

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 642**

51 Int. Cl.:

B29B 9/00 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

B01J 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2014 PCT/US2014/030965**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14153318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2014 E 14770859 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 2976198**

54 Título: **Método para la producción de materiales compuestos de fases múltiples usando un proceso de plasma inducido por microondas**

30 Prioridad:

18.03.2013 US 201361802769 P

13.03.2014 US 201414208955

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

20.12.2022

73 Titular/es:

**6K INC. (100.0%)
25 Commerce Way
North Andover, MA 01845, US**

72 Inventor/es:

**HADIDI, KAMAL y
REDJDAL, MAKHLOUF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 930 642 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 la producción de materiales compuestos de fases múltiples usando un proceso de plasma inducido por microondas

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere generalmente a un método para fabricar materiales compuestos de fases múltiples directamente a partir de gotículas de precursor de la solución mediante un proceso de pirólisis rápida usando plasma generado por microondas.

10

En los últimos años, el advenimiento de los materiales compuestos de nanoestructuras de fases múltiples de cerámicas de óxidos metálicos ha experimentado un gran interés como una mejora natural de las nanoestructuras de grano grueso o incluso monofásicas de estos materiales. Se encontró que las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, químicas, eléctricas y magnéticas de los materiales se pueden mejorar drásticamente a medida que el tamaño del grano se reduce de la escala gruesa en micrómetros a una escala nanométrica, normalmente con un tamaño de grano inferior a 100 nanómetros (nm). Además, estos materiales nanocompuestos presentan una fase mucho más estable que sus materiales homólogos de una sola fase. La presencia de varias fases en una matriz tiende a inhibir el crecimiento del grano durante el calentamiento térmico. Las propiedades de estos nuevos materiales también están influenciadas por los límites de grano a nanoescala propensos a la fijación del sitio y responsables de la estabilidad de la microestructura de fase. Otra condición estricta para lograr la estabilidad de fase es la producción de estos nanocompuestos de fases múltiples con una distribución fina y uniforme de los dominios de fase en la matriz del nanocompuesto.

15

20

25

Se han utilizado muchos métodos sintéticos para sintetizar estos materiales nanocompuestos para controlar las escalas de longitud de la microestructura y la distribución de los elementos en la composición. La mayoría de los métodos no pueden lograr ambas condiciones debido a la complejidad de las tasas químicas, térmicas y de nucleación de los componentes de la matriz, con la dificultad añadida de las propiedades físicas y químicas de los disolventes implicados. Algunos pueden lograr ambas cosas, pero requieren el uso de varias etapas de procesamiento térmico para lograr granos a nanoescala y homogeneidad de fase de la matriz de constituyentes. Jordan *et al.* (Solicitud de patente de EE. UU. n.º US20120322645, 2012) usaron una técnica de esterificación solgel para producir partículas de magnesia-itrio adecuadas para la aplicación en la ventana de infrarrojos. Esta invención utiliza tres etapas principales: la etapa 1 consiste en un calentamiento moderado a baja temperatura para evaporar el agua y formar una espuma formada por la red complejante de ácido orgánico y alcohol necesaria para lograr la dispersión homogénea de los cationes de óxido metálico; la etapa 2 consiste en un calentamiento térmico de hasta 400 °C para eliminar todo el carbono incrustado en la espuma mientras se mantienen el tamaño del grano por debajo de los 20 nanómetros (nm); la etapa 3 utiliza un tratamiento térmico de hasta 1100 °C para lograr la cristalinidad completa del nanocompuesto de magnesia-itrio con un tamaño de grano de aproximadamente 100 nm. Los principales inconvenientes de este enfoque incluyen el hecho de que no es fácilmente escalable, ya que requerirá grandes hornos, y requiere horas, si no días, de calentamiento térmico para eliminar los disolventes, y también lograr la cristalización completa del producto final.

30

35

40

Un método que logra nanocompuestos de óxido metálico ultrafinos y algo homogéneos es LiquidFeed-Flame-Pyrolysis de R. Laine *et al.* (Patente de EE. UU. n.º 7.770.152, 2010). Este método inyecta gotículas atomizadas de precursores metálicos en una llama de combustión para producir polvos nanocompuestos en partículas en unos pocos milisegundos, similar a la presente invención. Sin embargo, este método adolece de algunos inconvenientes, incluido el tamaño no uniforme y la distribución del tamaño de las partículas debido a la atomización, y el calentamiento térmico no homogéneo de las gotículas debido al gran gradiente de temperatura a través de la llama cuya temperatura no supera los 2000 °C. Esto da como resultado una falta de homogeneidad de la microestructura de fase de distribución de la composición en el producto final. Se requieren etapas de procesamiento posterior que implican ciclones y filtros cerámicos para separar aglomerados grandes de partículas a nanoescala.

45

50

Otro método que presenta el enfoque de 1 etapa para la producción de materiales nanocompuestos utiliza plasma de radiofrecuencia para procesar gotículas atomizadas de precursores metálicos (Boulos, patente de EE. UU. n.º 6.919.527 B2, 2005). Aunque se logran alta temperatura y axisimetría de la realización física para contener el plasma, este método todavía adolece de falta de uniformidad en la composición debido a, en parte, la inyección de precursores líquidos atomizados de tamaños variables, pero también a la falta de uniformidad del plasma que presenta un núcleo hueco debido al efecto piel. Las partículas que pasan por el núcleo del plasma tienden a no procesarse completamente en comparación con las partículas que pasan por la parte periférica del plasma. Esto conduce a la no homogeneidad del procesamiento de partículas y a la producción de partículas con microestructura de fase homogénea.

55

60

A partir de lo anterior, por lo tanto, se ve que existe una necesidad en la técnica de superar las deficiencias y limitaciones descritas en el presente documento y anteriormente.

El documento US2006/145124 divulga un proceso para fabricar polvo de fluorescencia de YAG.

65

El documento US2007/075052 divulga un proceso para producir nanopartículas de óxido metálico.

El documento US2004/009118 divulga un método para producir nanopartículas de óxido metálico.

Sumario de la invención

5

Las deficiencias de la técnica anterior se superan y se proporcionan ventajas adicionales mediante la fabricación de materiales compuestos de fases múltiples directamente a partir de gotículas de precursor de la solución mediante un proceso de pirólisis rápida usando plasma generado por microondas, como se define en la reivindicación 1.

10

Este proceso resuelve dos problemas principales que habían afectado a la industria de procesamiento térmico de materiales: la falta de uniformidad en la composición de la materia prima y las trayectorias térmicas no uniformes. En este punto, usando precursores de solución homogénea, las gotículas se generan con una distribución de tamaño estrecha y se inyectan e introducen en la antorcha de plasma inducido por microondas con una trayectoria térmica generalmente uniforme. La trayectoria térmica generalmente uniforme en la antorcha se logra mediante la inyección axial de gotículas en una zona caliente asimétrica con flujos laminares.

15

En un aspecto, los materiales compuestos de fases múltiples se produjeron preparando primero una solución salina en agua, en disolvente orgánico, o en una mezcla de agua y disolvente orgánico, seguido de la generación de gotículas de precursor a partir de esta solución salina usando un dispositivo de inyección de alimentación; a continuación, las gotículas se introdujeron axialmente en una antorcha de plasma inducido por microondas usando flujos de gas hacia un plasma generado por microondas; al exponerse a altas temperaturas dentro del plasma con tiempo de residencia controlado, las gotículas se pirolizaron y se convirtieron en partículas mediante el enfriamiento con una velocidad controlada de los gases de escape en una cámara de gas; finalmente, las partículas se filtraron y extrajeron de los gases de escape.

