

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 254**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2012.01)

B22F 9/24 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2018** **PCT/IN2018/050576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2019** **WO19049172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2018** **E 18778570 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022** **EP 3678804**

54 Título: **Producción en flujo continuo de nanohilos metálicos**

30 Prioridad:

06.09.2017 IN 201711031533

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

03.11.2022

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan 2, Rafi Marg
New Delhi, Dehli 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**KULKARNI, AMOL ARVIND;
DESHPANDE, JAYDEEP BIPIN y
KATE, PRACHI ASHOK**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 927 254 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

Producción en flujo continuo de nanohilos metálicos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diversas relaciones de aspecto de nanovarillas y nanohilos metálicos de manera continua mediante el uso de un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) en serie que recircula y reutiliza los reactantes no reaccionados en el bucle del reactor continuo.

10 **Antecedentes y técnica anterior de la invención**

La ruta de síntesis mediante poliol para los nanohilos de plata es el método de síntesis más popular. En este método, el etilenglicol actúa tanto como medio como agente reductor de iones de plata (0,01-0,1 M) a temperaturas más altas (110-180°C) en presencia de un grabado oxidativo llevado a cabo por un compuesto de haluro. El glicol se oxida a acetaldehído y posteriormente a diacetilo. En las etapas iniciales se forman semillas macladas de plata que posteriormente crecen a lo largo del plano 220 o 111 formando nanohilos de plata pentagonales. Algunos métodos de preparación de nanohilos son representaciones de una síntesis rápida mediante poliol (tiempo de reacción de 15-20 min) de nanohilos de plata. Otros investigadores usaron una concentración de plata comparativamente más baja, temperaturas más bajas, o ambas, y, por tanto, ampliaron el tiempo de reacción hasta 1-1,5 horas. También se han estudiado diversos pesos moleculares de PVP y diversas razones Ag:PVP. Aunque se usó el mismo peso molecular de PVP, la misma concentración inicial de plata y tiempos de residencia similares, diferentes investigadores observaron resultados diferentes. Coskun *et al.* en Crystal Growth & Design 2011, 11, 4963 demostraron que las temperaturas más altas (desde 130 hasta 170°C) y una razón en peso Ag:PVP de 0,2 eran favorables para producir hilos más largos, mientras que Bergin *et al.* en Nanoscale 2012, 4, 1996 mostraron que las temperaturas sucesivamente más bajas (desde 160°C hasta 130°C) a una razón Ag:PVP de 1 producían hilos cada vez más largos. Sin embargo, a una razón Ag:PVP de 1, algunos trabajadores observaron nanohilos de baja relación de aspecto, independientemente de la temperatura. En sus experimentos, al igual que en los experimentos de Cheng *et al.* en Chinese Journal of Chemistry 2015, 33, 147, la reducción de la razón Ag:PVP aumentó ligeramente la relación de aspecto.

El documento US8597397B2 divulga un procedimiento para la producción de nanopartículas metálicas. En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de mezclar una primera disolución calentada que comprende una base y/o un agente reductor (por ejemplo, un agente reductor distinto de poliol), un poliol y un polímero de vinilpirrolidona con una segunda disolución que comprende un precursor metálico que es capaz de reducirse a un metal mediante el poliol. En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento que incluye las etapas de calentar un polvo de un polímero de vinilpirrolidona; formar una primera disolución que comprende el polvo y un poliol; y mezclar la primera disolución con una segunda disolución que comprende un precursor metálico capaz de reducirse a un metal mediante el poliol, en el que al menos aproximadamente el 90% de las nanopartículas tienen un diámetro de no más de aproximadamente 75 nm.

El documento US2010242679 divulga un método para fabricar de manera continua nanohilos de plata. El método mezcla una disolución en glicol de una sal de plata y una disolución en glicol de una polivinilpirrolidona, y la disolución mixta reacciona en un intervalo de temperaturas y un intervalo de tiempos para formar los nanohilos de plata. La polivinilpirrolidona tiene un alto punto de ebullición y capacidad de reducción para reducir la sal de plata a las nanopartículas de plata, y simultáneamente, la polivinilpirrolidona puede proporcionar barreras para limitar el crecimiento de las partículas. Además, los grupos funcionales de oxígeno en las cadenas largas de la polivinilpirrolidona pueden mantener el crecimiento unidimensional estable de las nanopartículas de plata para formar los nanohilos de plata durante el procedimiento de envejecimiento. Sin embargo, en esta técnica anterior, los reactantes no se alimentan ni se retiran de manera continua, sino que se alimentan al tanque de reacción durante un tiempo de residencia determinado y, a continuación, el producto del tanque de reacción se alimenta completamente al tanque de envejecimiento durante un segundo tiempo de residencia. En segundo lugar, se separan las partículas de la disolución mixta formada en el tanque de reacción y luego se alimenta la disolución al tanque de envejecimiento. Los nanohilos producto resultantes no tienen una relación de aspecto superior a 100. Además, la invención no usa ningún agente de nucleación/grabado como iones cloruro/bromuro.

El artículo titulado "The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire" de Amirjani *et al.* publicado en International Nano Letters; marzo de 2016, volumen 6, número 1, págs. 41-44 notifica el efecto de la velocidad de agitación sobre el mecanismo de crecimiento de los nanohilos de plata que se evalúa durante el procedimiento con poliol. Se encontró que el aumento de la velocidad de agitación conduce al aumento de la tasa de transferencia de oxígeno que a su vez mejora las condiciones de grabado oxidativo que conducen a la formación de una variedad de nanoestructuras (nanopartículas, nanovarillas y nanohilos). A la luz de los resultados experimentales obtenidos, puede afirmarse que la agitación no es esencial para sintetizar nanohilos de plata mediante el método con poliol y que es posible obtener nanohilos uniformes con diámetros de ~200 nm en la longitud de 20-30 micrómetros en la condición de estancamiento. Ajustando la velocidad de agitación a 200 rpm, es posible reducir los diámetros de los nanohilos hasta ~130 nm y las nanoestructuras obtenidas son todavía monodispersas.

El artículo titulado "Salt-mediated polyol synthesis of silver nanowires in a continuous-flow tubular reactor" de KS Chou *et al.* publicado en RSC Adv., 2015,5, 29872-29877 notifica un procedimiento para la síntesis de nanohilos de plata mediante un método de reducción con poliol en un reactor de flujo continuo. Se analizan los efectos de los parámetros del procedimiento sobre la conversión, la selectividad y la morfología de los nanohilos de plata. Los resultados experimentales revelan que un tiempo espacial suficiente, una temperatura de reacción baja y una razón molar moderada de polivinilpirrolidona (PVP) con respecto a iones de plata pueden dar como resultado una alta conversión (97,16%) y selectividad (cercana al 100%). El rendimiento puede alcanzar 2 g h⁻¹ y los AgNW resultantes tienen una longitud promedio de 22 µm y un diámetro de 90 nm. Se ha encontrado que la longitud de los AgNW puede ajustarse variando la concentración inicial de iones de plata y la cantidad de PVP, y el diámetro puede reducirse con el aumento de la concentración de cloruro de potasio. Sin embargo, este método tiene la limitación de la adhesión a las paredes y la eventual obstrucción de los tubos y, por tanto, supondría una restricción para su funcionamiento durante mucho tiempo.

