



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 623**

51 Int. Cl.:

C01B 13/36 (2006.01)

C01F 1/00 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

C01G 51/04 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01983334 .2**

96 Fecha de presentación : **21.11.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1355853**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Producción de partículas de grano fino.**

30 Prioridad: **21.11.2000 US 721490**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2009

73 Titular/es: **Very Small Particle Company Limited**
31 Westgate Street
Wacol, QLD 4076, AU

72 Inventor/es: **Talbot, Peter, Cade;**
Alarco, Jose, Antonio y
Edwards, Geoffrey, Alan

74 Agente: **Izquierdo Faces, José**

ES 2 326 623 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 de partículas de grano fino.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a métodos para producir material de partículas en granos muy finos. En particular, la presente invención hace referencia a un método para producir materiales óxidos de material en partículas en granos muy finos.

10 **Contexto de la invención**

Los óxidos de metal se emplean en una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, los óxidos de metal pueden emplearse en:

- 15 • Pilas de combustible de óxido sólido (en el cátodo, ánodo, electrolito e interconectores);
- Materiales catalíticos (tubos de escape en automóviles, control de emisión, síntesis química, refinería de aceite y gestión de desperdicios);
- 20 • Materiales magnéticos;
- Cerámica superconductora;
- 25 • Materiales optoelectrónicos;
- Sensores (por ejemplo, sensores de gas, control de combustible para motores),
- Cerámica estructural (por ejemplo, juntas artificiales).

30 Los óxidos de metal convencionales normalmente tienen tamaños de granos que se encuentran en el rango del micrómetro y a menudo se suministran en forma de partículas que tienen tamaños de partícula superiores a los del rango del micrómetro. Se cree que los óxidos de metal que están formados por granos del tamaño nanómetro tendrán importantes ventajas en comparación con los óxidos de metal. Estas ventajas incluyen temperaturas más bajas de aglomeración, áreas de superficie potencialmente muy elevadas, y en ocasiones propiedades físicas mejoradas o inusuales. Sin embargo, la habilidad para producir materiales de metal óxido útiles con granos del tamaño nanómetro ha demostrado ser un reto principal para la ciencia que trata los materiales. Se ha demostrado que es difícil hacer óxidos de metal a escala tan pequeña, en particular óxidos de metal con múltiples componentes, con:

- 40 (a) la correcta composición química;
- (b) una distribución uniforme de diferentes especies atómicas;
- (c) la correcta estructura de cristal; y
- 45 (d) un bajo coste.

Muchos óxidos de metal importantes todavía no se han producido con granos pequeños, especialmente los óxidos de metal multi-componentes. Esto se debe a que como el número de diferentes elementos en un óxido aumenta, resulta más difícil dispersar de modo uniforme los diferentes elementos en las escalas ultra finas requeridas para los granos con tamaño nanómetro. Una búsqueda bibliográfica llevada a cabo por los inventores presentes ha demostrado que los tamaños de granos muy pequeños (menos de 20 nm) solamente se han logrado para un número limitado de óxidos de metal. Los procesos documentados empleados para conseguir tamaños finos de granos son muy caros, tienen bajas producciones y son difíciles de llevar a gran escala. Muchos de los materiales de grano fino que se han producido no muestran áreas de superficie particularmente elevadas lo que indica un poco adecuado embalaje de granos.

En este punto, habrá que darse cuenta que las partículas de material son normalmente aglomeraciones de un número de granos. Se piensa que cada grano es una región de cristalinidad distinguida unida a otros granos. Los granos pueden tener límites de granos que se encuentran adyacentes a otros límites de granos. De modo alternativo, algunos granos pueden estar rodeados y aglomerarse con otros granos por regiones que tienen una composición diferente (por ejemplo, un metal, aleación o material amorfo) a la de los granos.