20

La solución salina se generó de acuerdo con un método diferente. En un ejemplo, la solución salina se preparó incluyendo además un ácido en la solución. En otro ejemplo, se preparó una solución salina combinando una solución de a) agua y disolvente orgánico (p. ej., agua y etilenglicol), b) agua y ácido (p. ej., agua y ácido cítrico), o c) agua, disolvente orgánico y ácido (por ejemplo, agua, etilenglicol y ácido cítrico), con otra solución de a) agua y sal, o b) agua, sal y disolvente orgánico. El disolvente orgánico se seleccionó de disolventes que son miscibles con agua, por ejemplo, etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, tetrahidrofurano, o una mezcla de esos disolventes.

25

30

En otro aspecto, las composiciones de las partículas resultantes se ajustan seleccionando sales con diferentes cationes. Los cationes se eligen entre elementos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, metales de postransición, lantánidos, actínidos, metaloides, no metales, y una mezcla de esos elementos.

35

Por ejemplo, para producir partículas de productos de granate de itrio (y/o escandio) y aluminio, los cationes de la solución salina son aluminio, itrio (y/o escandio) y otros dopantes como lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y sus combinaciones. Las partículas del producto se pueden utilizar como material activo para láseres o fósforos y otras aplicaciones.

40

Otros ejemplos de cationes se seleccionan de a.) metal de postransición y mezclas de metales de transición, b.) magnesio e itrio, c.) magnesio y aluminio, d.) lantano, magnesio y aluminio, e.) circonio e itrio (y/o samario). Las partículas de producto de estas selecciones se utilizan como materiales activos para diferentes aplicaciones, tales como, catalizadores, material de transmisión infrarroja, armadura transparente, recubrimiento de barrera térmica y celdas de combustible de óxido sólido.

45

En otro aspecto, los aniones de la sal se eligen entre nitrato, acetato, citrato, sulfato, carbonato, cloruro, fosfato, alcóxido, atrano, ortosilicato de tetraetilo, borohidruro metálico y una mezcla de estos aniones.

50

En otro aspecto, las gotículas de solución salina se arrastran usando al menos dos flujos laminares concéntricos, y dichos flujos laminares se generan usando gases de aire, oxígeno, argón, metano, amoníaco, nitrógeno y cualquier combinación de estos gases.

55

En otro aspecto, el gas de escape del plasma inducido por microondas se enfría seleccionando una velocidad de enfriamiento no inferior a 10^3 Kelvin por segundo (K/s) a no más de 10^6 K/s, y el enfriamiento se logra mediante el uso de una cámara con atmósfera controlable.

60

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención generar partículas con un tamaño generalmente uniforme y un historial térmico uniforme para una variedad de aplicaciones.

Las características y ventajas adicionales se obtienen mediante las técnicas de la presente invención. Otras realizaciones y aspectos de la invención se describen en detalle en el presente documento y se consideran parte de la invención reivindicada.

65

La enumeración en este documento de objetos deseables que se cumplen en diversas realizaciones de la presente

invención no implica ni sugiere que alguno o todos estos objetos estén presentes como características esenciales, ya sea de forma individual o colectiva, en la realización más general de la presente invención o en cualquiera de sus realizaciones más específicas.

5 Breve descripción de los dibujos

La materia objeto que se considera como la invención se señala en particular y se reivindica claramente en la parte final de la memoria descriptiva. La invención, sin embargo, tanto en cuanto a la organización como al método de práctica, junto con los otros objetos y ventajas de la misma, puede entenderse mejor por referencia a la siguiente descripción tomada en relación con los dibujos adjuntos en los que:

15 la figura 1 ilustra el método de fabricación de partículas usando una realización de plasma inducido por microondas que contiene una fuente generadora de microondas como se describe en la solicitud de patente n.º US 2008/0173641, una antorcha de plasma dieléctrica y un generador de gotículas que dispensa gotículas de precursor.

La figura 2 ilustra el diagrama esquemático de varias rutas utilizadas para preparar la solución salina para generar gotículas de precursor.

20 La figura 3 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de partículas de granate de itrio y aluminio (YAG) preparadas de acuerdo con el método de la presente divulgación usando sales de itrio y aluminio con ácido cítrico y etilenglicol.

25 La figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) y el patrón de difracción de área seleccionada (SAD) de partículas de YAG producidas de acuerdo con el método de la presente divulgación que sugiere una microestructura amorfa.

30 La figura 5 muestra la comparación entre el patrón de XRD de granate de itrio y aluminio calcinado y la referencia del archivo de difracción de polvo (PDF) de XRD de la base de datos que muestra YAG puro de fase producido de acuerdo con el método de la presente divulgación.

La figura 6 muestra la imagen SEM de una partícula de magnesia-itrio preparada de acuerdo con el método de la presente divulgación usando sales de magnesio e itrio con ácido cítrico y etilenglicol.

35 La figura 7 muestra la imagen SEM de partículas de espinela preparadas de acuerdo con el método de la presente divulgación usando sales de magnesio y aluminio con ácido cítrico y etilenglicol.

40 La figura 8 muestra el patrón de XRD de partículas de producto de hexaaluminato de lantano y magnesio enfriadas sobre un sustrato calentado que muestra la microestructura de fase de nanocompuestos producida de acuerdo con el método de la presente divulgación.

45 La figura 9 ilustra el diagrama de flujo de una realización de acuerdo con el método de la presente divulgación, las sales metálicas de precursor se mezclan con los reactivos y el correspondiente tratamiento térmico por plasma inducido por microondas.

Descripción detallada

50 En el presente documento se divulga un método para producir materiales compuestos de fases múltiples directamente a partir de gotículas de precursor de la solución mediante un proceso de pirólisis rápida usando una realización de plasma inducido por microondas que contiene una fuente generadora de microondas como se describe en la solicitud de patente n.º US 2008/0173641, una antorcha de plasma dieléctrica descrita en una solicitud de patente en otra parte, y un generador de gotículas que dispensa una gotícula de precursor uniforme descrita en una patente en otra parte. En este punto, usando precursores de solución homogénea, las gotículas se generan con una distribución de tamaño estrecha y se inyectan e introducen en la antorcha de plasma inducido por microondas con una trayectoria térmica generalmente uniforme. La trayectoria térmica generalmente uniforme en la antorcha se logra mediante la inyección axial de gotículas en una zona caliente asimétrica con flujos laminares. Al exponerse a altas temperaturas dentro del plasma con tiempo de residencia controlado, las gotículas se pirolizan y se convierten en partículas mediante el enfriamiento con una velocidad controlada de los gases de escape en una cámara de gas. Las partículas generadas tienen generalmente tamaños uniformes y un historial térmico uniforme, y pueden usarse para una variedad de aplicaciones.

65 Remitiéndose a la figura 1, este método para fabricar cerámicas nanocompuestas de óxidos metálicos consiste en un aparato que incluye un generador de radiación de microondas 1, una cámara de plasma 2, una antorcha de plasma con revestimiento dieléctrico 3, un generador de gotículas 4 y un esquema de comunicación de flujo de gas 5. El generador de microondas 1 se combina con la cámara de plasma 2 y el revestimiento de antorcha de plasma dieléctrica 3 para encender el plasma estable en la zona caliente 6 dentro de la antorcha dieléctrica 3. Una solución homogénea

de sales metálicas y disolventes, bajo constante agitación y presión en el tanque 7, se inyecta en el generador de gotículas 4. Se activa un elemento piezoeléctrico 8 para producir gotículas uniformes 9 que se inyectan axialmente en la antorcha de plasma 3 y se arrastran como partículas 10 por flujos laminares de gas debido al esquema de comunicación de flujo de gas 5. En zona caliente 6 con plasma estable y contenido 11, las partículas 10 se someten a un tratamiento térmico homogéneo para convertirse en partículas de producto esféricas 12 recogidas en filtros cerámicos o de acero inoxidable.