El documento US8551211B2 divulga un método para el crecimiento continuo de nanohilos de plata que comprende: alimentar al menos una primera composición que comprende al menos un ion metálico reducible, al menos un ion de estaño y al menos un agente protector al contenido de al menos un reactor de flujo continuo que comprende al menos un reactor tubular, comprendiendo el al menos un ion reducible al menos un ion plata; calentar la al menos una primera composición antes de reducir el al menos un ion metálico reducible a al menos un nanohilo metálico; y retirar la al menos una segunda composición que comprende el al menos un nanohilo metálico del contenido del al menos un reactor de flujo continuo, en el que la reducción se realiza en presencia de al menos un ion o átomo de estaño. Este enfoque trata de incluir una amplia variedad de posibilidades de reactores sin especificar ninguna secuencia o razón relevante para la etapa específica de la reacción y, por tanto, no conduce a ningún enfoque viable. La calidad del producto notificada no es tan buena, se reivindican varillas gruesas y cortas y no se menciona el rendimiento. Sin embargo, dado que esta técnica anterior menciona el uso de al menos un reactor tubular, tiene la limitación de la adhesión a las paredes y la eventual obstrucción del/de los tubo(s) y, por tanto, supone una restricción para su funcionamiento durante mucho tiempo.

El documento US9776249B2 divulga un procedimiento para fabricar nanohilos de plata, en el que los nanohilos de plata recuperados tienen una alta relación de aspecto; y en el que la concentración total de glicol es <0,001% en peso en todo momento durante el procedimiento. Los nanohilos de plata producidos que tienen la pluralidad de nanohilos de plata de alta relación de aspecto recuperados tienen un diámetro promedio de 25 a 80 nm y una longitud promedio de 10 a 100 µm. Este método discontinuo, que tiene un tiempo de reacción más largo, proporciona un intervalo de diámetros de hilos más amplio a partir de cualquier experimento específico.

Diversos informes de la bibliografía han citado la importancia de la velocidad de agitación en la relación de aspecto de los nanohilos. Los investigadores han sugerido que la velocidad de mezclado se reduzca lo máximo posible para disminuir la velocidad de nucleación y han demostrado que, con esta modificación, pueden sintetizarse nanohilos ultralargos con una relación de aspecto de 1000 a una razón plata:PVP de 1. En comparación, en presencia de buen mezclado se formaron nanohilos en el intervalo de relaciones de aspecto de 200-300. Se observaron relaciones de aspecto de los nanohilos más elevadas al aumentar el volumen del reactor. De estas observaciones se desprende que el mezclado tiene un efecto significativo sobre la relación de aspecto. El mezclado dentro del reactor depende de diversos parámetros como la viscosidad del disolvente, el volumen del matraz de reacción y el volumen de reacción, y las rpm de agitación. Dado que los productos de la reacción excepto los nanohilos/nanopartículas de plata (concretamente acetaldehído, ácido nítrico, agua y biacetilo) son todos gaseosos a la temperatura de reacción, la razón gas:líquido en el reactor aumenta en función del tiempo con un aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción con el tiempo. Esto implica que la cantidad de gas que vuelve a disolverse en el líquido varía dependiendo de la presión dentro del recipiente de reacción, que es una función del volumen no llenado (espacio de cabeza) del reactor. Este aspecto particular desempeña un papel importante en la calidad de los nanohilos de Ag, así como en la relación de aspecto. Ninguna de las complicaciones anteriores se ha abordado en la bibliografía, dando lugar, por tanto, a una escasa reproducibilidad y a resultados contradictorios. Tal como sugieren los investigadores, reducir la nucleación y favorecer el crecimiento pueden ayudar a crear nanohilos más largos. Sin embargo, no se dispone de datos cinéticos para esta reacción.

Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento de flujo continuo rentable para la síntesis de nanohilos metálicos que pueda producir nanohilos más largos de manera eficaz. Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de flujo continuo eficiente para la síntesis de nanohilos metálicos de relación de aspecto variable.

Objetos de la invención

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un protocolo de síntesis eficiente y de flujo continuo para la síntesis de nanohilos y nanovarillas metálicos de relaciones de aspecto más altas con un alto rendimiento en flujo continuo sin modificar la estequiometría del protocolo de reacción con poliol.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento ajustable para la síntesis de nanohilos de plata, en el que el procedimiento es ajustable para obtener nanohilos con relaciones de aspecto deseadas de los nanohilos con

un control estricto del diámetro de los nanohilos.

Sumario de la invención

- 5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de flujo continuo para la síntesis de nanohilos metálicos usando reactores de tanque con agitación continua (CSTR) en serie según las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Figura 1: síntesis en las reacciones de prueba (1), (2), (3) y (4)

Figura 2: variación de (a) la absorbancia de las nanopartículas creadas en la reacción y (b) el peso del producto de nanohilo creado en la reacción

- 15 Figura 3: nucleación de nanopartículas en modo discontinuo frente a CSTR en serie

Figura 4: nanopartícula de plata maclada, (a) imágenes de TEM y (b) espectros de SAED de la partícula monocristalina. (c) Nanovarilla de plata en crecimiento con bordes prismáticos. (d) Nanohilos de longitud completa con bordes prismáticos

20

Descripción detallada de la invención

- 25 La presente invención se describirá ahora en realizaciones preferidas y opcionales para que los diversos aspectos divulgados en la misma se entiendan y aprecien más claramente. La presente invención proporciona una síntesis en flujo continuo de nanohilos metálicos usando un reactor axialmente mezclado o un reactor basado en recirculación, en la que la dispersión axial ayuda a fomentar el crecimiento durante la nucleación sin afectar al tiempo de reacción, lo que conduce a la producción de nanohilos y nanovarillas metálicos de mayor longitud con altos rendimientos.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de flujo continuo para la síntesis de nanohilos de plata usando reactores de tanque con agitación continua (CSTR) en serie, que comprende:

- 35 a) disolver una sal metálica en etilenglicol para obtener la disolución A y disolver un haluro alcalino o una sal de cloruro, bromuro o yoduro de cobre o de hierro en etilenglicol para obtener la disolución B en diferentes tanques de preparación de reactivos;

- b) introducir las disoluciones A y B en el primer reactor de tanque con agitación continua (CSTR) en serie y agitar a 200-1000 rpm a una temperatura en el intervalo de 110-180°C para obtener núcleos metálicos;

- 40 c) alimentar el flujo de salida del primer CSTR de la etapa (b) al siguiente CSTR en serie;

- 45 d) añadir opcionalmente un agente estabilizante a los CSTR en serie, o bien enteramente en el primer CSTR o bien distribuirlo en diversos CSTR en serie en proporciones iguales o diferentes, y agitar la mezcla de reacción a 200-1000 rpm a una temperatura en el intervalo de 110-180°C durante un periodo que oscila desde 10 minutos hasta 12 horas en cada CSTR y añadir antidisolvente al último CSTR en la serie para obtener los nanohilos metálicos de manera continua.

