

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 943**

51 Int. Cl.:

**B22F 9/14** (2006.01)

**H01J 37/32** (2006.01)

**C23C 14/00** (2006.01)

**B22F 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2013 PCT/NL2013/050049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13115644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2013 E 13705026 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2809468**

54 Título: **Dispositivo de ablación por chispas y procedimiento de generación de nanopartículas**

30 Prioridad:

**31.01.2012 NL 2008208**

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

**25.03.2021**

73 Titular/es:

**VSPARTICLE HOLDING B.V. (100.0%)  
Molengraaffsingel 10  
2629 JD Delft, NL**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT-OTT, ANDREAS y  
PFEIFFER, TOBIAS VINCENT**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 813 943 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

Dispositivo de ablación por chispas y procedimiento de generación de nanopartículas

La invención se refiere a un dispositivo de ablación por chispas y a un procedimiento de generación de nanopartículas.

5 Los dispositivos de ablación basados en la vaporización de electrodos por descarga de chispas son conocidos en la técnica anterior; véase, p. ej., S. Schwyn et al., J. Aerosol Sci, 1988, 19(5), 639. El generador de chispas de tales dispositivos típicamente comprende una fuente de energía, un circuito RLC (es decir, un circuito que comprende una resistencia, un inductor y un condensador) y un par de electrodos. El condensador es cargado continuamente por la fuente de energía; cuando se alcanza la tensión de ruptura, se produce una descarga entre los electrodos. La descarga de las chispas es repetitiva, y entre las chispas no se produce ninguna descarga. Los componentes y las condiciones se eligen de tal manera que la energía de la descarga es suficiente para causar la ablación de los electrodos. La ablación de electrodos es la evaporación/vaporización del electrodo a través de la presencia de plasma, es decir, como resultado del calentamiento y el bombardeo de iones. La energía de la descarga es el producto del voltaje y la corriente.

10 Las desventajas de los dispositivos y procedimientos más avanzados para la ablación por chispas son: a) sus limitadas tasas de producción de nanopartículas: las tasas máximas de producción típicas están en el rango de los miligramos por hora. Esto se debe a las bajas frecuencias de repetición de chispas de los circuitos de los generadores de chispas convencionales; b) a medida que aumenta la frecuencia, se produce un calentamiento local de los electrodos, ya que las chispas subsiguientes golpean el mismo punto de la superficie del electrodo; esto da lugar a la emisión de (en relación con las nanopartículas) grandes partículas formadas a partir de dispersiones de material fundido; c) por encima de una cierta frecuencia, la descarga se hace continua y la generación de partículas se detiene o se pierden las características de las partículas deseadas.

15 Cada uno de los documentos US2005/034668 y US2008/166500 revela un dispositivo de ablación por chispas para generar nanopartículas que comprende un generador de chispas; el generador de chispas comprende el primer y segundo electrodos y al menos una fuente de energía que está dispuesta a ser operativa para mantener una descarga entre el primer y segundo electrodos. Un generador de chispas es un circuito eléctrico dispuesto para generar chispas entre los electrodos del generador de chispas. En el dispositivo del documento US2005/034668 los electrodos son huecos y conectados a un suministro de gas. Además en este dispositivo se aplica un electroimán en forma de anillo que proporciona un campo magnético en la zona de descarga entre el primer y el segundo electrodo. Como en este electroimán en forma de anillo las líneas de campo magnético pasan en paralelo con el eje central del imán, las líneas de campo magnético en el documento US2005/034668 son predominantemente paralelas a las líneas de campo eléctrico que comprenden la descarga.

20 El documento US 2003/0230554 revela un aparato para sintetizar nanopulvos, que comprende un electrodo de ánodo y un electrodo de cátodo que están compuestos de material precursor, y que están sustancialmente alineados axialmente pero separados dentro de una atmósfera gaseosa; y una fuente de alimentación que está en comunicación eléctrica con el electrodo de ánodo y el electrodo de cátodo, y que efectúa una descarga eléctrica pulsada de alta potencia para realizar la ablación de dicho electrodo de ánodo y dicho electrodo de cátodo para producir dichos nanopulvos.