Remitiéndose a la figura 2, se describe un esquema de cómo preparar los precursores metálicos. La homogeneidad de los precursores de alto nivel depende de las especies moleculares, su alta miscibilidad de las fases líquidas y sus bajos puntos de fusión. Otros factores que afectan a la morfología final y a la homogeneidad de la microestructura incluyen la concentración molar, la velocidad de evaporación del disolvente, la difusión de soluto y la cinética térmica asociada involucrada durante el procesamiento térmico. La presente invención utiliza tres rutas para la preparación de precursores. La ruta 1 (figura 2a) implica un ácido orgánico, por ejemplo, ácido cítrico y un alcohol orgánico, por ejemplo, etilenglicol, para producir una red complejante para una dispersión óptima de solutos en solución. Esta ruta se ha utilizado para producir partículas porosas de $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$, conchas de MgAl_2O_4 (espinela), y nanocompuestos de óxido $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). La ruta 2 (figura 2b) implica un alcohol, tal como etanol, metanol o propanol, mezclado con alta concentración molar de sales metálicas solubles en agua. Este método se utilizó para producir partículas sólidas de MgO . Finalmente, la ruta 3 (figura 2c) implica el uso de precursores más costosos usando alcóxidos diluidos en alcohol para proporcionar la fuente de metal para producir cerámicas de óxido metálico. Este método se utilizó para producir partículas de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Las tres mezclas se agitan completamente en un tanque presurizado para producir precursores de solución homogénea.

En el presente documento se divulgan composiciones de cerámicas de óxido metálico adecuadas para aplicaciones de láser, fósforo, catalíticas, armadura y de ventanas visibles a infrarrojas. Algunas composiciones se basan en, por poner un ejemplo, relaciones estequiométricas de sistemas binarios, ternarios de aluminio, magnesio, itrio para producir granate de itrio y aluminio (YAG), YAM monoclinico, YAP perovskita, magnesio-aluminio-espinela (MgAl_2O_4) y magnesia-itria ($\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$). Una posible modificación implica dopar estas composiciones con componentes adicionales hechos de elementos de tierras raras para impartir propiedades adicionales al material compuesto existente. Este material compuesto es un material de fases múltiples que tiene una microestructura que puede ser amorfa con un tamaño de grano muy pequeño inferior a 5 nm, nanocristalina con un tamaño de grano superior a 5 nm e inferior a 100 nm, una fase de transición con un tamaño de grano superior a 100 nm e inferior a 1 micrómetro, o cristalina con un tamaño de grano superior a un micrómetro.

En una realización particular, un precursor de la solución que consiste en una composición estequiométrica de nitratos de aluminio e itrio solubles en agua, agua destilada o desionizada, ácido cítrico y etilenglicol se prepara para producir cerámica de óxido de granate de itrio-aluminio. Una solución típica consiste en 1250 ml de una solución 0,5 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 750 ml de solución 0,5 mol de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1798 ml de solución 0,5 mol de ácido cítrico y 17,77 ml de etilenglicol. El precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes, con un diámetro único que varía de decenas a 130 micrómetros, producidas por un generador de gotículas piezoeléctrico accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Los flujos de gas que no excedan un total de 2,26 m^3/h (80 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interior de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvo de YAG se recogieron usando nailon, filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor. La microestructura, el tamaño y la morfología se investigan usando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

Se usó una SEM para investigar el tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de partículas amorfas de granate de itrio y aluminio 12 de la figura 1. Remitiéndose a la figura 3, se puede ver que las partículas de YAG resultantes son casi esféricas, como una concha, con una textura porosa en la superficie. El diámetro varía entre 300 y 400 micrómetros, o cuatro veces el tamaño de la gotícula del precursor inyectado. Las partículas obtenidas tienden a expandirse y son esponjosas debido principalmente a la naturaleza explosiva del disolvente que se agota durante el proceso de secado térmico de la gotícula de precursor cargada de nitrato.

Remitiéndose a la figura 4, se muestra un análisis detallado de la microestructura interna de la partícula 12 del producto en polvo de YAG usando la técnica de XRD. Revela que se encontró que la microestructura de fase del producto de partículas era totalmente amorfa. Este estado amorfo denota la presencia de altas velocidades de enfriamiento cuando el material procesado sale de la zona caliente de plasma con esta realización particular.

Las partículas de producto amorfas se calcinaron posteriormente a 1200 °C durante una hora y se analizaron usando la técnica de XRD. Remitiéndose a la figura 5, la estructura cristalina resultante se compara con la estructura cristalina de YAG usando PDF-33-40 de la base de datos de XRD (intensidad de referencia escalada en consecuencia para una mejor comparación visual en ángulos comparables). Se puede ver claramente que existe una coincidencia perfecta entre la mayoría de los picos principales y pequeños en el gráfico de XRD del YAG calcinado y procesado con UniMelt y el YAG cristalino utilizado como referencia. La alineación perfecta de todos los picos denota la pureza de fase del

YAG resultante libre de cualquier otra fase de YAM y YAP en el sistema de óxido binario $Y_2O_3-Al_2O_3$.

En una realización diferente usando el aparato descrito en la figura 1, las partículas procesadas de óxidos metálicos se pueden producir con microestructura nanocrystalina usando el proceso térmico de 1 etapa aumentando el tiempo de residencia de la partícula en la zona caliente. Dicho aumento del tiempo de residencia se consigue aumentando el volumen de la pluma de plasma en el tubo dieléctrico que alberga el plasma inducido por microondas. Esto se realiza mediante el aumento de la potencia de microondas en la fuente para generar el plasma. Una pluma de plasma alargada permite la evaporación completa de los disolventes, el secado de los solutos, la fusión y la sinterización adicional del producto de partículas para lograr una microestructura nanocrystalina *in situ* antes de que las partículas salgan del tubo dieléctrico que alberga el plasma. Esto permite la etapa adicional de sinterización *in situ* para la cristalización que elimina la etapa de procesamiento posterior de sinterización del producto amorfo como se describe en el párrafo [0038].

Una modificación de la composición que consiste en elementos de itrio y aluminio incluye la adición de un dopante en cantidades de un pequeño porcentaje en peso de elementos de tierras raras para modificar las propiedades fundamentales del nanocompuesto óxido metálico de YAG. En este caso, se añaden sales de tierras raras a las sales de itrio y aluminio, y los disolventes que se procesan térmicamente utilizan el plasma inducido por microondas. Los elementos de tierras raras que se deben considerar incluyen Neodimio (Nd), Erblio (Er), Terbio (Tr), Iterbio (Yb), Holmio (Ho) y Tulio (Tm). Los niveles de dopaje oscilan entre el 0,5 y el 3 por ciento (molar). Los polvos nanocompuestos de YAG de producidos sirven como material de alojamiento para aplicaciones láser.

En otra modificación más de la composición que consiste en elementos de itrio y aluminio incluye la adición de un dopante en cantidades de un pequeño porcentaje en peso de otro grupo de elementos de tierras raras para modificar las propiedades fundamentales del nanocompuesto óxido metálico de YAG. Los elementos de tierras raras que se deben considerar incluyen Cerio (Ce), Disprosio (Dy), Samario (Sm) y Terbio (Tb). Esto se logra añadiendo las fuentes de precursor apropiadas del elemento de tierras raras a los precursores iniciales de la solución de aluminio e itrio e inyectándolas en el plasma inducido por microondas. Se utilizan niveles de dopaje similares, es decir, entre 0,5 y 3 por ciento (molar). El YAG de nanocompuesto dopado con tierras raras es adecuado para ser utilizado como fósforo.

En otra realización, un precursor de la solución que consiste en una composición de nitratos de aluminio y níquel solubles en agua, agua destilada o desionizada, ácido cítrico y etilenglicol se prepara para producir cerámica de óxido de níquel-alúmina ($Ni-Al_2O_3$). Una solución típica consiste en 22 ml de una solución 0,82 mol de $Ni(NO_3)_2 \cdot 7 \cdot 2H_2O$, 847 ml de solución 0,82 mol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 900 ml de solución 0,82 mol de ácido cítrico y 14,5 ml de etilenglicol. El níquel representa una relación molar del 5 % del material compuesto $Ni-Al_2O_3$. También se pueden considerar otras proporciones entre 2 y 10 % molar. El precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 100 micrómetros de diámetro producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se han utilizado flujos de gas no inferiores a 1,13 m³/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m³/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvos nanocompuestos de níquel-alúmina se recolectaron usando nailon, filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor.

