



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 878**

51 Int. Cl.:
C01G 25/02 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06824364 .1**
96 Fecha de presentación : **01.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1971550**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2008**

54 Título: **Nanopartículas y método de proceso sol-gel.**

30 Prioridad: **02.12.2005 NO 2005721**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.02.2011

73 Titular/es: **PROTOTECH AS.**
Fantottvegen 38 P.O. Box 6034 Postterminalen
5892 Bergen, NO

72 Inventor/es: **Suciu, Crina, Silvia**

74 Agente: **Fortea Laguna, Juan José**

ES 2 352 878 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

Nanopartículas y método de proceso sol-gel.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de proceso sol-gel para la preparación de un gel y nanopartículas, y asimismo se refiere a los geles producidos por dichos métodos.

10 **Antecedentes de la invención**

El interés por materiales nanoestructurados, que son sintetizados a partir de partículas menores de 100 nanómetros, ha aumentado en las últimas décadas. El interés ha sido estimulado por la gran variedad de aplicaciones en industrias tales como la industria aeroespacial, del acero, cosméticos, salud, automoción, bioingeniería, optoelectrónica, ordenadores y electrónica. Las investigaciones para desarrollar aplicaciones han tenido como resultado tecnologías que hacen posible obtener elementos laminares de múltiples capas, pilares porosos, películas delgadas, materiales nanocristalinos, nanopulvos y bases ("clusters") para, por ejemplo, pinturas, antisépticos, nanocompuestos, medicamentos, implantes biomédicos y componentes militares.

Es bien sabido que los materiales con tamaño de granos a nanoescala muestran características distintas que el mismo material a granel. Estas propiedades exclusivas se relacionan al gran número de átomos en la superficie o en el interfaz. Los materiales nanoestructurados tienen buenas características refractarias, buena resistencia química, mecánica y dureza, tanto a temperatura normal como a temperaturas elevadas; son llevadas fácilmente a sinterizado y a reacciones con diferentes óxidos. También se ha demostrado que el gran número de átomos superficiales presentes en estos materiales influye en las características ópticas, eléctricas y magnéticas de los mismos.

Se reconoce en la actualidad que las características mecánicas, eléctricas, químicas y también catalíticas del óxido de circonio pueden ser mejoradas utilizando nanopulvos en vez de óxido de circonio micronizado convencional. Cuando se efectúa la síntesis de materiales convencionales basados en Zr, el tamaño medio de las partículas se encuentra normalmente en la zona de 10 micras, que es en general equivalente a 10^{15} átomos. Las partículas con diámetros comprendidos entre 0,1 y 1 micra se consideran partículas finas y están constituidas habitualmente de 10^9 - 10^{10} átomos. Las partículas a nanoescala, con dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nanómetros (nm), por lo menos en una dirección, son de particular interés. Las partículas que consisten en 200-300 átomos se designan "clusters" y sus átomos de superficie pueden representar hasta 80-90% del número total de los átomos de la partícula.

En los últimos años, se han desarrollado una serie de técnicas para la producción de nanopartículas cerámicas, entre las que se incluyen: ablación por rayos láser, síntesis por plasma de microondas, pirólisis por pulverización, síntesis por arco de plasma, cavitación hidrodinámica y condensación de gas utilizando una fuente de evaporación física o precursores químicos. No obstante, se han utilizado otros métodos para la obtención de nanopartículas, tales como técnicas de explosión de alambre [1], método de complejo polimerizable [2], síntesis de nanopartículas por llama [3], método sonoquímico [4], reacción de estado sólido [5], precipitación [6] y co-precipitación a partir de una solución y síntesis sol-gel.

El método sol-gel y la co-precipitación de soluciones forman, junto con las reacciones de oxidación-reducción, hidrólisis, procesos coloidales y pirólisis de sustancias complejas organometálicas, los métodos químicos de categoría [7]. Los métodos químicos tienen un importante lugar entre los métodos experimentales aplicados a escala piloto. Esta es la llamada "química blanda", que utiliza soluciones diluidas relativamente no agresivas a temperaturas moderadas. El intenso trabajo de investigación y desarrollo en este campo ha conducido a la disponibilidad de materiales en polvo nanodimensionales, químicamente puros, con una estrecha distribución de tamaños. Estos materiales son valiosos pero difíciles de manipular y tienen tendencia a la aglomeración cuando se utilizan rutas de proceso convencionales.