25 El documento US 2005/0061785 se refiere a un procedimiento y sistema para sintetizar nanopulvos con aglomeración reducida de nanopartículas, que comprende al menos un miembro de un material precursor de nanopulvos sumergido en una atmósfera gaseosa; medios para aplicar un campo magnético a dicho miembro en la proximidad de un área de interacción de dicho miembro con un plasma; medios de energía en una conexión eléctrica con dicho miembro y medios para aplicar un campo magnético alto para crear dicho plasma en presencia de dicho campo magnético alto para producir dicho nanopulvo; y medios para aplicar un material precursor de recubrimiento a dicho nanopulvo para reducir la aglomeración de nanopartículas.

30 El documento US2008/0143260 se refiere a un generador de plasma al vacío para proporcionar una descarga de plasma para el tratamiento de piezas de trabajo mediante un proceso de plasma pulsado en una cámara de vacío. En tales procesos de plasma a menudo es deseable superponer un voltaje de pulso a una descarga de plasma operada por CC. Aunque el aparato se utiliza en vacío y no tiene una salida para recoger la materia evaporada, se considera adecuado para generar nanopartículas cuando se utiliza en condiciones apropiadas.

35 El objeto de la invención es proporcionar un dispositivo y un procedimiento de ablación por chispas que supere uno o más problemas de los dispositivos y procedimientos del estado de la técnica. El objeto de la invención se logra proporcionando un dispositivo según la reivindicación 1 y un procedimiento según la reivindicación 6. La ablación por chispas consiste en aplicar energía eléctrica para crear chispas entre pares de electrodos. El material del electrodo se vaporiza en el electrodo o electrodos de los que procede cada chispa de alta energía. En condiciones adecuadas, se forman nanopartículas a partir del material vaporizado. Las nanopartículas, tal como se entienden en esta solicitud, son partículas con un diámetro de hasta un máximo de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

40 En un primer aspecto, la invención se refiere a un dispositivo de ablación por chispas para la generación de nanopartículas provisto de una entrada/salida de gas y que comprende un generador de chispas; el generador de

chispas comprende el primer y segundo electrodos y al menos una fuente de energía que está dispuesta para ser operativa para mantener una descarga entre el primer y segundo electrodos, en el que la fuente de energía comprende una fuente de energía continua de corriente continua o alterna, complementada con una fuente de energía pulsada, y en el que el dispositivo está provisto de una salida para las nanopartículas generadas, y dicha fuente de energía está configurada para variar repetitiva e intermitentemente su potencia de salida entre un primer nivel de energía en el que se mantiene una descarga continua entre los electrodos del dispositivo de ablación por chispas y un segundo nivel de energía más alto que el primero para realizar la ablación de al menos una porción de los electrodos, y en el que el primer nivel de energía se selecciona a un nivel insuficiente para generar nanopartículas, y el segundo nivel de energía se selecciona a un nivel para generar inevitablemente nanopartículas.