En una realización preferida, el diámetro del nanohilo metálico está en el intervalo de 100 a 200 nm y la longitud de dicho nanohilo metálico está en el intervalo de 4 a 20 μm .

- 50 La sal metálica es nitrato de plata y el haluro alcalino se selecciona de sales de cloruro, bromuro y yoduro de sodio y de potasio.

- 55 En una realización de la invención, el espacio de cabeza del reactor se varía desde el 10% hasta el 99% del volumen del reactor. En una realización preferida, el espacio de cabeza de todos los reactores en serie se mantiene idéntico o se varía individualmente entre el 10% y el 90% para controlar el crecimiento.

- 60 En una realización adicional, se añade un antidisolvente seleccionado de cloroformo, acetona o una mezcla de los mismos para precipitar los nanohilos con o sin disolución del agente estabilizante. En otra realización, la invención proporciona un procedimiento ajustable para la síntesis de nanohilos de plata con alta relación de aspecto. La concentración de sal de plata oscila desde centimolar hasta decimolar, y la relación de aspecto de los nanohilos aumenta a medida que disminuye la concentración. La sal de plata se dispersa en un etilenglicol que puede reducir la sal a nanopartículas macladas, esenciales para la formación de nanohilos de plata.

- 65 En una realización, el agente estabilizante, que es un estabilizador polimérico (preferiblemente polivinilpirrolidona, es decir, PVP) de pesos moleculares variables (40.000-1.300.000), se selecciona para estabilizar los nanohilos largos. En una realización preferida, los pesos moleculares preferidos son de 40.000 a 360.000.

La temperatura de la reacción varía entre 110-160°C.

5 En una reacción de prueba 1, la preparación de los nanohilos de plata comprendía añadir sal de plata 0,3 M, NaCl ~1 mM, PVP 0,45 M (peso molecular de 40.000) a 160°C. El volumen de la reacción por lotes es de 40 ml. La reacción se completó en ~9 min y los nanohilos resultantes tenían un diámetro de 200 nm y una longitud de 4 micrómetros (relación de aspecto de 20), véase la figura 1 (1).

10 Se llevan a cabo otros dos experimentos con un volumen de la reacción por lotes de 40 ml usando sal de plata 0,1 M, NaCl ~1 mM, PVP 0,45 M (peso molecular de 40.000) a 160°C en la reacción de prueba 2 y sal de plata 0,3 M, NaCl ~1 mM, PVP 0,45 M (peso molecular de 40.000) a 140°C en la reacción de prueba 3. Las reacciones se completan en ~120 min y ~45 min, respectivamente, teniendo los nanohilos diámetros de ~110 nm y 200 nm, respectivamente, y las longitudes de los hilos son de ~10 micrómetros y ~5 micrómetros, respectivamente. Por tanto, una menor concentración de iones metálicos aumentó la relación de aspecto de los nanohilos desde ~20 hasta ~120, al tiempo que aumentó el tiempo de reacción a más de 10 veces en comparación con la reacción de prueba 1. Por tanto, el rendimiento del reactor se disminuye significativamente para lograr un mayor tiempo de reacción para tener el tiempo suficiente que conduce a la formación de nanohilos más largos, véanse las figuras (2) y (3).

20 Un cuarto experimento consistió en sintetizar nanohilos de plata en un lote de 40 ml de volumen con una concentración total de plata de 0,3 M, NaCl ~1 mM, PVP (PM de 40.000) 0,45 M y 160°C, en el que el precursor metálico se añade en un lapso de 10 min. La reacción se completa en 15 min, teniendo los nanohilos resultantes un diámetro de ~110 nm y una longitud de ~12 micrómetros. Por tanto, la adición de iones metálicos a lo largo del tiempo aumentó la relación de aspecto de los nanohilos desde ~20 hasta ~110 al aumentar el tiempo de reacción a sólo 1,5 veces el tiempo de la reacción de prueba (1). La comparación entre las 4 muestras se muestra en la figura 1.

25 La transformación en estado sólido de iones metálicos a nanohilos metálicos incluye, en primer lugar, el rápido procedimiento de nucleación homogénea de nanopartículas macladas resultante de la reducción del ion metálico a átomos metálicos que sobresaturan el medio de reacción. El crecimiento de las nanovarillas/hilos se produce por reducción heterogénea en la superficie de estas partículas macladas. Dado que las nanopartículas de plata muestran absorbancia bajo espectroscopia UV-Vis, puede monitorizarse la creación de nanopartículas y su pérdida por transformación en nanovarillas. Para este fin, se recogen muestras de la mezcla de reacción a lo largo del tiempo. Dado que los nanohilos tienen una masa mucho mayor que las nanopartículas, se separaron de las nanopartículas mediante centrifugación. El gráfico correspondiente (figura 2a) muestra un aumento inicial de la concentración de nanopartículas debido a la rápida nucleación. A medida que la reacción avanza más allá de los 30 min, las nanopartículas se convierten en nanohilos, lo que da como resultado un descenso de la concentración total de AgNP. El correspondiente aumento del peso de los nanohilos de plata puede observarse midiendo el peso de la centrifuga (figura 2b).

40 La figura 3 muestra que la nucleación en los CSTR en serie es equivalente, si no ligeramente más rápida, en comparación con la nucleación en lotes cuando se usan 5 CSTR en serie. Cuando se usa un reactor parecido a 10 CSTR pequeños en serie, la nucleación se ralentiza, lo que implica el papel del mezclado óptimo en la reacción. Con el fin de crear nanohilos de plata de alta relación de aspecto, es necesario ralentizar esta nucleación y favorecer el crecimiento. Esto puede lograrse de dos maneras.

45 (A) La nucleación y el crecimiento representan un esquema paralelo en serie, siendo la primera la reacción más rápida. Por tanto, una menor concentración de iones metálicos y/o una menor temperatura suprimen la nucleación y favorecen el crecimiento. En el caso del ejemplo (2), la nucleación se suprime al disminuir la temperatura o la concentración de la reacción. Sin embargo, los rendimientos disminuyeron en más de 10 veces.