Los métodos descritos en la técnica anterior para sintetizar materiales nanos incluyen síntesis con fase de gas, molino con bolas, co-precipitación, sol-gel, y métodos de micro-emulsiones. Los métodos normalmente se aplican a diferentes grupos de materiales, como metales, aleaciones, intermetálicos, óxidos y no-óxidos. A continuación se presenta una breve descripción de cada método:

Síntesis con Fase de Gas

Existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas en la fase de gas. Estos incluyen el Proceso de Condensación con Gas, Condensación con Vapor Químico, Proceso de Plasma con Microondas, y Síntesis con Llama de Combustión (H. Hahn, "Gas Síntesis of Nanocrystalline Materials", Nano Structured Materials, Vol. 9, pp 3-12, 1997). En este método los materiales iniciales (precursores adecuados para un metal, aleación o un material inorgánico) se vaporizan empleando fuentes de energía como un crisol refractario calentado por el efecto Joule, dispositivos de evaporación con rayos de electrones, fuentes de explosión, reactores con paredes calientes, etc. Los grupos de tamaño nano se condensan a continuación a partir del vapor cerca de la fuente a través de nucleación homogénea. Posteriormente, se recogen los grupos usando un filtro mecánico o un dedo frío. Estos métodos producen pequeñas cantidades de material no aglomerado, con unas pocas decenas de gramo/hora lo que indicó un logro significativo en el índice de producción.

15 *Molino con Bolas*

El desgaste mecánico o el molino con bolas es otro método que puede emplearse para producir materiales nanocristalinos (C.C. Koch, "Shyntesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities", Nano Structured Materials, Vol. 9, pp 13-22, 1997). A diferencia de los métodos anteriormente mencionados, el desgaste mecánico produce los nanomateriales no por construcción de grupos sino por descomposición estructural de materiales con granos más grandes como resultado de una severa deformación plástica. La calidad del producto final es una función de la energía del molino, tiempo y temperatura. Para conseguir tamaños de granos de unos pocos nanómetros en diámetro se requieren tiempos de proceso relativamente largos (varias horas para pequeños lotes). Otra ventaja principal del método es que el material molido tiene más tendencia a contaminarse del medio de laminado.

25

Co-Precipitación

En algunos casos especiales es posible producir materiales nano-cristalinos por precipitación o co-precipitación si las condiciones de la reacción y las condiciones del post-tratamiento se controlan con cuidado (L. V. Interrante y M. J. Hampden-Smith), Chemistry of Advanced Materials - An Overview, Wiley, VCH (1998)). Las reacciones con precipitación se encuentran entre los tipos más comunes y eficientes de reacciones químicas empleadas para producir materiales orgánicos a escala industrial. En una reacción con precipitación, normalmente, se mezclan dos soluciones homogéneas y a continuación se forma una sustancia insoluble (un sólido). De manera convencional, se inyecta una solución a un tanque de la segunda solución con el fin de provocar precipitación, aunque también es posible la inyección simultánea de las dos soluciones. El sólido que se forma (llamado el precipitado) puede recuperarse por medio tales como la filtración.

Posteriormente, el material precursor tiene que calcinarse con el fin de obtener el material pureo en la fase final. Esto requiere, en particular, evitar el fenómeno que induce la segregación de especies durante el proceso, como por ejemplo la fusión parcial. La formación de intermediarios estables también debe evitarse ya que la transformación al material puro de la fase final podría ser casi imposible en ese caso. Los resultados habituales para áreas superficiales para óxidos sencillos pueden ser de varias decenas de m^2/m . Sin embargo, para un compuesto multi-cación, los valores inferiores a $10 m^2/g$ suelen ser más comunes.

45

Síntesis sol-gel

La síntesis sol-gel es también un método basado en la precipitación. Las partículas o geles se forman por "reacciones hidrólisis-condensación", que implican una primera hidrólisis de un precursor, seguida de una polimerización de estos precursores hidrolizados en partículas o redes tridimensionales. Controlando las reacciones hidrólisis-condensación, las partículas con distribuciones muy uniformes de tamaño pueden precipitarse. Los inconvenientes de los métodos sol-gel son que los precursores pueden ser caros, se requiere un control cuidadoso de las reacciones hidrólisis-condensación, y las reacciones son lentas.