Proporcionar una descarga al menos sustancialmente continua o una descarga de ebullición entre los electrodos y superponer una descarga pulsada a la misma da como resultado una serie de ventajas: i) pueden aplicarse tensiones más bajas, ya que no es necesario alcanzar la tensión de ruptura entre los electrodos; ii) cada chispa tiene las mismas condiciones de "arranque", por lo que pueden lograrse características constantes de las partículas y una distribución estrecha de los tamaños de las mismas; iii) son posibles impulsos de descarga muy cortos y de alta potencia, pero con una potencia media suficientemente baja para evitar problemas de enfriamiento; iv) pueden utilizarse energías de impulso suficientemente altas para permitir la evaporación simultánea de materiales de diferentes puntos de ebullición en los que los electrodos son electrodos sinterizados; v) los circuitos RLC comúnmente aplicados permiten frecuencias de repetición de hasta sólo 1000 Hz, mientras que para el procedimiento y el dispositivo de la presente invención este límite no es aplicable y, por lo tanto, son posibles tasas de producción de nanopartículas mucho más altas, como por ejemplo un factor de 10 mayor; vi) para la mayoría de las disposiciones de los electrodos, la posición en la que la descarga de hervor se encuentra con los electrodos fluctúa; las chispas subsiguientes no inciden repetidamente en el mismo punto de los electrodos, lo que de otro modo daría lugar a una evaporación no uniforme y a la formación de charcos de líquido y, con ello, de grandes partículas, y; vii) el campo eléctrico medio en el generador de chispas es menor que en los circuitos convencionales, porque no es necesario alcanzar el voltaje de ruptura entre los electrodos, que de otro modo sería necesario. Esto reduce la pérdida de partículas por precipitación electrostática.

Es posible implementar la funcionalidad del dispositivo de ablación de chispas de tal manera que sólo se necesita una única fuente de energía. De acuerdo con la invención, la al menos una fuente de energía comprende un generador de pulsos para aumentar repetidamente la energía de la descarga. Varios ejemplos de generadores de pulso adecuados son conocidos por una persona experta en la técnica.

Como se ha mencionado anteriormente, la al menos una fuente de energía comprende una fuente de energía continua de CC o una fuente de energía continua de CA, complementada con energía pulsada de la misma o de otra fuente de energía. La fuente de energía continua puede comprender uno o más elementos que pueden almacenar energía eléctrica, como un condensador o una bobina. La fuente de energía pulsada tiene la función de suministrar periódicamente energía para la producción de nanopartículas, así como proporcionar periódicamente energía de recarga para dichos elementos que pueden almacenar energía eléctrica. Preferentemente se selecciona la fuente de energía que sea: a) una fuente de corriente, o b) una fuente de voltaje.

En otra realización preferida, el dispositivo de ablación por chispas comprende además un circuito de ignición para la ignición inicial de la descarga continua.

Según la invención, los primeros y/o segundos electrodos son huecos y están conectados o son conectables a un suministro de gas.

Los electrodos huecos que están conectados o son conectables a un suministro de gas, son ventajosos ya que permiten la adición o eliminación de reactivos o productos, por ejemplo, las nanopartículas una vez formadas se eliminan a través de uno o ambos electrodos. El flujo de gas puede mantenerse a una temperatura que permita un enfriamiento efectivo de los electrodos para evitar problemas de calentamiento. La forma tubular de los electrodos proporciona una ventaja adicional cuando se combina con un campo magnético, como se describe a continuación, porque el hueco toroidal resultante permite que la descarga gire dentro de este toroide.

Según el documento US2005/034668 el generador de chispas puede comprender medios para proporcionar un campo magnético en una zona de descarga entre el primer y segundo electrodo. En este dispositivo conocido las líneas de campo magnético son predominantemente paralelas a las líneas de campo eléctrico.

En un tercer aspecto de la invención, el medio para proporcionar un campo magnético proporciona un campo magnético con líneas de campo que son sustancialmente perpendiculares a las líneas de campo eléctrico que causan la descarga entre los electrodos, de manera que influye en la ubicación del primer y segundo electrodos en los que se produce la descarga. Es posible que las líneas de campo magnético del campo magnético estén orientadas oblicuamente con respecto a las líneas de campo eléctrico entre los electrodos, siempre que haya un componente notable de estas líneas de campo que sean sustancialmente perpendiculares a las líneas de campo eléctrico que causan la descarga entre los electrodos.