50 (B) La adición deliberadamente lenta del precursor metálico a lo largo del tiempo/bolsas de fluido de recirculación a lo largo del reactor crea una concentración de iones metálicos moderada en la parte inicial del reactor como efecto del mezclado axial que suprime la nucleación y aumenta el tiempo de reacción. Los iones metálicos restantes reaccionan durante las últimas etapas de la reacción induciendo el crecimiento y manteniendo el rendimiento. En la realización preferida (ejemplo 4), el precursor metálico se mezcla a lo largo del tiempo, lo que da como resultado un crecimiento preferido con poca disminución del rendimiento.

60 Por tanto, en otra realización de esta invención, la disolución (B) puede aplicarse a sistemas de flujo continuo que tienen una dosificación de múltiples puntos y también mediante la recirculación de bolsas de fluidos. El grado de retromezclado o recirculación puede variarse variando el número de tanques. Por consiguiente, se sintetizan nanohilos de plata (ejemplo 5) en 2 CSTR en serie a una concentración total de plata de 0,3 M, NaCl ~1 mM, PVP (PM de 40.000) 0,45 M y 160°C, generando un diámetro de nanohilos de ~120 nm y una longitud superior a 15 micrómetros.

65 La nucleación de partículas prismáticas pentagonales macladas que crecen hasta convertirse en nanovarillas/hilos pentagonales monocristalinos se confirma mediante difracción de electrones de ángulo pequeño o SAED (figura 4).

El protocolo divulgado tiene en cuenta las diversas complicaciones a través de una modelización cinética detallada y

fija los valores de temperatura, espacio de cabeza del reactor, velocidad de agitación y tiempo de residencia con el fin de lograr una síntesis reproducible de nanoformas metálicas con una conversión completa y/o capacidad de recirculación de los reactivos, junto con un método para separar estas nanoformas.

- 5 Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración, por lo que no deben interpretarse como una limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1: aumento de la longitud de los nanohilos en el reactor discontinuo (ejemplo comparativo):

- 10 Se llenó un matraz de fondo redondo de 100 ml con 36 ml de disolución en etilenglicol que contenía una concentración de iones cloruro de ~1 mM. Se añadieron 2 g de polivinilpirrolidona (PM de 40.000) y se agitó la mezcla de reacción y se calentó hasta 160°C usando un baño de aceite y un agitador magnético. Se ajustó la rotación del agitador a 500 rpm y se mantuvo la temperatura constante a 160°C. Se preparó una disolución de 4 g de nitrato de plata en 8 ml de etilenglicol y se añadió al reactor durante 10 min y se dejaron reaccionar los reactantes durante 5 min más. En este momento, se observaron vetas plateadas-blancas en la mezcla de reacción que significaban la presencia de nanohilos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se mezcló con 120 ml de acetona provocando la precipitación inmediata de los nanohilos. Se lavaron los nanohilos con metanol tres veces y se resuspendieron en agua. Se analizaron los nanohilos mediante SEM y se observó que tenían un diámetro de 110 nm y una longitud de ~12 micrómetros. El análisis por AAS del sobrenadante confirmó que se obtuvo una conversión completa de los iones de plata. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando una disolución del estabilizador (PVP) en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 2: efecto de la temperatura y la concentración (ejemplo comparativo):

- 25 Se llenó un matraz de fondo redondo de 100 ml con 36 ml de disolución en etilenglicol que contenía una concentración de iones cloruro de ~1 mM. Se añadieron 0,5 g de polivinilpirrolidona (PM de 360.000) y se agitó la mezcla de reacción y se calentó hasta 140°C usando un baño de aceite y un agitador magnético. Se ajustó la rotación del agitador a 500 rpm y se mantuvo la temperatura a 140°C. Se preparó una disolución de 0,32 g de nitrato de plata en 8 ml de etilenglicol y se añadió al reactor durante 10 min. Se dejaron reaccionar los reactantes durante 50 min más. En este momento se observaron vetas plateadas-blancas en la mezcla de reacción que significaban la presencia de nanohilos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se mezcló con 120 ml de acetona provocando la precipitación inmediata de los nanohilos. Se lavaron los nanohilos con metanol tres veces y se resuspendieron en una dispersión acuosa. Se analizaron los nanohilos mediante SEM y se observó que tenían un diámetro de 60 nm y una longitud de ~10 micrómetros. El análisis por AAS del sobrenadante confirmó que se obtuvo una conversión completa de los iones de plata. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando una disolución del estabilizador (PVP) en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 3: efecto del mezclado (ejemplo comparativo)

- 40 Se llenó un matraz de fondo redondo de 100 ml con 18 ml de disolución en etilenglicol que contenía una concentración de iones cloruro de ~1 mM. Se añadió 1 g de polivinilpirrolidona (PM de 360.000) y se agitó la mezcla de reacción y se calentó hasta 140°C usando un baño de aceite y un agitador magnético. Se ajustó la rotación del agitador a 1000 rpm y se mantuvo la temperatura constante a 140°C. Se preparó una disolución de 0,16 g de nitrato de plata en 8 ml de etilenglicol y se añadió al reactor en un periodo de 5 segundos y se dejó reaccionar durante una hora. En ese momento se observaron vetas plateadas-blancas en la mezcla de reacción que significaban la presencia de nanohilos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se mezcló con 100 ml de acetona provocando la precipitación inmediata de los nanohilos. Se lavaron los nanohilos con metanol tres veces y se resuspendieron en agua. Se analizaron los nanohilos mediante SEM y se observó que tenían un diámetro de ~45 nm y una longitud de ~20 micrómetros. La conversión de los iones de plata fue del ~70%. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando los iones de plata y el estabilizador en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 4: efecto del ion cloruro (ejemplo comparativo)

- 55 Se llenó un matraz de fondo redondo de 100 ml con 36 ml de disolución en etilenglicol que contenía una concentración de iones cloruro de ~0,2 mM. Se añadieron 0,5 g de polivinilpirrolidona (PM de 360.000) y se agitó la mezcla de reacción y se calentó hasta 140°C usando un baño de aceite y un agitador magnético. Se ajustó la rotación del agitador a 500 rpm y se mantuvo la temperatura constante a 140°C. Se preparó una disolución de 0,32 g de nitrato de plata en 8 ml de etilenglicol y se añadió al reactor durante 5 s y se dejó reaccionar durante 1 hora. En ese momento se observaron vetas plateadas-blancas en la mezcla de reacción que significaban la presencia de nanohilos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se mezcló con 120 ml de acetona provocando la precipitación inmediata de los nanohilos. Se lavaron los nanohilos con metanol tres veces y se resuspendieron en agua. Se analizaron los nanohilos mediante SEM y se observó que tenían un diámetro de 60 nm y una longitud de ~2 micrómetros. El análisis por AAS del sobrenadante confirmó que se obtuvo una conversión completa de los iones de plata. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando una disolución del estabilizador (PVP) en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 5: síntesis en CSTR en serie