En la actualidad, los métodos químicos más importantes para obtener nanopulvos son el método Pechini, el método de co-precipitación y el método GN. Keiji Yamahara y otros [8], han utilizado los tres métodos para obtener 8YSZ (ZrO_2 dopado con 8 mol% de Y_2O_3). En el método Pechini, la sal de circonio ($ZrO(NO_3)_x \cdot H_2O$) es disuelta en agua destilada, después de lo cual se añade a la solución ácido cítrico ($CA - C_6H_8O_7$) y etilenglicol ($EG - C_2H_6O_2$). En el método de co-precipitación, se añade una solución al 30% de hidróxido amónico gota a gota a la sal de circonio disuelta en agua. En el método GN se añade glicerina $C_3H_8O_3$ a una solución de sal de circonio. Ch. Laberty-Robert obtuvo materiales en polvo nanocristalinos de YSZ utilizando el método Pechini con cloruro de circonio y nitrato de itrio como precursores y etilenglicol y ácido cítrico como agentes de polimerización [7].

Un método para obtener nanopartículas que no necesita equipos onerosos es la ruta sol-gel. El método sol-gel se basa en síntesis molecular de nanopartículas, en el que las partículas son constituidas por adición molécula a molécula. Durante el proceso de formación de nanopulvo se requiere un control estrecho sobre la nucleación y crecimiento de las partículas porque las partículas se adhieren fácilmente y forman aglomerados.

Características de la invención

La presente invención está dirigida a métodos para proceso sol-gel utilizando sales de metales inorgánicas.

5 La presente invención se refiere también a métodos para la producción de partículas nanodimensionadas a partir de sales inorgánicas de metales.

La presente invención está dirigida también a geles producidos de acuerdo con los métodos que se describen en la misma.

10 Los métodos comportan en general la mezcla de una sal de metal inorgánica, agua y un mono o disacárido. También se añade la molécula dispersante macromolecular pectina. La solución homogénea resultante es secada a temperatura elevada hasta resultar completamente gelatinizada. Además, el tratamiento térmico del gel seco transformará el material en nanopartículas.

15 Varios parámetros del método pueden ser manipulados, haciendo el método altamente adaptable y posibilitando la producción de soles, geles y partículas con diferentes características deseables. Las variables que pueden ser controladas y que controlan las características del producto incluyen la elección de las sales metálicas, la concentración de la sal metálica, la proporción de mono o disacárido en solución en el agua, la temperatura de incubación y el tiempo y la concentración de dispersante macromolecular.

Descripción de las figuras

25 La figura 1 es una representación esquemática de una realización de la invención que muestra un procedimiento para la preparación de geles de circonio y partículas, tal como se describe en el ejemplo 1.

La figura 2 muestra el resultado del análisis térmico de la muestra de ZrO_2 preparada tal como se describe en el ejemplo 1.

30 La figura 3 es una vista al microscopio electrónico de materiales en polvo de ZrO_2 con 50.000 y 100.000 aumentos a $900^\circ C$.

La figura 4 muestra difracción en rayos X de materiales en polvo de ZrO_2 a 900 y $1000^\circ C$.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a métodos para la producción de geles y nanopartículas a partir de sales inorgánicas de metales. Los métodos ofrecen procesos sol-gel para producir una amplia variedad de materiales de alta calidad.

Los métodos utilizan fenómenos de nucleación homogénea y crecimiento en soluciones inorgánicas de disolventes mixtos, tales como un disolvente mixto de agua y mono o disacáridos.

45 Los métodos son aplicados para la producción de sales, geles y nanopartículas a partir de muchos metales tales como aluminio, hafnio, silicio, circonio, titanio, lantano, germanio y tantalio, entre otros, por medio de sales inorgánicas, por ejemplo, nitrato, sulfato, sulfuros y cloruros de los mismos elementos. También se pueden utilizar combinaciones de metales y sales. La concentración de la sal metálica puede variar desde aproximadamente $0,005$ M a $0,5$ M aproximadamente, más preferentemente desde $0,025$ M a $0,02$ M.

50 Los metales preferentes incluyen circonio y níquel, y las sales preferentes que se utilizan son $ZrCl_4$, $ZrO(NO)_3 \cdot xH_2O$, $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ y $NiCO_3$, $Ni(COOH)_2$, $Ni(NO)_3 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

55 Los compuestos orgánicos que pueden ser utilizados comprenden mono y disacáridos, tales como fructosa y glucosa y sacarosa.