55

Métodos de Microemulsión

Los métodos de microemulsión crean partículas de tamaño nanómetro limitando reacciones inorgánicas a dominios acuosos de tamaño nanómetro, que existen en el interior de un aceite. Estos dominios, llamados microemulsiones agua-en-aceite o inversas, pueden crearse usando ciertas combinaciones surfactante/agua/aceite.

Las partículas de tamaño nanómetro pueden hacerse preparando dos microemulsiones inversas diferentes (por ejemplo (a) y (b)). Cada microemulsión tiene un reactante específico disuelto en los dominios acuosos. Las microemulsiones inversas se mezclan, y cuando los dominios acuosos en (a) chocan con los de (b), tiene lugar una reacción que forma una partícula. Algunas técnicas de microemulsión se revisan en "Nanoparticle and Polymer Synthesis in Microemulsión", J. Eastoe y B. Warne, Current Opinión in Colloid And Interface Science, Vol. 1, (1996), p 800-805, y "Nanoscale Magnetic Particles: Shyntesis and Dynamics", *ibid*, Vol. 1, (1996) p 806-819.

Un principal problema con esta técnica es que la producción (peso producto/peso solución) es pequeña. La mayor parte de los sistemas de microemulsión contienen menos de ~20% volumen de dominios acuosos, lo que reduce la producción de las reacciones en fase acuosa por un factor de ~5. Muchas de las reacciones en fase acuosa ya tienen por sí mismas bajas producciones, por lo que una reducción adicional significativa en la producción no es nada deseable. El método también requiere la retirada de partículas del aceite. Esto puede resultar muy difícil para partículas de tamaño nano rodeadas por surfactante, ya que estas partículas pueden quedar suspendidas en la solución, y es muy difícil filtrarlas debido a su pequeño tamaño. Una vez que se separan las partículas, aún se necesita retirar el aceite residual y el surfactante. Otra sería ventaja es que los tiempos de reacción pueden ser bastante largos. Estos aspectos unidos aumentarían en gran medida el tamaño, la complejidad y el coste de cualquier facilidad de producción comercial.

Uso de Surfactantes

Recientemente, se ha realizado una considerable investigación y desarrollo sobre la producción de óxidos de metal con elevada área superficial usando “plantillas de surfactantes”. Los surfactantes son moléculas orgánicas (con base de carbono). Las moléculas tienen una sección hidrofílica (es decir, tiene una afinidad con el agua) y una sección hidrofóbica (es decir, no tiene una afinidad con el agua).

Los surfactantes pueden formar una variedad de estructuras en soluciones acuosas (y en otras) dependiendo del tipo de surfactante, la concentración de surfactante, la temperatura, especies iónicas, etc. La disposición más sencilla es la de moléculas surfactantes individuales dispersas en una solución. Esto normalmente se da para concentraciones muy bajas de surfactantes. Para concentraciones más altas de surfactantes, el surfactante puede fusionarse o unirse para formar “micelas”. Las micelas pueden ser esféricas o cilíndricas. El diámetro de la micela se controla principalmente por la longitud de la cadena surfactante y puede oscilar entre ~20 angstroms y 300~ angstroms.

Concentraciones incluso más elevadas de surfactante dan lugar a estructuras más ordenadas llamadas “cristales líquidos”. Los cristales líquidos consisten en micelas ordenadas (por ejemplo, micelas cúbicas, hexagonales) o selecciones ordenadas de surfactantes (por ejemplo, láminas pequeñas y delgadas, bicontinuas, cúbicas) en el interior de un disolvente, normalmente agua.

Un artículo publicado por CT Kresge, ME Leonowicz, WJ Roth, JC Vartuli y JS Beck, “Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism”, *Nature*, vol. 359 (1992) p 710-712, describió la producción de materiales inorgánicos con porosidad ordenada. En el proceso descrito en este artículo, una selección ordenada de moléculas surfactantes fue empleada para proporcionar una “plantilla” para la formación de material inorgánico. La premisa básica para este proceso fue el empleo de estructuras surfactantes como un marco y depositar material inorgánico en o alrededor de la estructura surfactantes. A continuación, el surfactante se retira (comúnmente por quema o disolución) para dejar una red porosa que imita la superficie surfactante original. El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1. Debido a que el diámetro de las micelas puede ser extremadamente pequeño, los tamaños de los poros que pueden crearse usando el método también son extremadamente pequeños, y esto conduce a áreas superficiales muy altas en el producto final.