Se conectaron en serie 2 CSTR con camisa con deflectores de 50 ml de volumen cada uno, con flujo a contracorriente dentro de las camisas de calentamiento. Los CSTR se mantuvieron a 160°C y se agitaron con agitadores de cabeza a 500 rpm. Se precalentó una disolución de polivinilpirrolidona o PVP (PM de 40.000) 0,45 M en etilenglicol con una concentración de iones cloruro de 1 mM hasta 140°C y se bombeó al primer CSTR a 6 ml/min mediante una bomba peristáltica (Longer Pumps). También se bombeó una disolución de nitrato de plata 3 M en etilenglicol al primer CSTR a 1,67 ml/min usando una bomba de jeringa. Se desbordó el contenido del segundo CSTR en un recipiente de recogida donde se enfrió. El tiempo de residencia total fue de 15 min. Los reactivos del primer CSTR se recircularon y se mantuvieron dentro del CSTR durante largos periodos de tiempo antes de dosificarse hacia el siguiente CSTR, provocando de ese modo que los nanohilos de plata formados siguieran reaccionando con la alimentación nueva y continuaran creciendo hasta convertirse en hilos cada vez más largos. Se completó la reacción dentro del segundo CSTR. Se añadió la suspensión recogida a acetona en una razón 3:1 (acetona:suspensión v/v) para precipitar los nanohilos. Posteriormente se lavaron los nanohilos con metanol tres veces. El análisis por SEM mostró que los nanohilos tenían un diámetro de ~150 nm y una longitud de ~20 micrómetros, que era mejor que la relación de aspecto obtenida a temperaturas y concentraciones más bajas. El análisis por espectroscopia de absorción atómica (AAS) del sobrenadante confirmó que se obtuvo una conversión completa de los iones de plata. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando una disolución del estabilizador (PVP) en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 6: síntesis en reactor tubular de flujo continuo

Se prepararon dos disoluciones. La primera disolución contenía una disolución de polivinilpirrolidona (PM de 40.000) 0,45 M en etilenglicol con una concentración de iones cloruro de 1 mM mantenida a 140°C. La segunda disolución contenía una disolución de nitrato de plata 3 M a temperatura ambiente. Ambas disoluciones se bombeaban de manera continua mientras se mantenía el aislamiento y se ponían en contacto en una unión en T que conducía a una bobina de vidrio con camisa. La bobina de vidrio con camisa tiene un diámetro interior de 3 mm, un diámetro de bobina de 5 cm y un volumen de 50 ml, y se llenó previamente con un aceite de soja líquido y viscoso mientras se mantenía a 160°C. Se inyectaron aceite de soja y mezcla de etilenglicol en una razón en volumen 1:1 en la bobina de vidrio mientras se mantenía un tiempo de residencia de 15 min. Se decantó la suspensión recogida y se separó la fase inferior (fase de glicol) por gravedad en condiciones ambientales en pocos minutos. Se añadió la fase inferior a acetona en una razón 3:1 (acetona:suspensión v/v) para precipitar los nanohilos. Posteriormente se lavaron los nanohilos con metanol tres veces. El análisis por SEM mostró que los nanohilos tenían un diámetro de ~150 nm y una longitud de ~12 micrómetros. El análisis por AAS del sobrenadante confirmó que se obtuvo una conversión completa de los iones de plata. Se destiló la acetona del sobrenadante dejando una disolución del estabilizador (PVP) en etilenglicol. Esta disolución pudo recircularse y reutilizarse para sintetizar nanohilos.

Ejemplo 7: se usó una serie de 7 CSTR con camisa con deflectores y se alcanzó una temperatura de reacción de 140°C mediante la circulación externa del fluido térmico. Los primeros 4 CSTR tenían un volumen de 60 ml, seguidos de 2 CSTR de 150 ml y el último CSTR de 450 ml. Se mezcló polivinilpirrolidona (peso molecular de PVP de 360.000) 0,065 M en etilenglicol con una disolución en etilenglicol que contenía iones cloruro 0,23 mM en una razón volumétrica de 8,8:1 para preparar la disolución A. Luego se precalentó la disolución A hasta 120°C y se bombeó al primer CSTR a una velocidad de flujo de 5 ml/min con la ayuda de una bomba peristáltica. La disolución B era nitrato de plata (AgNO_3) 0,35 M en etilenglicol y se inyectó en el primer CSTR usando una bomba de jeringa a una velocidad de flujo de 0,612 ml/min. Se agitó la mezcla de reacción a 450-500 rpm en cada CSTR. El flujo de salida de cada CSTR se alimentó al siguiente CSTR con la ayuda de una bomba peristáltica. El tiempo de residencia total en los CSTR fue de 180 minutos y la conversión fue de ~76%, que se analizó en el espectrofotómetro de absorción atómica (AAS). El producto del último CSTR se enfrió hasta temperatura ambiente y los nanohilos de plata se precipitaron añadiendo un volumen de 5-6 veces de antidisolvente de acetona. Los nanohilos precipitados se lavaron 2-3 veces con etanol para retirar el exceso de PVP y finalmente se dispersaron en agua. Las imágenes de SEM de los AgNW mostraron que los nanohilos tenían un diámetro de 190 ± 50 nm y una longitud de 27 ± 13 μm .

Ejemplo 8: usando el montaje experimental del ejemplo 7, se cambió la concentración de iones cloruro a 0,31 mM. El resto de los parámetros se mantuvieron como en el ejemplo 7. La conversión resultó ser de ~78%, que se analizó en el espectrofotómetro de absorción atómica (AAS), y los nanohilos tenían un diámetro de 150 ± 40 nm y una longitud de $38 \pm 15,5$ μm .

Ejemplo 9: usando el montaje experimental del ejemplo 7, se cambió la concentración de iones cloruro a 0,35 mM. El resto de los parámetros se mantuvieron como en el ejemplo 7. La conversión resultó ser de ~73%, que se analizó en el espectrofotómetro de absorción atómica (AAS), y los nanohilos tenían un diámetro de 350 ± 150 nm y una longitud de 50 ± 25 μm .

Ejemplo 10: en este experimento, el volumen de los CSTR usados para el crecimiento se redujo hasta 450 ml, mientras que en los casos anteriores era de 750 ml. Se mezcló polivinilpirrolidona (peso molecular de PVP de 360.000) 0,065 M en etilenglicol con una disolución en etilenglicol que contenía iones cloruro 0,23 mM en una razón volumétrica de 8,8:1 para preparar la disolución A. Luego se precalentó la disolución A hasta 120°C y se bombeó al primer CSTR a

una velocidad de flujo de 3,6 ml/min con la ayuda de una bomba peristáltica. La disolución B era nitrato de plata (AgNO_3) 0,35 M en etilenglicol y se inyectó en el primer CSTR usando una bomba de jeringa a una velocidad de flujo de 0,44 ml/min. Con un tiempo de residencia de 180 minutos, la conversión de nitrato de plata fue de ~81% y los nanohilos tenían un diámetro de 75 ± 20 nm y una longitud de $35 \pm 5,5 \mu\text{m}$.