Otra realización de las composiciones puede incluir en lugar de una sal de níquel, otras sales metálicas, incluido el platino, paladio, níquel, plata, oro que se añaden por separado en pequeñas cantidades para dopar un catión de aluminio. Estas composiciones son adecuadas para aplicaciones catalíticas. La alúmina dopada con platino se utiliza en la deshidrogenación de hidrocarburos en la industria petroquímica, mientras que la alúmina dopada con paladio y níquel se utiliza para la hidrogenación de hidrocarburos y grasas. La alúmina dopada con plata se utiliza para transformar el etileno en óxido de etileno.

En otra realización, un precursor de la solución que consiste en una composición de nitratos de magnesio e itrio solubles en agua, agua destilada o desionizada, ácido cítrico y etilenglicol se prepara para producir cerámica de óxido de magnesio-aluminio-espínela ($MgO-Y_2O_3$). Una solución típica consiste en 1744 ml de solución 0,5 mol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, 218 ml de solución 0,5 mol de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1798 ml de solución 0,5 mol de ácido cítrico y 17,17 ml de etilenglicol. El precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 130 micrómetros de diámetro único producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se han utilizado flujos de gas no inferiores a 1,13 m³/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m³/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvo de YAG se recogieron usando nailon, filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor.

Se usó una SEM para investigar el tamaño, distribución de tamaño y morfología de partículas cerámicas de óxido

nanocompuesto de magnesio-itrio. Remitiéndose a la figura 6, se puede ver que las partículas resultantes de $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ son esféricas, como una concha, con una textura porosa y de panal de abeja. El diámetro promedio de una concha típica es de aproximadamente 100 micrómetros, relativamente igual al diámetro de la gotícula del precursor inyectado. Las partículas obtenidas son esponjosas y porosas debido principalmente a la naturaleza explosiva del disolvente que se agota durante el proceso de secado térmico de la gotícula de precursor cargada de nitrato.

La cerámica de óxido de itrio y magnesio ($\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$) sintetizado con el presente método se puede consolidar usando sinterización/HIP, prensado en caliente, y prensado en caliente/HIP para producir cuerpos transparentes que son adecuados para la transmisión de infrarrojos. Se ha descubierto que los polvos producidos con el presente método se sinterizan a una temperatura más baja, lo que reduce el coste de procesamiento en cuerpos 3D sólidos que se pueden convertir en cúpulas o ventanas de infrarrojos.

En una realización particular, un precursor de la solución que consiste en una composición estequiométrica de nitratos de magnesio y aluminio solubles en agua, agua destilada o desionizada, ácido cítrico y etilenglicol se prepara para producir cerámica nanocompuesta de óxido de magnesio-aluminio-espínela (MgAl_2O_4). Una solución típica consiste en 1333 ml de una solución 0,5 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 666 ml de solución 0,5 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1798 ml de solución 0,5 mol de ácido cítrico y 17,77 ml de etilenglicol. El precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 130 micrómetros de diámetro único producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se han utilizado flujos de gas no inferiores a 1,13 m^3/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m^3/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvo nanocompuesto de espínela de MgAl_2O_4 se recolectaron usando nailon, filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor.

Se usó una SEM para investigar el tamaño, distribución de tamaño y morfología de la cerámica nanocompuesta de óxido de espínela de magnesio y aluminio. Remitiéndose a la figura 7, se puede ver que las partículas resultantes de MgAl_2O_4 son casi esféricas, como una concha, con una textura porosa en la superficie. El diámetro promedio de una concha típica es de aproximadamente 300 micrómetros, o tres veces el diámetro de la gotícula de precursor inyectada. Las partículas obtenidas tienden a expandirse y son esponjosas debido principalmente a la naturaleza explosiva del disolvente que se agota durante el proceso de secado térmico de la gotícula de precursor cargada de nitrato.

La espínela de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) sintetizada con el presente método se puede consolidar usando sinterización/HIP, prensado en caliente, y prensado en caliente/HIP para producir cuerpos transparentes que son adecuados para la transmisión de visible a infrarrojo, o como una armadura transparente. Se ha descubierto que el polvo producido con el presente método se sinteriza a una temperatura más baja, lo que reduce el coste de procesamiento en cuerpos 3D sólidos que se pueden convertir en cúpulas o placas de armadura transparentes.

En una realización particular, un precursor de la solución que consiste en una composición estequiométrica de lantano soluble en agua, nitratos o acetatos de magnesio y nitratos de aluminio, agua destilada o desionizada se prepara para producir polvo cerámico de óxido nanocompuesto de lantano-magnesio-hexaaluminato ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$). Una solución típica consiste en 676,4 ml de agua con 100 gramos de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 61,50 ml con 8,31 gramos de acetato de magnesio y 61,70 ml de agua con 5,20 gramos de acetato de lantano. El precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 130 micrómetros de diámetro único producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se han utilizado flujos de gas no inferiores a 1,13 m^3/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m^3/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvos nanocompuestos de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ se recogen mediante filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor. Estos polvos nanocompuestos de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ son adecuados para recubrimientos de barrera térmica o aplicaciones catalíticas.

Remitiéndose a la figura 8, se muestra un análisis detallado de la microestructura interna de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ usando la técnica de XRD. Esta figura ilustra el resultado del enfriamiento en un entorno diferente a la atmósfera ambiental como se menciona en el párrafo [0016]. De hecho, el producto de partículas después del procesamiento UniMelt se enfría en un sustrato calentado (temperatura típica -450 °C). Esto da como resultado una velocidad de enfriamiento más baja en comparación con el enfriamiento en la atmósfera ambiental. Como resultado, el espectro de XRD que se muestra en la Figura 8 está definido por una serie de picos pronunciados (curva negra) que indican la existencia de una microestructura de fase nanocompuesta para el óxido de lantano-magnesio-aluminio.

En una realización particular, un precursor de la solución que consiste en una composición estequiométrica de nitratos de circonilo e itrio solubles en agua, agua destilada o desionizada, ácido cítrico y etilenglicol se prepara para producir polvo nanocompuesto de cerámica de óxido de circonia (8YSZ) estabilizada con itria al 8 % en peso. Una solución típica consiste en 251,24 ml de agua con 50,24 gramos de nitrato de circonilo hidratado, 23,84 ml con 7,32 gramos de

5 nitrato de itrio, 251,24 ml de agua con 38,72 gramos de ácido cítrico y 3,78 ml de etilenglicol. La solución de precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 130 micrómetros de diámetro único producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se han utilizado flujos de gas no inferiores a 1,13 m³/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m³/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvos nanocompuestos de 8YSZ se recolectan usando filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor. Estos polvos nanocompuestos de 8YSZ son adecuados como electrolitos para aplicaciones de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

15 En una realización particular, se prepara un precursor de la solución que consiste en una composición estequiométrica de nitratos o acetatos de magnesio y aluminio solubles en agua, y agua destilada o desionizada y a continuación se inyecta en un gas de plasma inducido por microondas de nitrógeno para producir polvo cerámico de óxido nanocompuesto de magnesio-aluminio-oxinitruro (MgALON). La solución de precursor se mezcla completamente usando un mezclador magnético durante al menos una hora para asegurar una mezcla molecular completa de la composición. A continuación, se inyecta como gotículas uniformes de docenas a 130 micrómetros de diámetro único producidas por un generador de gotículas con activación piezoeléctrica accionado por alta frecuencia a caudales de inyección entre 1 y 5 mililitros por minuto (ml/min). Se utilizan flujos de gas que consisten en nitrógeno no inferiores a 1,13 m³/h (40 SCFH) y que no excedan un total de 3,40 m³/h (120 SCFH) para el arrastre de partículas y el enfriamiento de la pared interna de la dieléctrica para estabilizar el plasma a una potencia de radiación de microondas relativamente baja de 5,5 KW. Las partículas de polvos nanocompuestos de MgALON se recogen usando filtros cerámicos o de acero inoxidable, encajados en un aparato insertado en la trayectoria del sistema de recogida de polvo y evacuación de calor. Estos polvos nanocompuestos de MgALON son adecuados para aplicaciones de armadura transparente.