Al proporcionar un campo magnético con líneas de campo magnético que son, al menos en parte, predominantemente perpendiculares a las líneas de campo eléctrico, la posición en la que la descarga continua se encuentra con los

electrodos es constantemente variada. Esto da como resultado que las descargas pulsadas ocurran en diferentes posiciones y asegura una evaporación más uniforme de los electrodos. Cuando los electrodos son huecos (en forma de tubo) y el generador de chispas comprende medios para proporcionar dicho campo magnético en relación con los primeros y/o segundos electrodos, esto permite ventajosamente el giro de la descarga.

5 El medio para proporcionar un campo magnético puede ser un imán o imanes permanentes, un imán o imanes eléctricos, o una combinación de ambos.

El hecho de que los medios para proporcionar un campo magnético estén incorporados como imanes eléctricos, permite que el campo magnético se encienda sólo durante ciertos períodos en cada ciclo. El campo magnético puede entonces, por ejemplo, ser apagado durante las descargas de pulso para evitar que sean perturbadas por ello. Los imanes permanentes constituyen una solución mecánicamente más sencilla.

10 En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de generación de nanopartículas con un dispositivo de ablación por chispas que comprende electrodos para proporcionar chispas mediante el suministro repetido de energía pulsada a los electrodos, en el que se mantiene una descarga sustancialmente continua entre los electrodos del dispositivo de ablación por chispa, cuyo nivel de energía se incrementa intermitentemente desde un primer nivel de energía a un segundo nivel de energía más alto que el primer nivel de energía para realizar la ablación de una porción de los electrodos.

15 La invención se dilucidará además con referencia al dibujo de la figura 1 que muestra esquemáticamente un ejemplo de un dispositivo de ablación por chispas según la invención. Se debe apreciar que este ejemplo se proporciona con fines ilustrativos únicamente y no se debe considerar que limita la invención.

20 En referencia al dibujo:

En la figura 1 se muestra un dispositivo de ablación por chispas 1 para la generación de nanopartículas que comprende un generador de chispas 2; las nanopartículas se generan en la región A. Se observa que, aunque no se muestra específicamente, el dispositivo también incluye una salida para las nanopartículas generadas.

25 El generador de chispas comprende los electrodos primero y segundo 3a, 3b, y el generador de chispas 2 comprende además al menos una fuente de energía 4 que está dispuesta a funcionar a un primer nivel de energía para mantener una descarga entre los electrodos primero y segundo 3a, 3b. La fuente de energía 4 está configurada para variar repetidamente su potencia de salida entre un primer nivel de energía y un segundo nivel de energía para disponer que se mantenga una descarga sustancialmente continua entre los electrodos 3a, 3b del dispositivo de ablación por chispas 1 en el primer nivel de energía. El nivel de energía de la descarga se incrementa intermitentemente desde dicho primer nivel de energía a un segundo nivel de energía más alto que el primer nivel de energía para realizar la ablación de al menos una porción de los electrodos 3a, 3b.

30 Para aumentar repetidamente la energía de la descarga la al menos una fuente de energía 4 comprende un generador de pulsos 5. La fuente de energía 4, como mínimo, comprende, por ejemplo, una fuente de energía continua de CC y/o una fuente de energía continua de CA, complementada con una fuente de energía pulsátil, en la que preferentemente se selecciona la fuente de energía 4, que puede ser: a) una fuente de corriente o b) una fuente de tensión.

35 Según la invención, el primer y segundo electrodo 3a, 3b son huecos, es decir, están provistos de conductos 6a, 6b que recorren la longitud de cada electrodo 3a, 3b, y están conectados a un suministro de gas G. También habrá una entrada/salida (adicional) para el gas. Esta disposición permite la adición o eliminación de reactivos o productos, por ejemplo, las nanopartículas una vez formadas se eliminan a través de uno o ambos electrodos 3a, 3b. Uno o más flujos de gas adicionales que entran y/o salen de la zona A pueden ser proporcionados con el mismo propósito.