Ejemplo 11: el montaje experimental se mantuvo igual que en el ejemplo 10. La concentración de AgNO_3 se redujo hasta 0,32 M mientras que el resto de las condiciones experimentales se mantuvieron igual que en el ejemplo 10. Para un tiempo de residencia total de 180 min, la conversión fue de ~87% y el diámetro de los nanohilos se redujo hasta 60 ± 5 nm y la longitud hasta $60 \pm 25 \mu\text{m}$. También se formaron nanovarillas gruesas de un diámetro de $\sim 200 \pm 50$ nm.

Ventajas de la invención

1. La presente invención proporciona un protocolo de síntesis que tiene en cuenta las diversas complicaciones a través de una modelización cinética detallada y fija los valores de temperatura, espacio de cabeza del reactor, velocidad de agitación y tiempo de residencia con el fin de lograr una síntesis reproducible de nanohilos con conversión completa y/o capacidad de recirculación de los reactivos junto con un método para separar estos nanohilos.

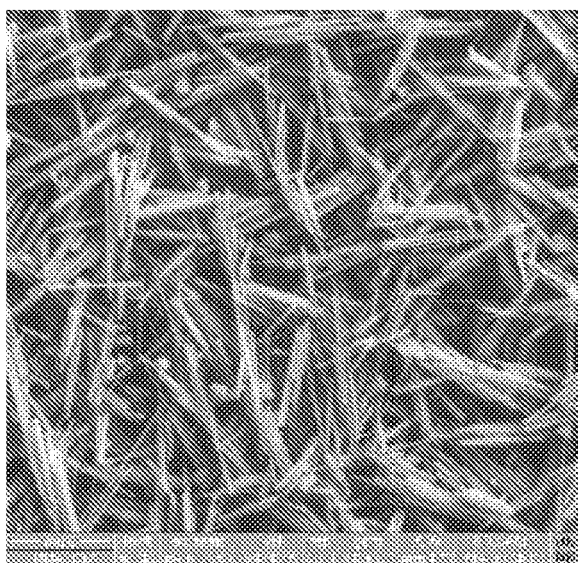
2. Conversión completa del metal en nanohilos

3. Capacidad de recirculación completa de los reactantes y disolventes

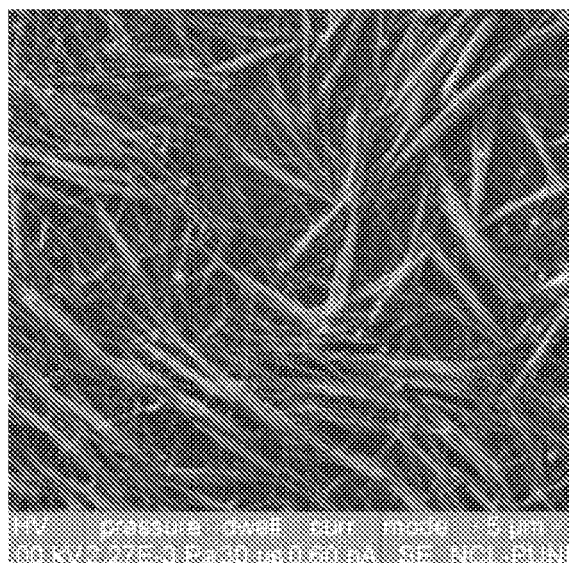
4. Ajustable para el diámetro y la relación de aspecto deseados

REIVINDICACIONES

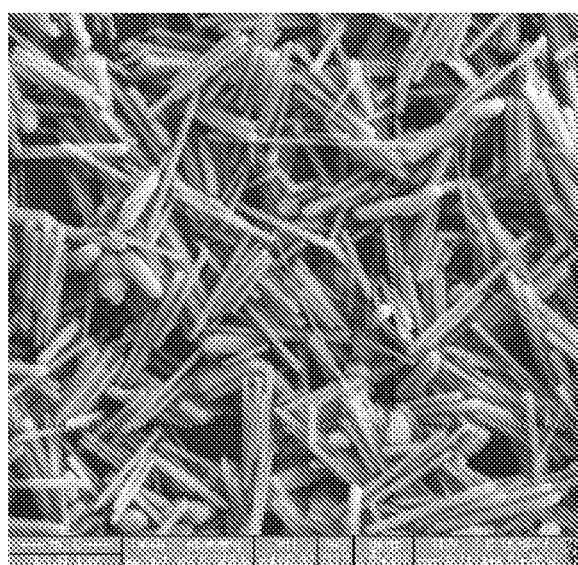
1. Procedimiento de flujo continuo para la síntesis de nanohilos metálicos usando reactores de tanque con agitación continua (CSTR), que comprende:
 - a. disolver una sal metálica en etilenglicol para obtener la disolución A y disolver un haluro alcalino o una sal de cloruro, bromuro o yoduro de cobre o de hierro en etilenglicol para obtener la disolución B en diferentes tanques de preparación de reactivos;
 - b. introducir las disoluciones A y B en el primer reactor de tanque con agitación continua (CSTR) en serie y agitar a 200-1000 rpm a una temperatura en el intervalo de 110-180°C para obtener núcleos metálicos;
 - c. alimentar el flujo de salida del primer CSTR de la etapa (b) al siguiente CSTR en serie;
 - d. añadir opcionalmente un agente estabilizante a los CSTR en serie, o bien enteramente en el primer CSTR o bien distribuirlo entre diversos CSTR en serie en proporciones iguales o diferentes y agitar la mezcla de reacción a 200-1000 rpm a una temperatura en el intervalo de 110-180°C durante un periodo que oscila desde 10 minutos hasta 12 horas en cada CSTR; y
 - e. añadir antidisolvente al último CSTR en la serie para obtener los nanohilos metálicos de manera continua, en el que dicho metal es plata.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha sal metálica es nitrato de plata.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho haluro alcalino se selecciona del grupo que consiste en sales de cloruro, bromuro y yoduro de sodio y de potasio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente se separa de manera continua del antidisolvente y se alimenta de nuevo al tanque de preparación de reactivos antes del primer CSTR y el antidisolvente recuperado se alimenta de nuevo a la entrada del último CSTR.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente estabilizante es polivinilpirrolidona de pesos moleculares variables en el intervalo de 40.000 a 1.300.000.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el número de CSTR en serie está en el intervalo de desde 2 hasta 7.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el espacio de cabeza de todos los CSTR en serie se mantiene idéntico o se varía individualmente entre el 10% y el 99%, preferiblemente entre el 10% y el 90% del volumen del reactor para controlar el crecimiento.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho antidisolvente se selecciona de cloroformo, acetona o una mezcla de los mismos.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diámetro del nanohilo metálico está en el intervalo de 100 a 200 nm.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la longitud del nanohilo metálico está en el intervalo de 4 a 20 μm .
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los espacios de cabeza de todos los CSTR están conectados.