30 Remitiéndose a la figura 9, las partículas de óxido metálico amorfas o nanocristalinas se fabrican usando gotículas de solución uniformes de acuerdo con el procedimiento descrito en la misma. La composición química deseada se mezcla primero de acuerdo con las proporciones asignadas de reactantes. Posteriormente se agita a fondo para producir una mezcla molecular homogénea de reactantes. A continuación, se bombea la solución dentro de un depósito de un generador de gotículas usando una bomba peristáltica o un tanque presurizado. Una vez que el depósito está lleno, un transductor piezoeléctrico se activa usando electrónica de accionamiento de alta frecuencia para incidir en la perturbación adecuada en el techo o membrana rígido, del depósito de solución. Esto a su vez crea una perturbación en el volumen de solución en el depósito. Cuando la perturbación satisface la ley de descomposición de Rayleigh, la solución emerge a través de una boquilla capilar como una corriente continua de gotículas uniformes que salen a una velocidad constante para una frecuencia dada de la unidad electrónica. Se presta especial atención a la naturaleza de la corriente de gotículas para que no esté en modo de ráfaga, sino que tenga en su lugar la forma de un chorro con gotículas uniformes. Antes de esto, y con referencia al lado derecho de la figura 9, una radiación de microondas se introduce en la guía de ondas hacia la cámara de plasma donde se encuentra la antorcha de plasma dieléctrica y se coloca perpendicularmente a la guía de ondas. Se introducen dos flujos anulares: uno para arrastre de gotículas inyectadas; el otro flujo para proteger la pared interior del tubo exterior de la antorcha de plasma para que no se derrita bajo el efecto del alto calor del plasma. Una vez que ambos flujos están en su lugar, el plasma se enciende dentro de la antorcha de plasma dieléctrica. Se elige una combinación adecuada de flujos de arrastre y enfriamiento para estabilizar el plasma. Asimismo, estos flujos se eligen para permitir una circulación suave de las gotículas hacia el plasma y evitar turbulencias que podrían crear recirculación y reflujo de gotículas por encima de la zona caliente. Una vez que las gotículas alcanzan el plasma ahora presente en la zona caliente, están sujetas a un ESTADO DE FUSIÓN uniforme caracterizado por una trayectoria térmica uniforme junto con un perfil de temperatura uniforme del plasma en la zona caliente. Las gotículas se procesan de forma volumétrica y uniforme a medida que se queman todos los disolventes. Las partículas procesadas salen a una cámara de enfriamiento atmosférico controlada debajo de la boquilla de salida del plasma. El producto de partículas se recoge en nailon, filtros cerámicos o de acero inoxidable y se analiza por su microestructura y sus propiedades mecánicas, ópticas y térmicas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar partículas (12) usando un plasma generado por microondas (11) que comprende:
 - 5 a. preparar una solución salina en agua, en disolvente orgánico, o en una mezcla de agua y disolvente orgánico;
 - b. generar gotículas de precursor (9) a partir de dicha solución salina usando un dispositivo de inyección de alimentación;
 - c. introducir axialmente dichas gotículas de precursor (9) en una antorcha de plasma inducido por microondas (3);
 - 10 d. arrastrar dichas gotículas de precursor (9) usando al menos dos flujos de gas laminares concéntricos hacia un plasma generado por microondas (11);
 - e. exponer dichas gotículas de precursor (9) a alta temperatura dentro de dicho plasma generado por microondas (11);
 - f. controlar un tiempo de residencia de dichas gotículas de precursor (9) en dicho plasma generado por microondas (11);
 - 15 g. controlar las velocidades de enfriamiento de un gas de escape en una cámara de gas;
 - h. filtrar un gas de escape enfriado de dicho plasma generado por microondas (11); y
 - i. extraer partículas (12) de dicho gas de escape enfriado.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara añadiendo además un ácido en agua, disolvente orgánico, o en una mezcla de agua y disolvente orgánico.
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara combinando al menos una primera solución y una segunda solución.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, que comprende además preparar dicha primera solución mediante:
 - mezcla de agua y de disolvente orgánico;
 - adición de un ácido en agua;
 - adición de un ácido en una mezcla de agua y disolvente orgánico;
 - 30 mezcla de agua y etilenglicol;
 - adición de ácido cítrico en agua; o
 - adición de ácido cítrico en una mezcla de agua y etilenglicol.
5. El método de la reivindicación 3, que comprende además preparar dicha segunda solución mediante:
 - 35 disolución de al menos una sal en agua; o
 - disolución de al menos una sal en una mezcla de agua y disolvente orgánico.
6. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara en una mezcla de agua y disolvente orgánico y se selecciona además el disolvente orgánico de un grupo que consiste en etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, tetrahidrofurano y una combinación de los mismos.
- 40 7. El método de la reivindicación 1, en donde la solución salina incluye una sal seleccionada de un grupo que consiste en cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, itrio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, hafnio, tantalio, wolframio, renio, osmio, iridio, platino, oro, aluminio, galio, indio, estaño, talio, plomo, bismuto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, torio, boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio, carbono, fósforo, azufre, selenio y combinaciones de los mismos.
- 50 8. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara disolviendo sales que comprenden cationes de:
 - aluminio;
 - 55 itrio, escandio y cualquier combinación de los mismos; y
 - dopantes seleccionados de un grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y una combinación de los mismos.
9. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara disolviendo sales que comprenden cationes de:
 - 60 aluminio, circonio, silicio, magnesio y manganeso, y cualquier combinación de los mismos, o el cerio lantánido; y
 - metales de transición dopantes seleccionados de un grupo que consiste en paladio, platino, níquel, plata, oro, rutenio, rodio, vanadio, molibdeno, cobalto, wolframio y cualquier combinación de los mismos, o fósforo no metálico.
 - 65

10. El método de la reivindicación 1, en donde dicha solución salina se prepara disolviendo sales que comprenden cationes de:

- 5 magnesio e itrio;
 magnesio y aluminio;
 lantano; magnesio; y aluminio; o
 circonio; e itrio o samario.

10 11. El método de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de preparar una solución salina se prepara seleccionando una sal de un grupo que consiste en aniones de nitrato, acetato, citrato, sulfato, carbonato, cloruro, fosfato, alcóxido, atrano, ortosilicato de tetraetilo, borohidruro metálico, y una combinación de los mismos.

15 12. El método de la reivindicación 1, en donde dichos al menos dos flujos laminares concéntricos incluyen flujos de gas seleccionados de un grupo que consiste en aire, oxígeno, argón, metano, amoníaco, nitrógeno y combinaciones de los mismos.

13. El método de la reivindicación 1, en donde el control de las velocidades de enfriamiento se ajusta aún más seleccionando una velocidad no inferior a 10^3 Kelvin por segundo (K/s) a no más de 10^6 K/s.

20 14. El método de la reivindicación 13, en donde el control de las velocidades de enfriamiento incluye seleccionar una cámara con atmósfera controlable.