Hay varios rasgos característicos de los materiales que se han producido usando el proceso con muestras de surfactante tal y como se ha descrito anteriormente:

(a) *Una estructura ordenada con poros*

Tal y como se muestra en la figura 1, los métodos con muestras de surfactante emplean estructuras ordenadas de surfactantes para copiar la deposición del material inorgánico. A continuación, el surfactante se retira sin destruir la estructura ordenada. Esto da como resultado una red ordenada con poros, que imita la estructura surfactante.

El tamaño de los poros, el espacio entre los poros, y el tipo de patrón de poro ordenado dependen del tipo de surfactante, la concentración del surfactante, temperatura y otras variables. Se han conseguido poros cuyos tamaños oscilan entre ~20 angstroms y 300~ angstroms. Los espacios entre los poros también se encuentran aproximadamente en este rango.

El orden periódico de esta escala puede detectarse usando difracción de rayos X (DRX). En un escáner DRX, la intensidad de la señal se marca contra el ángulo del rayo x incidente sobre la muestra. Las estructuras periódicas dan lugar a picos en los escáneres DRX. La longitud del espacio periódico está inversamente relacionada con el ángulo en el que se da el pico. Las disposiciones periódicas de átomos (cristales), en las que los espacios son muy pequeños, producen picos en los llamados “ángulos altos” (normalmente $< 5^\circ$). Las estructuras ordenadas con poros en materiales con plantilla surfactante tiene espacios mucho más grandes, y por lo tanto producen picos en ángulos bajos (normalmente mucho menos de 5°). Un instrumento especial de DRX, llamado un instrumento para dispersar pequeños rayos x (SAXD), se usa con frecuencia para examinar la estructura de los poros en materiales con plantilla surfactante. Un ejemplo de un escáner DRX del material con plantilla surfactante se muestra en la fig. 2.

(b) *Tamaño uniforme de poros*

Para un tipo determinado de surfactante, las micelas surfactantes tienen esencialmente el mismo tamaño. Por lo tanto, los tamaños de los poros son muy uniformes ya que los poros se crean en el espacio que fue ocupado por las micelas. Las distribuciones del tamaño de poroso pueden obtenerse usando instrumentos para absorción de gas nitrógeno. Un ejemplo de una distribución de tamaño de poro de un material con plantilla surfactante es la mostrada en la fig. 3. La distribución es extremadamente estrecha, y se centra aproximadamente en el diámetro de las micelas surfactantes. Dichas distribuciones son habituales de los materiales con plantilla surfactante.

(c) *Ausencia de cristalinidad atómica (es decir, ausencia de estructuras atómicas altamente ordenadas)*

Los materiales orgánicos más convencionales son cristalinos. Es decir, sus átomos se organizan en estructuras periódicas altamente ordenadas. El tipo, cantidad y orientación de cristales en materiales inorgánicos ejercen influencia crítica en muchas propiedades físicas importantes. Un principal inconveniente de la mayor parte de los materiales con plantilla surfactante es que normalmente el material inorgánico no es muy cristalino. De hecho, en la mayoría de los casos se considera amorfo.

Las dificultades para producir materiales muy cristalinos derivan de las restricciones impuestas por la propia naturaleza de las plantillas de surfactantes. Estas restricciones limitan en gran medida los tipos de reacciones que pueden emplearse para formar materiales inorgánicos. Obviamente, el material inorgánico debe formarse mientras la estructura surfactante se conserva. Debido a que la estructura surfactante normalmente existe en una solución con base acuosa, las reacciones inorgánicas deben tener base acuosa, y deben darse en temperaturas inferiores a los 100°C. Esta restricción es severa. Los materiales más convencionales de óxido de metal, en particular los óxidos complejos multi-componentes, requieren tratamientos de calor a temperaturas muy elevadas (más de 1200°C) con el fin de conseguir la estructura cristalina correcta y una dispersión uniforme de los elementos.