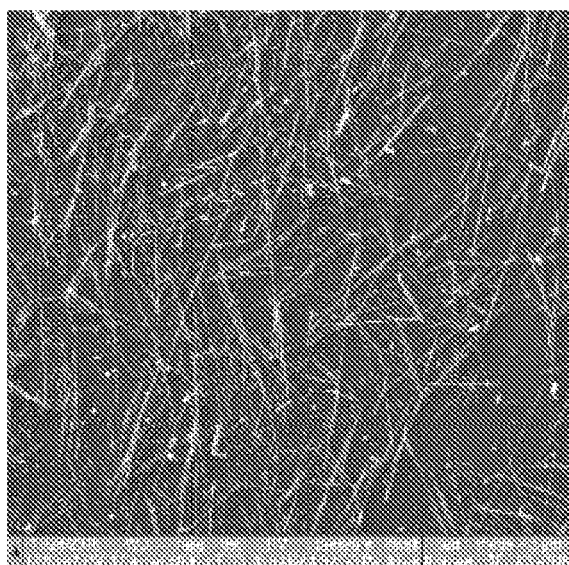
1



2



3



4

Fig. 1

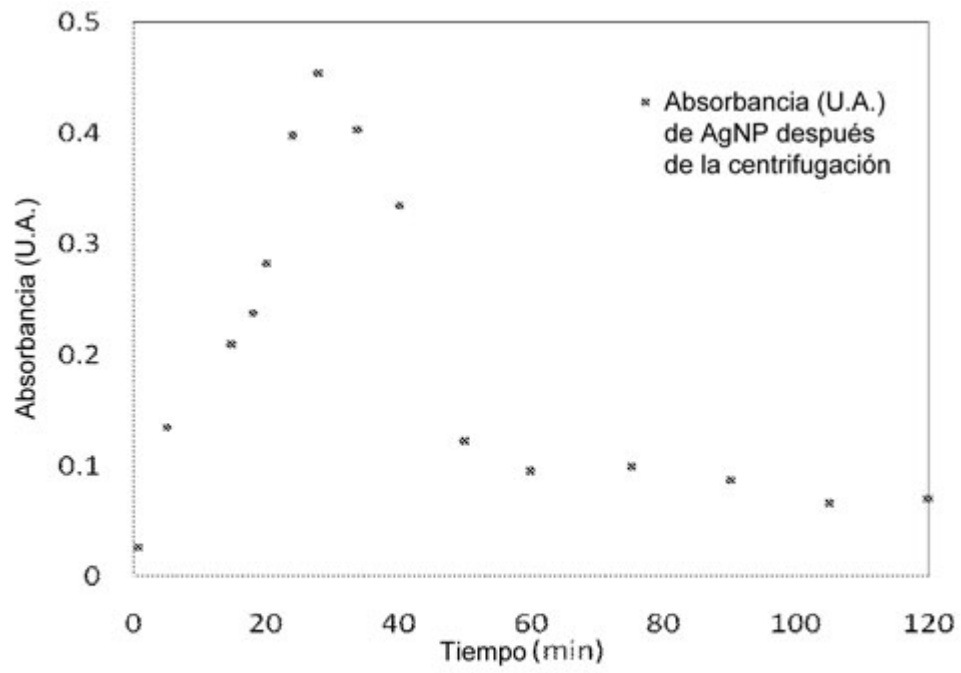


Fig. 2 (a)

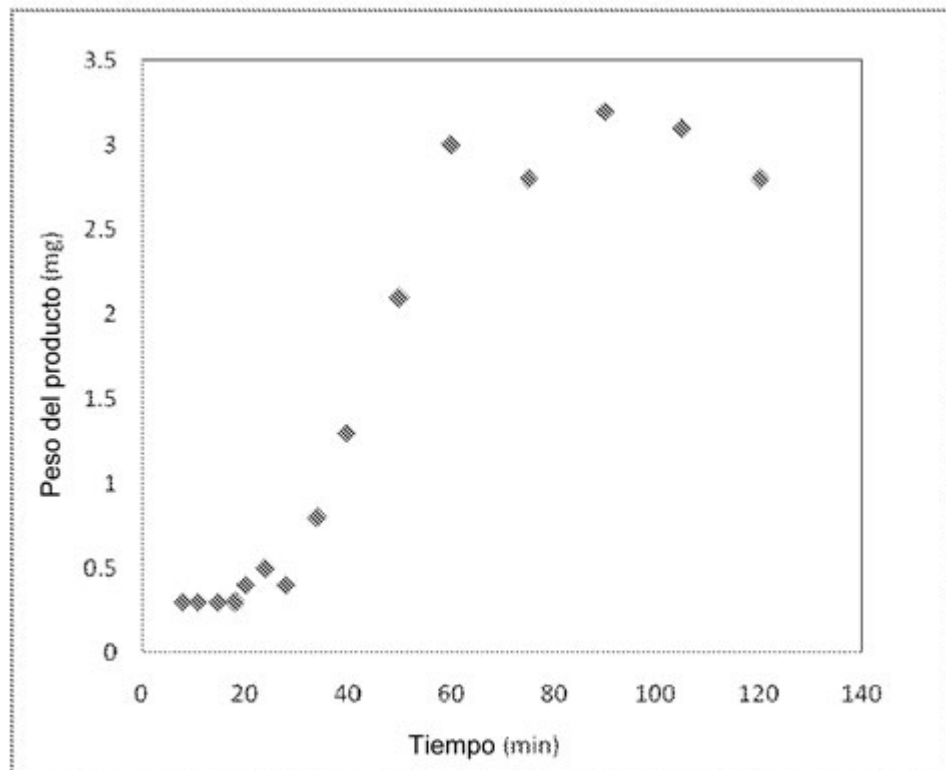


Fig. 2 (b)