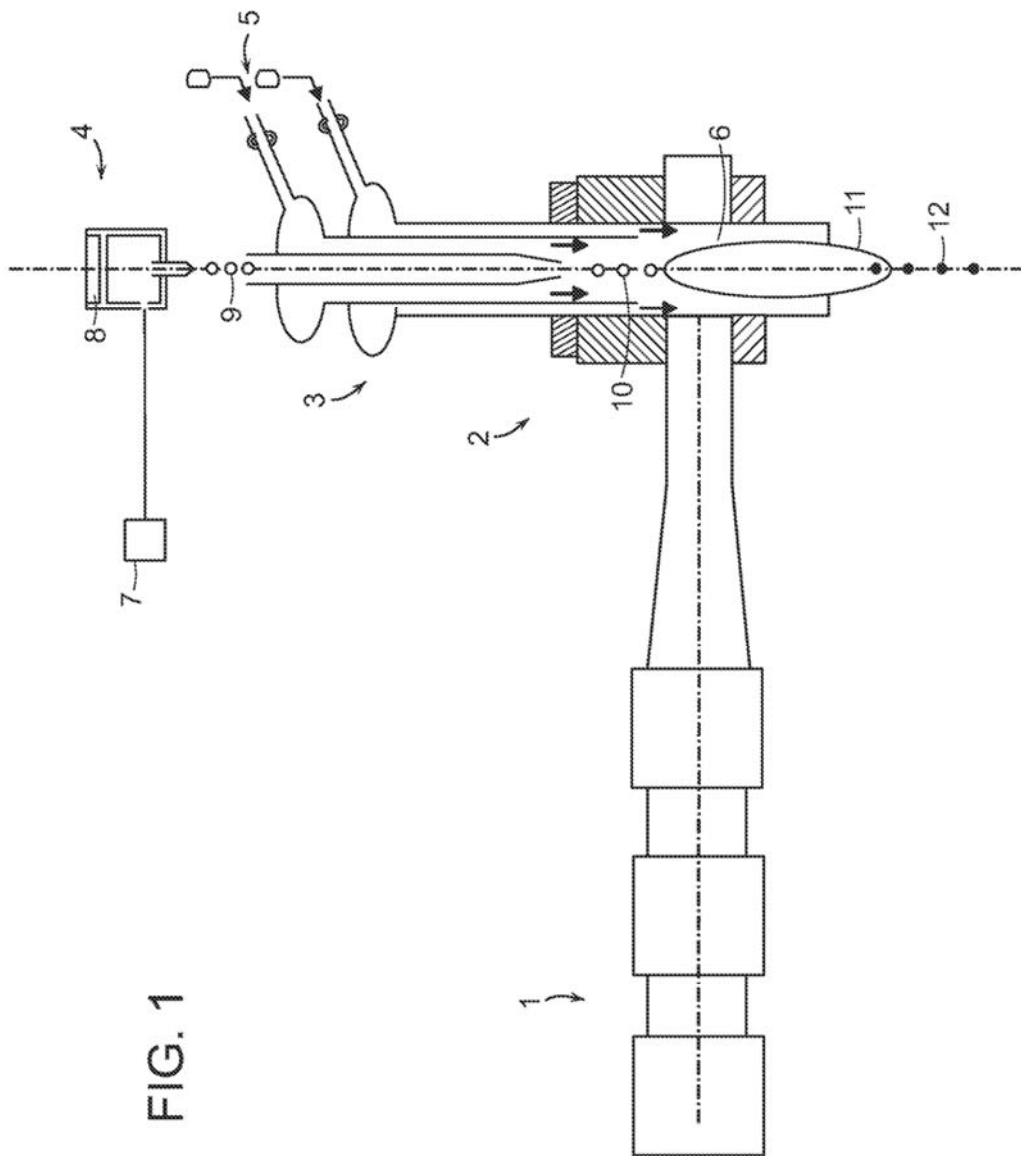


FIG. 1

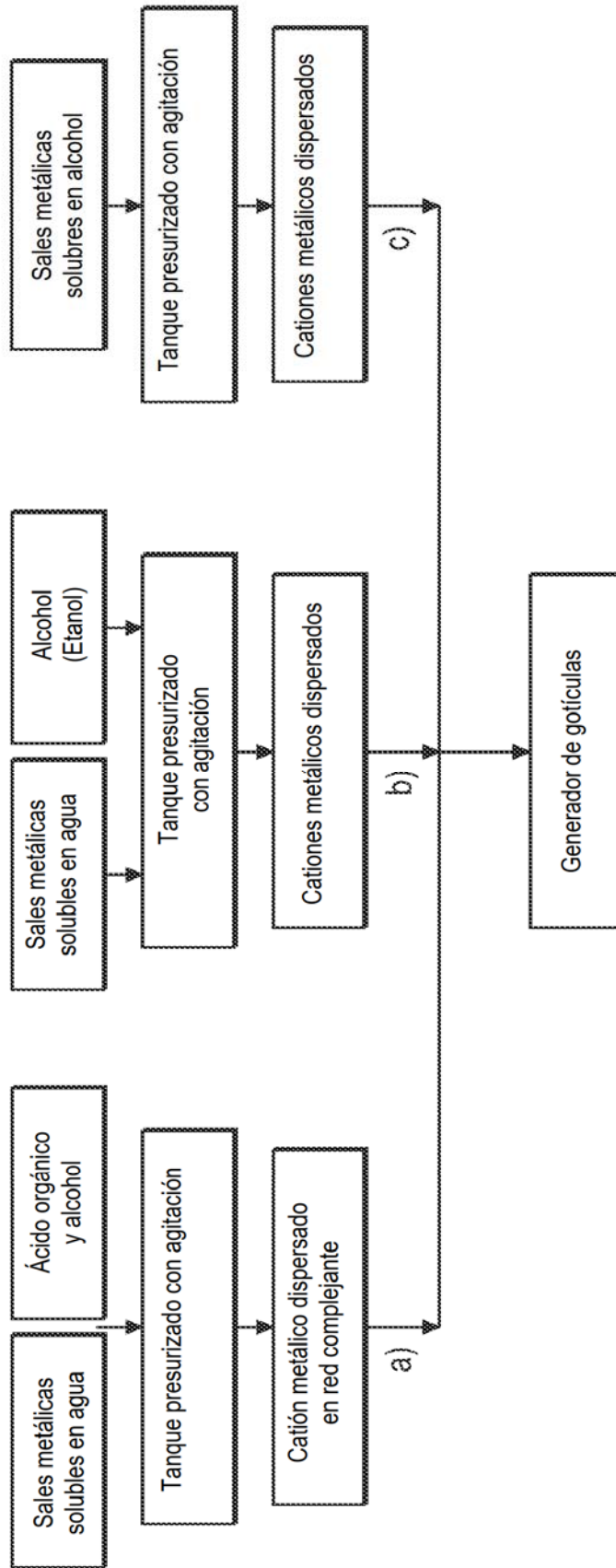


FIG. 2

FIG. 3

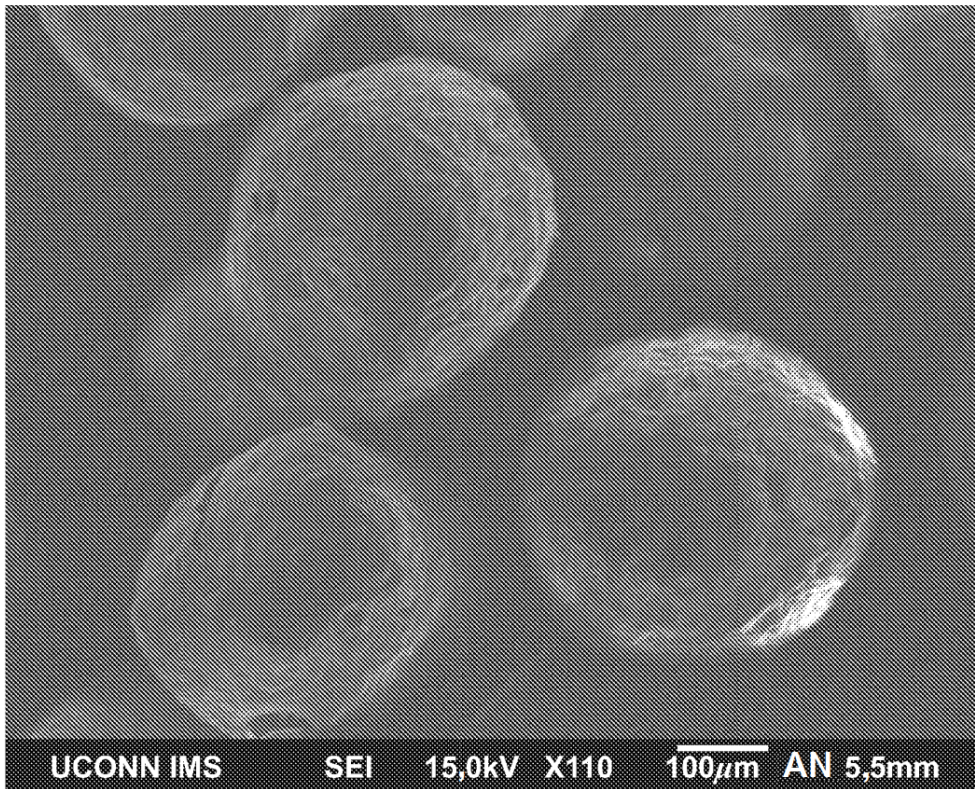