La presente invención utiliza pectina además de mono y disacáridos como agentes de polimerización. La pectina puede ser añadida antes o después de la incubación.

60 Se pueden utilizar agentes neutralizantes y/o estabilizantes para estabilizar las partículas formadas. Se puede utilizar, por ejemplo, amoníaco, para estabilización química de partículas de óxido.

Un primer aspecto de la presente invención se relaciona, por lo tanto, con un método para procesos sol-gel, en el que se utiliza una sal metálica inorgánica, pectina y mono o disacáridos y porque dicho método comprende las siguientes etapas:

65 a) preparar una primera solución acuosa que comprende dicha sal metálica inorgánica y preparar una segunda solución acuosa que comprende dichos mono o disacáridos y pectina

ES 2 352 878 T3

b) mezclar la primera y segunda soluciones con una tercera solución a una temperatura comprendida aproximadamente entre 80 y 100°C,

5 c) incubar la solución combinada procedente de la etapa b) a una temperatura elevada aproximada de 80 a 200°C a efectos de gelatinizar la tercera solución pasando a un material de gel.

Una realización preferente de este aspecto comprende además la siguiente etapa:

10 d) tratamiento térmico del material gelatinizado de la etapa c) a una temperatura comprendida entre 500 y 1200°C, preferentemente entre 700 y 1000°C.

Otro aspecto de la invención se refiere a geles preparados por los métodos indicados anteriormente.

15 Las realizaciones preferentes de la invención se refieren al proceso sol-gel, en el que la sal metálica contiene un metal seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, hafnio, silicio, circonio, lantano, germanio, tántalo, níquel, combinaciones de los mismos y combinaciones de los mismos con titanio.

20 Los métodos a los que se hace referencia utilizan una sal metálica que contiene circonio o níquel.

Preferentemente, la solución de mono o disacáridos contiene un compuesto seleccionado entre el grupo que contiene sacarosa, maltosa, lactosa, fructosa y glucosa, y más preferentemente el compuesto es sacarosa.

25 La invención está explicada adicionalmente por el siguiente ejemplo que no se debe considerar en modo alguno como limitativo del alcance de la invención.

Sección experimental

30 Ejemplo 1

Preparación de soles basados en circonio y nanopartículas utilizando sacarosa y pectina como precursor

35 Los precursores orgánicos tradicionalmente utilizados en los “métodos químicos” a los que se ha hecho referencia en lo anterior son glicerol en el método GN y etilenglicol y ácido cítrico en el método Pechini. Los inventores de la presente invención han descubierto de manera sorprendente que se pueden utilizar otras moléculas precursoras para obtener los geles y nanopartículas.

40 Se han conseguido resultados convincentes utilizando sacarosa y pectina como moléculas precursoras. La pectina puede ser considerada como agente dispersante y los inventores han demostrado también que la proporción de peso de la sacarosa con respecto a la pectina influirá en el proceso de gelatinización.

45 La sacarosa $C_6H_{12}O_6$ consiste en una molécula de glucosa y una molécula de fructosa. La $C_6H_{12}O_6$ es la fórmula química, tanto para la glucosa como para la fructosa, pero sus estructuras son ligeramente diferentes. El azúcar de mesa es casi sacarosa puro (aproximadamente 99% de sacarosa).

50 La pectina se encuentra presente en frutas maduras y en algunas verduras. La pectina consiste en un polisacárido lineal que contiene entre 300 y 1.000 unidades de monosacárido.

55 Los inventores han seguido el esquema de reacción mostrado en la figura 1. Básicamente, este método requiere como materia prima ésteres o sales solubles en soluciones orgánicas débilmente ácidas. Como fuente de circonio, los inventores utilizaron nitrato de circonio, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, una sal inorgánica frecuentemente utilizada en métodos sol-gel. La sal de circonio se disuelve en agua acidificada con ácido nítrico con pH 4,5, formando una solución transparente a temperatura normal (se llamará a esta solución 1 o primera solución). La sacarosa y la pectina se disuelven en grandes cantidades de agua con una proporción agua: material comprendida entre 10:1 y 15:1, obteniendo de esta manera otro líquido transparente (esta solución es designada “solución 2” o segunda solución).