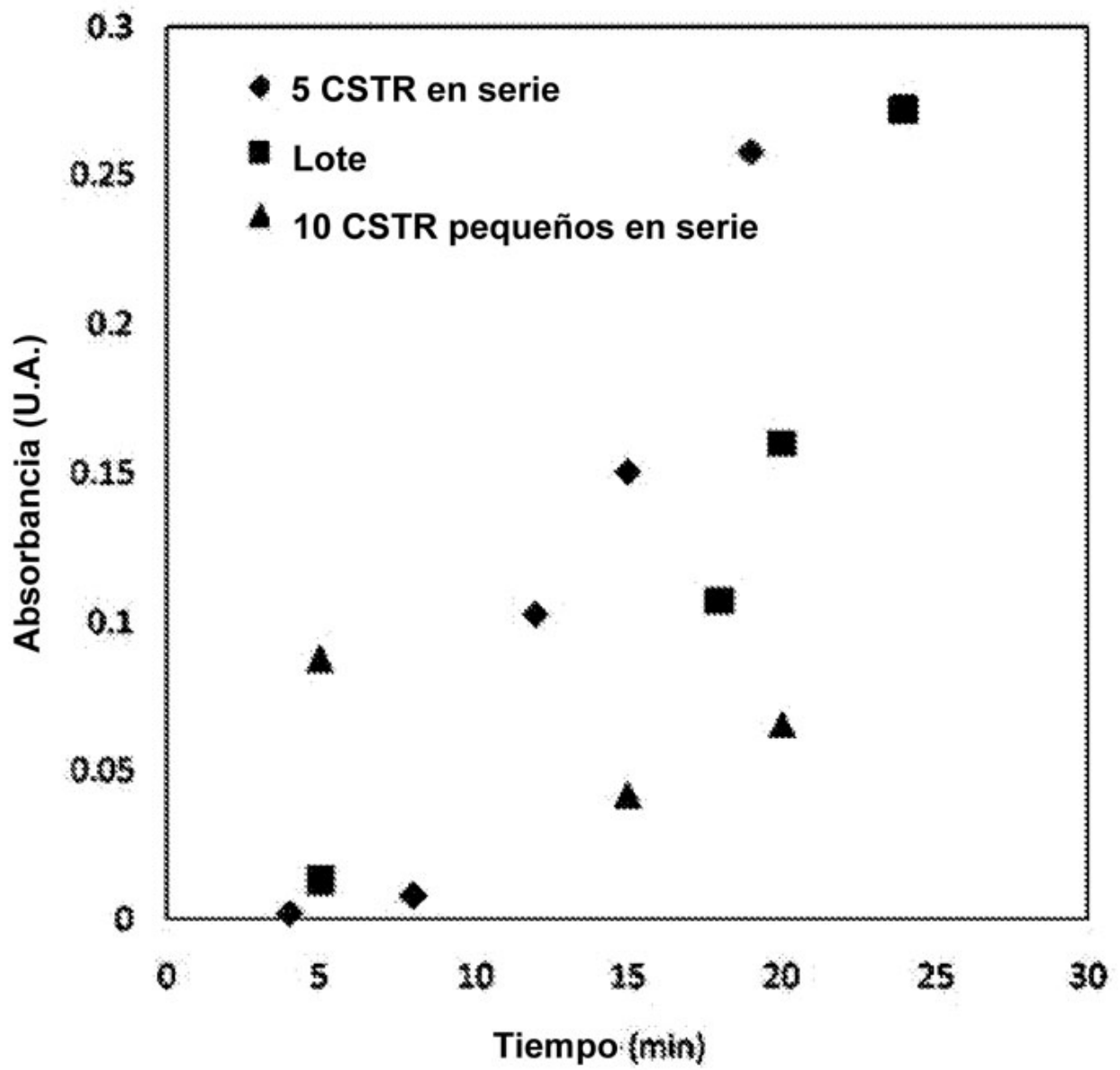
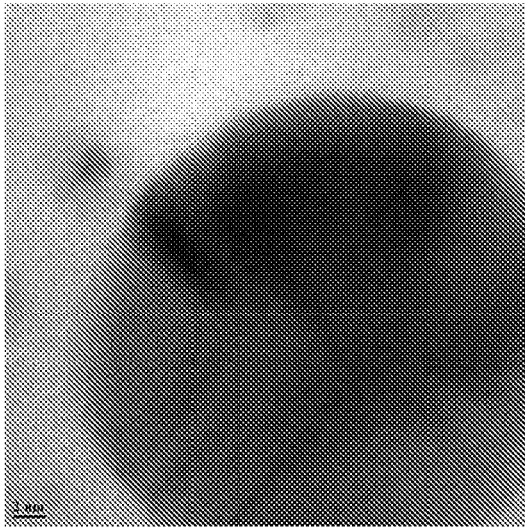
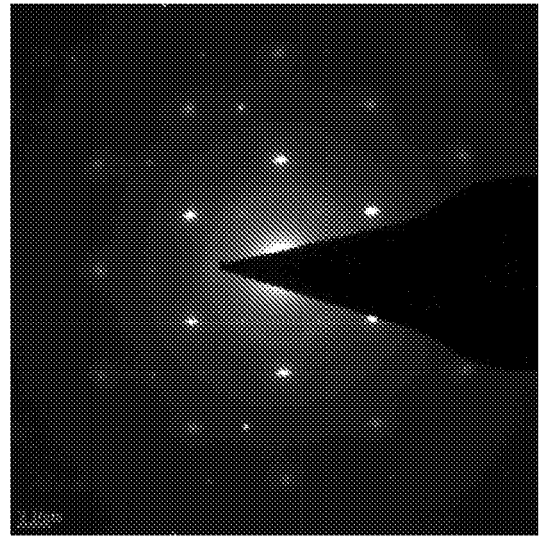


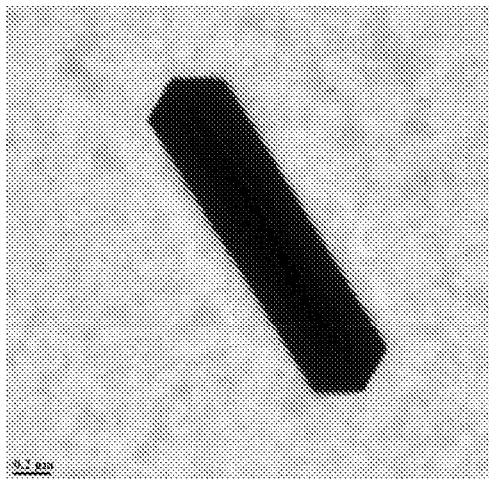
Fig. 3



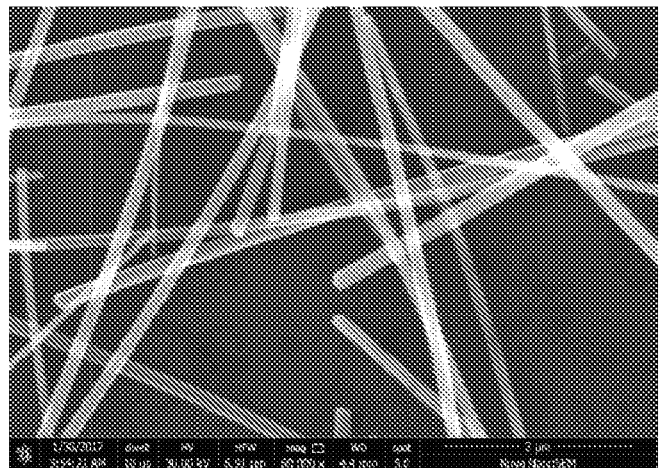
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4