FIG. 4

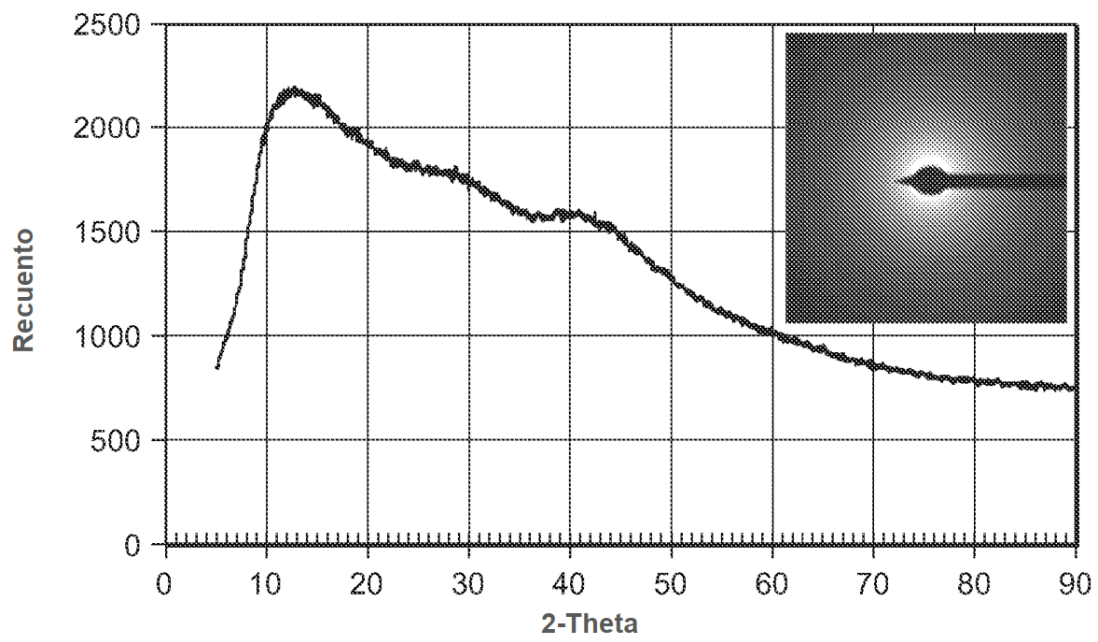


FIG. 5

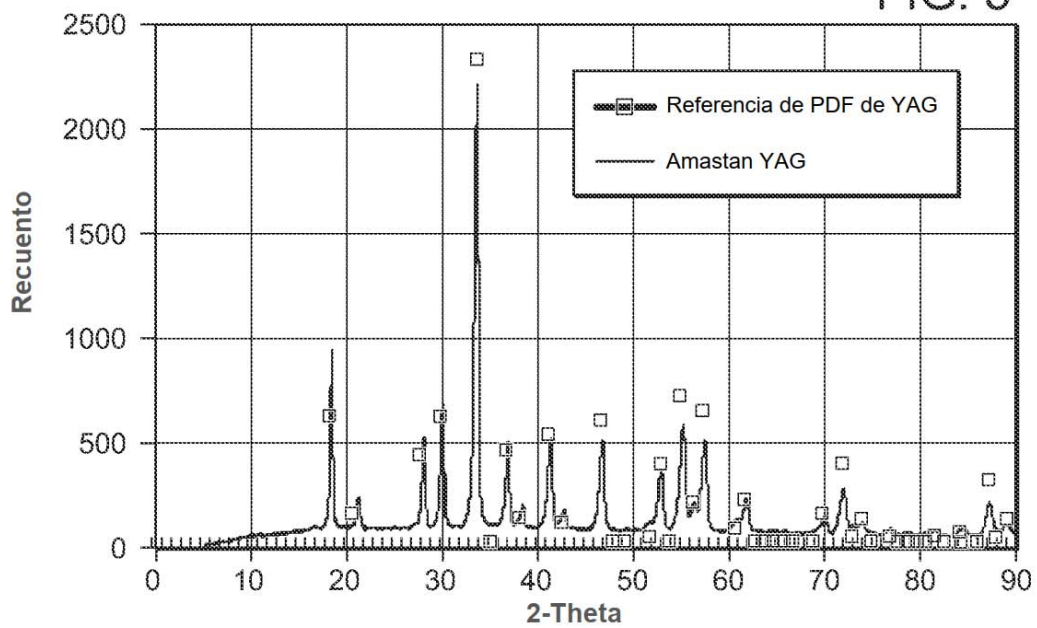


FIG. 6

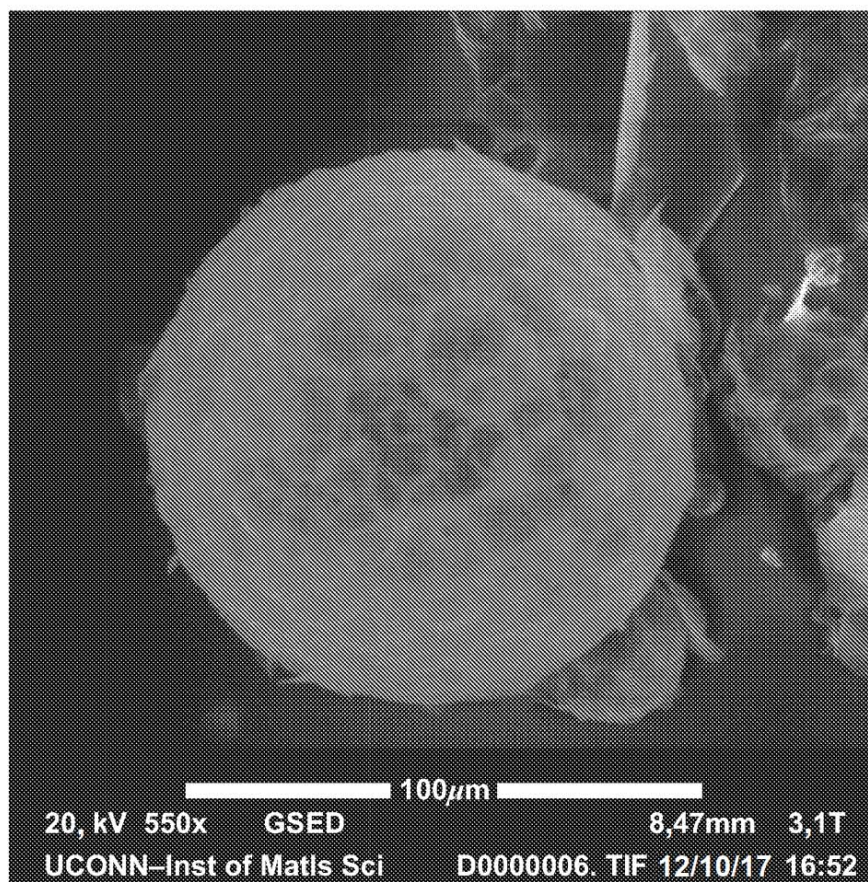