60 A continuación, las dos soluciones son mezcladas al verter lentamente la solución 1 en la solución 2 con una agitación moderada continua a efectos de dispersar la suspensión. El objetivo del subsiguiente tratamiento, que se describe a continuación, consiste en mantener el grado de dispersión en una escala avanzada, para impedir la aglomeración de las partículas constituyentes y para evitar su solidificación en cristales o en formaciones granulares en bruto durante las diferentes etapas del proceso.

65 La solución es secada a 90-100°C y se deja reposar durante 48 horas hasta quedar completamente gelatinizada. Se emiten algunos gases NO_x durante esta etapa de secado. El gel seco que adopta el aspecto de una resina de color marrón es sometido a continuación a tratamiento térmico a efectos de su transformación en nanopartículas de óxido de circonio. Los inventores utilizaron 700, 900 y 1000°C. Durante el calentamiento, se emitieron humo y gases hasta

ES 2 352 878 T3

500-600°C debido a la combustión del componente orgánico y del ácido nítrico. Por lo tanto, se requiere un horno especial con ventilación.

Los inventores llevarán a cabo varios experimentos con el objetivo de estudiar la influencia de los siguientes factores:

- La concentración de la sal de circonio (sal precursora) en la solución 1;
- La temperatura de mezcla de los líquidos y la necesidad de agitación durante la mezcla y homogenización;
- La temperatura y duración de la gelatinización;
- El tratamiento térmico requerido para transformar el precursor en óxido en polvo;

Los inventores descubrieron que las condiciones más favorables para el proceso son las siguientes:

- La concentración de la sal de circonio debe ser menor de 20 g/l;
- La mezcla de las dos soluciones debe ser realizada por goteo en el constituyente orgánico con agitación continua;
- Después de la mezcla y homogenización, la agitación de la mezcla debe continuar durante 4 horas;
- La temperatura de gelatinización debe ser de 90°C;
- A efectos de transformar la mezcla en dióxido, el tratamiento térmico debe ser llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 700 y 1000°C.

Los materiales en polvo obtenidos fueron investigados por análisis térmicos (Derivatograph Q 1500), análisis BET (Gemini 2380), microscopio TEM (JEOL-JEM-100S Electron Microscope), difracción por rayos X (Brucker-Nonius D8-System) utilizando Cu-K α . La dimensión media de las partículas se determinó mediante difracción por rayos X con ensanchamiento de línea utilizando la fórmula de Scherrer.

Resultados

Se utilizaron los análisis térmicos (TA) para determinar las características químicas y físicas de las muestras en función de la temperatura o del tiempo basándose en los efectos térmicos que tienen lugar durante el calentamiento o enfriamiento (ver figura 2). Los análisis térmicos fueron llevados a cabo sobre gel de ZrO₂ seco utilizando un instrumento Derivatograph Q 1500 (MOM Hungría) que se basa en el sistema F. Pauli, J. Pauli y L. Erdey.

Analizando las curvas TO y TDG de las muestras de ZrO₂ tiene lugar una reducción de 10% de masa entre 100 y 200°C que puede ser debida a la eliminación del residuo de agua. Entre 200 y 350°C tiene lugar una reducción de masa del 30% debido a la descomposición y evaporación de componentes orgánicos. La reducción de masa continúa lentamente hasta 950°C y a continuación la masa permanece constante. La pérdida total es de 82% de la masa inicial.

La comparación de las dos curvas antes mencionadas con la curva DTA permite observar que puede tener lugar un proceso exotérmico a 200°C debido a la oxidación de los componentes orgánicos. Los productos resultantes de la reacción gaseosa son la causa de la reducción de la masa. El proceso exotérmico continúa con intensidad relativamente constante hasta 950°C, si bien la reducción de masa no es tan importante en este intervalo. Esto se puede explicar si se supone la existencia de otro proceso exotérmico que tiene lugar simultáneamente con la oxidación de los componentes orgánicos. Este proceso podría ser la formación de ZrO₂ por oxidación. Después de pasar la temperatura de 950°C no se pueden observar procesos en las curvas de variación de masa (TG) o en la curva DTA.

La morfología de los materiales en polvo obtenidos se investigó utilizando técnica de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) llevado a cabo mediante un Microscopio Electrónico JEOL-JEM-100S. Con 50.000 aumentos, el análisis TEM mostró partículas agrupadas extremadamente pequeñas. La morfología de las partículas pudo ser visualizada con 100.000 aumentos (ver figura 3). Se observan distintas partículas con dimensiones bastante uniformes comprendidas entre 50 y 90 nanómetros.

