reactions: I, Process Descripción and Modeling" de W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty y R.A. Marra (*Journal of the American Ceramic Society*, Volumen 65, No. 7, páginas 324-239, julio de 1982)

[2] Artículo titulado "Nanometric Si-Based Oxide Powders: Synthesis by laser Spray Pyrolysis and Characterization" de Nathalie Herbin, Xavier Armand, Emmanuel Musset, Hervé Martinengo, Michel Luce y Michel Cauchetier (*Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1996, páginas 1063 a 1073).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento en fase gaseosa para la producción de partículas nanométricas (10) en un reactor (11) de producción de partículas en fase gaseosa, en el que existe interacción entre un flujo de reacción (14) y un flujo de energía (15), **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
 - una etapa de acoplamiento de un aparato de producción de cloruros gaseosos (12) a este reactor (11),
 - 10 - una etapa de producción de cloruros metálicos gaseosos en el aparato de producción de cloruros mediante calentamiento de un precursor de base en forma de polvos metálicos (20) y reacción con ácido clorhídrico a temperaturas inferiores a 1000°C y,
 - una etapa de inyección del flujo de reacción formado de este modo (14) en el reactor (11).
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas nanométricas son partículas metálicas.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, una etapa de combinación de los cloruros gaseosos 16 con al menos otro precursor (13) para formar el flujo de reacción (14).
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que las partículas nanométricas son partículas de carburos, nitruros, óxidos, siliciuros o compuestas.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las partículas compuestas son fases MAX puras.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas nanométricas contienen metales refractarios de punto de fusión elevado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los metales refractarios se seleccionan entre los siguientes metales: W, Zr, Co.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura es inferior a 500°C.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que todos los constituyentes de dichas partículas nanométricas se inyectan por separado.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el flujo de energía es emitido por un láser de CO₂ o de CO, o una antorcha de plasma.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos otro precursor (13) comprende etileno.