40 Según uno de los aspectos de la invención, el dispositivo de ablación por chispas 1 comprende medios para proporcionar un campo magnético (no mostrado) dispuesto en relación con el primer y segundo electrodos 3a, 3b para influir en la ubicación en los electrodos 3a, 3b en los que se produce la descarga. El medio para proporcionar un campo magnético proporcionar un campo magnético con líneas de campo preferentemente sustancialmente perpendiculares a la descarga.

45 Los imanes podrían estar incorporados como anillos alrededor de los electrodos. Los imanes permanentes en forma de anillo o de tubo magnetizados en la dirección del eje de los electrodos son adecuados. Alternativamente, las bobinas eléctricas que proporcionan un campo magnético podrían ser utilizadas y posicionadas en consecuencia.

50 Se señala expresamente que el mérito inventivo que se plasma en la invención está determinado exclusivamente por las reivindicaciones anexas. En relación con ello, no debe considerarse que las reivindicaciones se limitan al mero ejemplo esquemático proporcionado de una incorporación de la invención. Por el contrario, la incorporación examinada sirve simplemente para aclarar posibles ambigüedades en las reivindicaciones, sin intención de restringir el alcance de la protección de las reivindicaciones a esta incorporación únicamente.

55

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un dispositivo de ablación por chispas (1) de generación de nanopartículas provisto de una entrada/salida para el gas y que comprende un generador de chispas (2); el generador de chispas comprende el primer y segundo electrodos (3a, 3b), en el que el primer y/o el segundo electrodo son huecos y están conectados o son conectables a un suministro de gas, y al menos una fuente de energía (4) que está dispuesta de manera que sea operativa para mantener una descarga entre el primer y el segundo electrodo (3a, 3b), en la que la fuente de energía (4) comprende una fuente de energía continua de corriente continua o alterna, complementada con una fuente de energía pulsada, caracterizado porque el dispositivo está provisto de una salida para las nanopartículas generadas, en el que las nanopartículas generadas se eliminan a través de uno o ambos electrodos (3a, 3b) y dicha fuente de energía está configurada para variar repetitiva e intermitentemente su potencia de salida entre un primer nivel de energía en el que se mantiene una descarga continua entre los electrodos (3a, 3b) del dispositivo de ablación por chispas (1) y un segundo nivel de energía más alto que el primero para realizar la ablación de al menos una porción de los electrodos (3a, 3b), y en el que el primer nivel de energía se selecciona a un nivel insuficiente para generar nanopartículas, y el segundo nivel de energía se selecciona a un nivel para generar inevitablemente nanopartículas, en el que al menos una fuente de energía (4) comprende un generador de impulsos (2) para aumentar repetidamente la energía de la descarga.
- 10 2. Un dispositivo de ablación por chispas según la realización 1, caracterizado porque la al menos una fuente de energía (4) como mínimo comprende: a) una fuente de corriente, o b) una fuente de voltaje.
- 15 3. Un dispositivo de ablación por chispas según una o más de las realizaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo de ablación por chispas comprende un circuito de ignición para la ignición inicial de la descarga continua.
- 20 4. Un dispositivo de ablación por chispas según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el generador de chispas (2) comprende además medios para proporcionar un campo magnético en una zona de descarga entre el primer y el segundo electrodo (3a, 3b), caracterizado porque los medios para proporcionar un campo magnético proporcionan un campo magnético con líneas de campo perpendiculares a las líneas de campo eléctrico que causan la descarga entre los electrodos (3a, 3b) de forma que influyen en la ubicación en el primer y el segundo electrodo (3a, 3b) en los que se produce la descarga.
- 25 5. Un dispositivo de ablación por chispas según la realización 4, caracterizado porque los electrodos están provistos de imanes o bobinas eléctricas para proporcionar las líneas de campo magnético.
- 30 6. Procedimiento de generación de nanopartículas con un dispositivo de ablación por chispas (1) que comprende un primer y un segundo electrodo (3a, 3b) para proporcionar chispas mediante el suministro repetido de energía pulsada a los electrodos (3a, 3b), y mediante el suministro de gas a una entrada/salida del dispositivo de ablación por chispas (1), en el que el primer y/o el segundo electrodo están huecos y conectados a un suministro de gas, caracterizado porque se mantiene una descarga continua o una descarga de ebullición entre los electrodos (3a, 3b) del dispositivo de ablación por chispas (1) a un primer nivel de energía derivado de una fuente de alimentación continua de corriente continua o alterna, y que complementa la potencia pulsada de la misma u otra fuente de alimentación, para variar repetidamente la potencia de salida entre un primer nivel de energía y un segundo nivel de energía para disponer que se mantenga una descarga continua entre los electrodos (3a, 3b) del dispositivo de ablación por chispas en el primer nivel de energía, y en el que el nivel de energía de la descarga se aumenta intermitentemente desde dicho primer nivel de energía a un segundo nivel de energía más alto que el primer nivel de energía para realizar la ablación de al menos una porción de los electrodos (3a, 3b), en el que el primer nivel de energía se selecciona a un nivel insuficiente para generar nanopartículas, y el segundo nivel de energía se selecciona en un nivel para generar inevitablemente nanopartículas, y proporcionar las nanopartículas generadas a una salida del dispositivo de ablación por chispas (1), en el que las nanopartículas generadas se eliminan a través de uno o ambos electrodos (3a, 3b) y en el que la energía de la descarga se aumenta intermitentemente proporcionando pulsos eléctricos a los electrodos (3a, 3b).
- 35 7. Un procedimiento según la realización 6, caracterizado porque los electrodos (3a, 3b) del dispositivo de ablación por chispas (1) se someten a un campo magnético para mantener la ablación uniforme de los electrodos (3a, 3b) del dispositivo de ablación por chispas (1).
- 40
- 45