Los datos de difracción por rayos X determinados mediante Brucker-Nonius D8-System se muestran en la figura 4. Las características de las reflexiones de baddeleita (ZrO₂) se encuentran presentes a 900°C y óxido de circonio monoclinico (ZrO₂) a 1000°C. El efecto de incrementar la temperatura del tratamiento térmico es el de obtener un grado más elevado de cristalinidad, formando óxido de circonio monoclinico en vez de amorfo. Los espectros de difracción por rayos X fueron utilizados también para determinar el tamaño medio de las partículas. Para el cálculo del tamaño medio de las partículas (D) se utilizó la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

5 en la que

k - es una constante a la unidad;

$\lambda = 0,15406$ nm, la longitud de onda de CuK α ;

10

B - es la Anchura Integral (radianes), corregida por la amplitud instrumental;

θ - es la posición superior (14,5 grados utilizados para todas las líneas).

15

Los inventores han descubierto que el tamaño medio de partículas es de 53 nm en el caso de la muestra tratada térmicamente a 900°C, mientras que para la muestra tratada a 1000°C las dimensiones de las partículas era de 102 (ver tabla 1).

20

TABLA 1

Dimensiones medias de las partículas para las muestras a 900 y 1000°C

25

| | Obs. Max 2-Theta (grados) | D(obs.Max)Å | FWHM 2-Theta (grados) | Anchura I. 2-Theta (grados) | Anchura L. (B) mess. menos ref. 2-Theta (grados) | Tamaño medio (nm) |
|-----------|------------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------------|--|----------------------|
| Muestra 1 | 28,245 | 3,15707 | 0,195 | 0,255 | 0,172 | 53 |
| Muestra 2 | 28,230 | 3,15869 | 0,141 | 0,172 | 0,089 | 102 |

30

35

El área superficial específica de las muestras fue determinada también por adsorción de nitrógeno, de acuerdo con la isoterma de adsorción de BET. El aparato utilizado era un Gemini 2380 de Micromeritics. El análisis de un punto único dio 11,85 m²/g y el análisis multipunto 12,52 m²/g, ambos con una reproductibilidad satisfactoria. Utilizando una densidad para ZrO₂ de 5600 kg/m³ y suponiendo que las partículas son redondas, esto correspondería a diámetros de partícula de 90,4 y 85,9 nm, respectivamente. Esto está sensiblemente de acuerdo con los resultados anteriormente indicados de XRD. Se debe indicar, no obstante, que claramente existían estrechamientos entre las partículas mostradas en la figura 3, lo cual tendería a reducir el área superficial específica con respecto a la esperada de partículas sueltas.

40

45

Conclusiones

Los inventores han demostrado que es posible producir óxido de circonio de grano fino utilizando sacarosa y pectina como agentes de polimerización en condiciones relativamente simples y con costes reducidos. Los inventores han producido también partículas de NiO con los mismos agentes precursores/polimerización (no se muestran datos).

50

Las partículas tienen dimensiones prácticamente uniformes y distintas formas, no se adhieren fácilmente entre sí y sus dimensiones son menores de 100 nanómetros.

55

El procedimiento requiere 60 horas, como máximo, y preferentemente el tiempo para obtener un lote de nanopartículas está comprendido entre 20 y 30 horas dependiendo de la temperatura de quemado y de la velocidad de calentamiento. Esto constituye una mejora en comparación con otros procesos químicos descritos en la literatura.

Referencias

60

[1] V. Giri Sabari, R. Sarathi, S. R. Chakravarthy, and Venkateshaiah. Studies of production and characterization of nano Al₂O₃ powder using wire explosion technique. *Materials Letters*, 58: 1947-1050, 2004.

65

[2] M. Popa and M. Kakihana. Ultrafine niobate ceramic powders in the system RExLi_{1-x}NbO₃ (RE: La, Pr, Sm, Er) synthesized by polymerizable complex method. *Catalysis Today*, 78: 519-527, 2003.

[3] A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, and B. H. Kear. Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles. *Scripta Materialia*, 44: 2203-2207, 2001.

ES 2 352 878 T3

[4] J. Liang, X. Jiang, G. Liu, Z. Deng, J. Zhuang, F. Li, and Y. Li. Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method. *Mater. Res. Bull.*, 38: 161-168, 2003.