FIG. 7

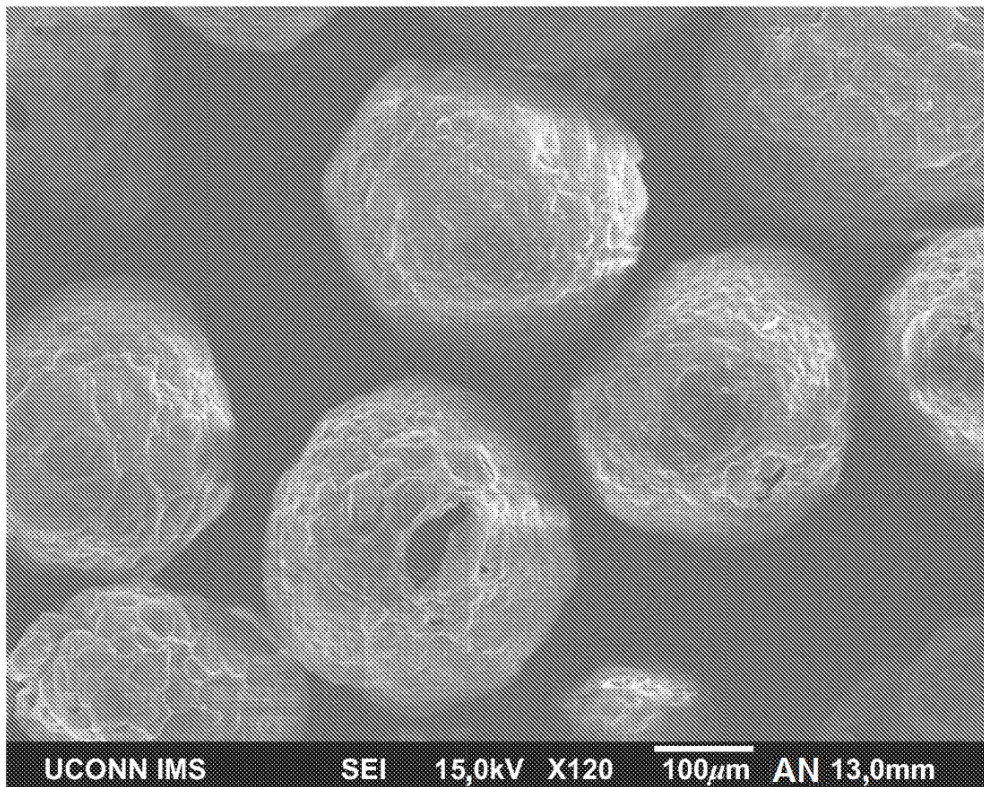
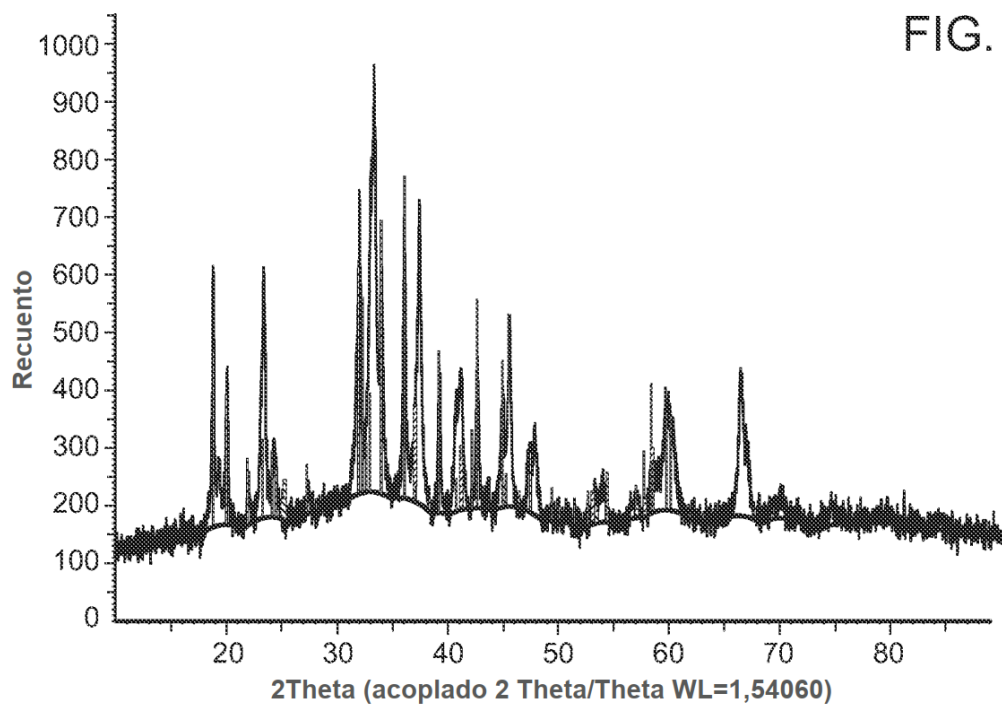


FIG. 8



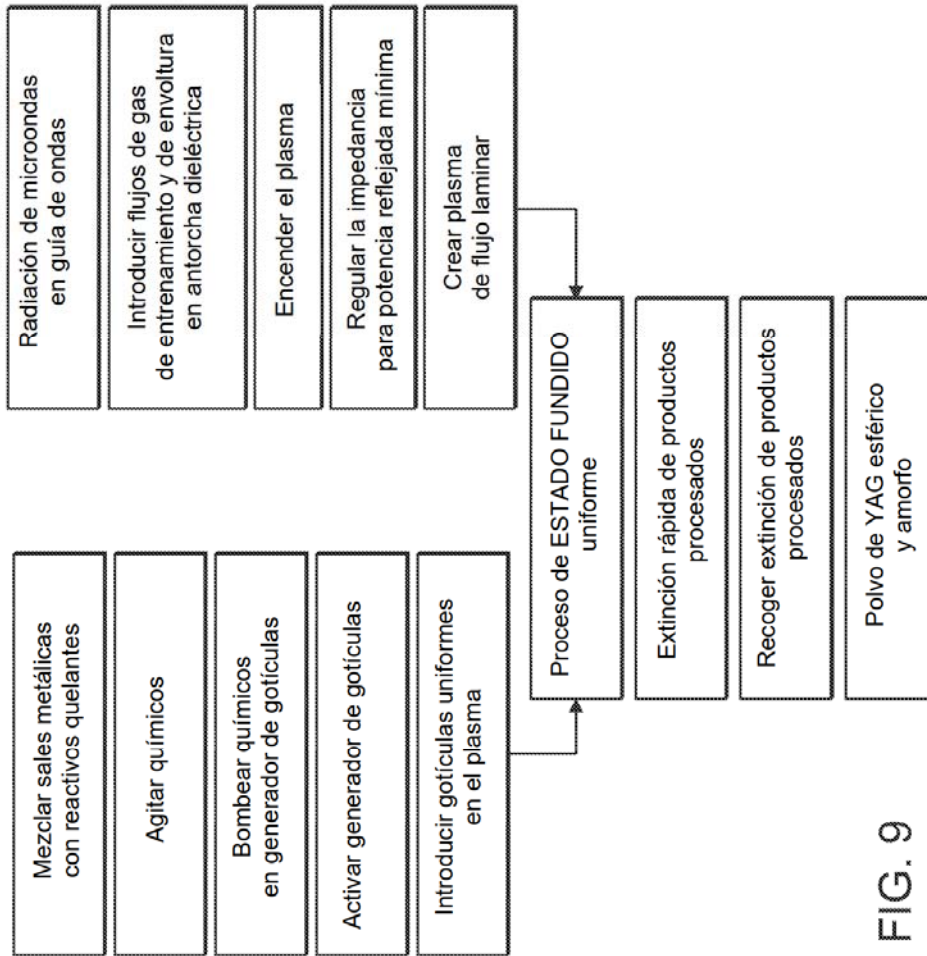


FIG. 9