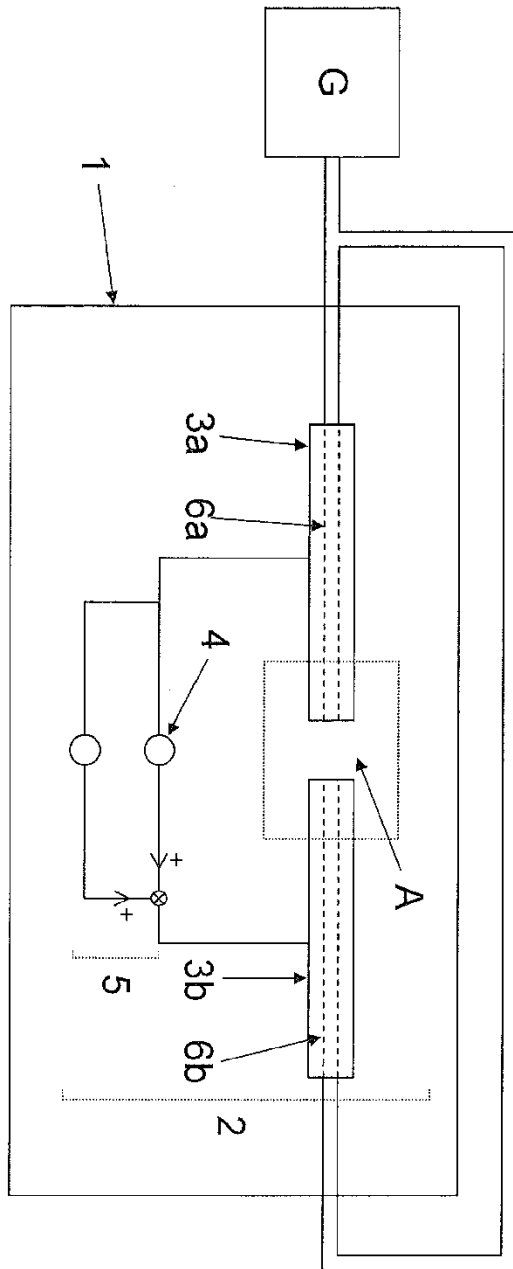


FIG. 1