5 [5] A. Udompom and S. Ananta. The phase formation of lead titanate powders prepared by solid-state reaction. *Current Applied Physics*, 4: 186-188, 2004.

[6] C. Y. Tai, M. H. Lee, and Y. C. Wu. Control of zirconia particle size by using two emulsion precipitation technique. *Chem. Eng. Sci.*, 56: 2389-2398, 2001.

10 [7] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, and A. Rousset. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO₂-8% Y₂O₃ via a polymerization route. *Mater. Res Bull.*, 36: 2083-2101, 2001.

15 [8] K. Yamahara, P. C. Jacobson, J. S. Visco, and L. C. De Jonghe. Influence of powders on ionic conductivity of polycrystalline zirconias. In Solid Oxide Fuel Cells VIII, *Electrochemical Society Proceedings*, volume 2003-7, pages 187-195, 2003.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de proceso sol-gel, **caracterizado** porque se utilizan una sal metálica inorgánica, pectina, y mono o disacáridos y porque dicho método comprende las siguientes etapas:

a) preparar una primera solución acuosa que comprende dicha sal metálica inorgánica y preparar una segunda solución acuosa que comprende dichos mono o disacáridos y pectina,

10 b) mezclar la primera y segunda soluciones formando una tercera solución a una temperatura comprendida aproximadamente entre 80 y 100°C,

c) incubar la solución combinada procedente de la etapa b) a una temperatura elevada aproximadamente de 80 a 200°C para gelatinizar la tercera solución en un material de gel.

15 2. Método, según la reivindicación 1, en el que la sal metálica contiene un metal seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, hafnio, silicio, circonio, lantano, germanio, tantalio, níquel, combinaciones de los mismos y combinaciones de los mismos con titanio.

20 3. Método, según la reivindicación 1, en el que la concentración de sal inorgánica en la tercera solución se encuentra en un rango de 20 g/l a 60 g/l, preferentemente de 26 g/l.

25 4. Método, según la reivindicación 1, en el que dichos mono o disacáridos contienen un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende sacarosa, maltosa, lactosa, fructosa y glucosa.

5. Método, según la reivindicación 1, en el que la etapa de mezcla b) es llevada a cabo al verter lentamente la primera solución en la segunda solución en un flujo continuo, y en el que la tercera solución es mezclada posteriormente a una velocidad de 120-130 rot/min.

30 6. Gel producido de acuerdo con el método de una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el método comprende además una etapa de

35 d) tratamiento térmico del material gelatinizado procedente de la etapa c) a una temperatura comprendida entre 500 y 1200°C, preferentemente de 700 a 1000°C.

40 8. Método, según la reivindicación 7, para la producción de nanopartículas, en el que las nanopartículas son monodispersas.

9. Método, según la reivindicación 7, para la producción de nanopartículas, en el que las nanopartículas tienen menos de 100 nanómetros, por lo menos en una dimensión.

45 10. Método, según la reivindicación 7, en el que la sal metálica contiene un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, hafnio, silicio, circonio, lantano, germanio, tantalio, níquel, combinaciones de los mismos y combinaciones de los mismos con titanio.

50

55

60

65

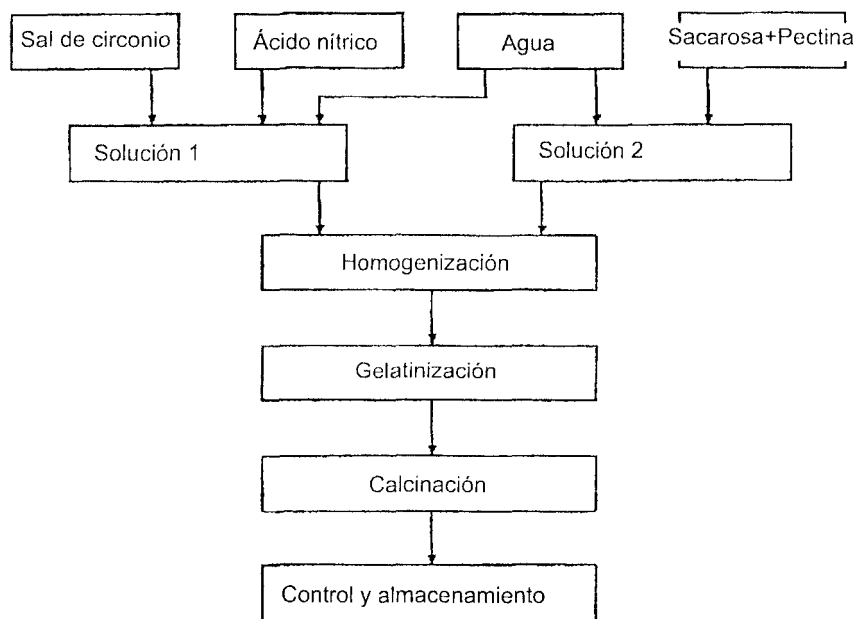


Figura 1

Preparación de partículas de ZrO₂

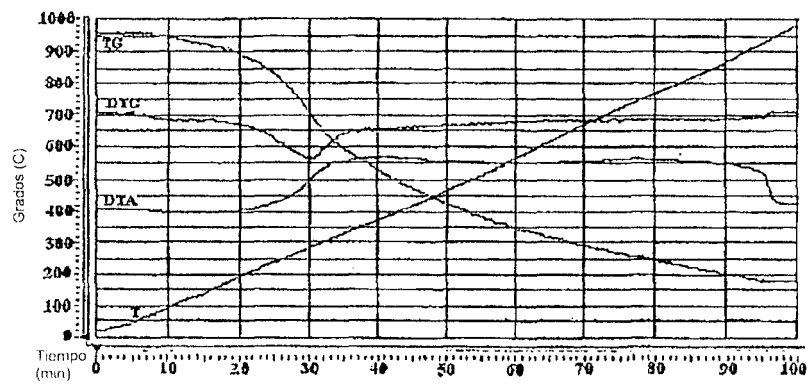


Figura 2

Análisis térmico de la muestra de ZrO_2 hasta $1000^{\circ}C$

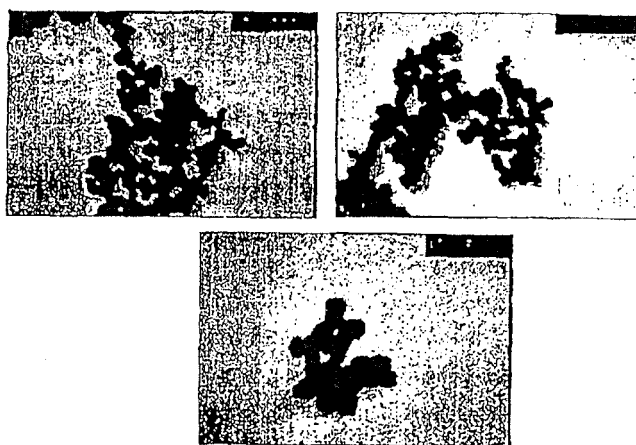


Figura 3
Imágenes de microscopio electrónico de
materiales en polvo de ZrO_2 a 50.000 y 100.000
aumentos a 900°C

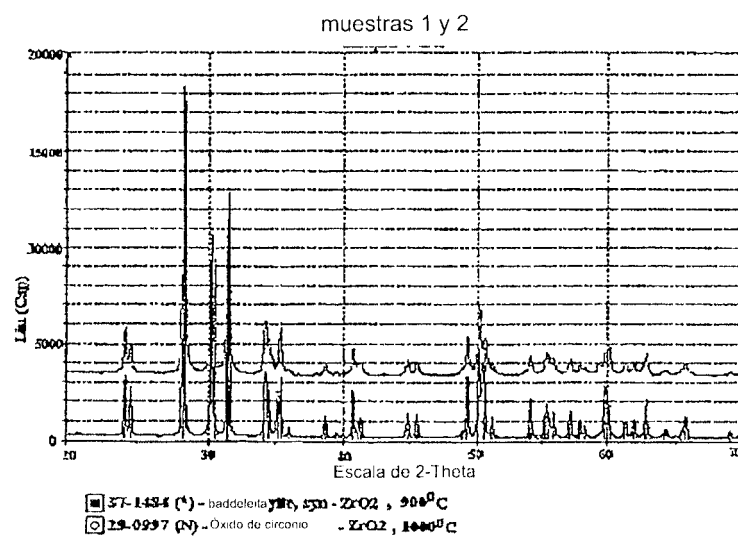


Figura 4
Difracción por rayos X de materiales
en polvo de ZrO_2 a 900 y 1000°C