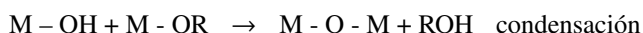
(d) *Largos tiempos de reacción*

Los métodos de plantillas surfactantes requieren largos periodos de reacción para formar la estructura inorgánica-surfactante. Tras este extendido y cuidadoso tratamiento de calor normalmente es necesario retirar el surfactante. Los tiempos largos de reacción añaden los gastos e inconveniencias de procesar a una escala práctica. Los largos tiempos de reacción pueden atribuirse de nuevo a los tipos de reacción inorgánicas que deben emplearse en plantillas de surfactantes.

Una variante del método de plantilla de surfactante descrita anteriormente puede describirse como la producción de estructuras con plantilla surfactante por medio de auto-montaje. A pesar de que muchos de los mecanismos detallados de este proceso no están claros, el principio básico es que las estructuras inorgánicas surfactantes se montan en un sustrato o núcleo y crecen desde allí. Una revisión general de este método se da en Aksay-IA; Trau-M; Manne-S; Honma-I; Yao-N; Zhou-L; Fenter-P; Eisenberg-PM; Grune-SM "Biomimetic Pathway for assembling inorganic thin films" Science vol. 273 (1996), p 892-898.

En el auto-montaje, la solución puede controlarse cuidadosamente de modo que la deposición inorgánica sólo se dé en la estructura que monta surfactante. Si la fase inorgánica se forma rápidamente, entonces los precipitados grandes inorgánicos que no contienen surfactante se formarán y saldrán de la solución. Claramente, esto daría como resultado una estructura no porosa.

Las reacciones inorgánicas que se han empleado principalmente en auto-montaje (y también en otros métodos con plantillas de surfactantes) son las reacciones llamadas "hidrólisis-condensación". Las reacciones hidrólisis-condensación incluyen un "precursor inorgánico", que inicialmente se disuelve en una solución. El primer paso en la reacción es la hidrólisis del precursor. A esto le sigue la polimerización del precursor hidrolizado (condensación) para formar una fase inorgánica. Las reacciones hidrólisis-condensación pueden presentarse generalmente como:



M = un ión metálico

R = un enlace orgánico, por ejemplo CH₃

M-OR = precursor inorgánico, normalmente un alcóxido

La naturaleza de la polimerización de estas reacciones da como resultado materiales similares al cristal que no contienen un alto grado de orden atómico. Tal y como se ha comentado anteriormente, ésta representa una limitación

ES 2 326 623 T3

principal para la mayor parte de los material con plantilla surfactante. Es posible aumentar el orden del material inorgánico mediante tratamiento con calor a elevadas temperaturas, pero casi todos los intentos para hacer esto han dado como resultado un colapso de la estructura en poros antes de la cristalización.

5 La mayor parte de las reacciones hidrólisis-condensación son demasiado rápidas en soluciones acuosas para ser útiles en plantillas de surfactantes. Las reacciones con base de sílice son una excepción, y pueden controlarse muy bien. Esto explica por qué, durante un largo periodo de tiempo, los materiales con plantilla surfactante producidos eran bien de sílice o con base de sílice.

10 Se han conseguido algunos éxitos con un número de otros materiales usando aditivos que ralentizan las reacciones de hidrólisis-condensación en soluciones acuosas. Algunos ejemplos son: "Synthesis of Hexagonal Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified sol-gel Method" Agnew. Chem. Int. Edition English, vol. 34 (1995), p2014-2017, D.M. Antonelli and J.Y. Ying, *ibid.*, vol. 35 (1996) p426, M. Froba, O. Muth and A. Reller, "Mesostructured TiO₂: Ligand-stabilised Synthesis and Characterisation", Solid State Ionics, vols. 101-103 (1997), p249-253. A relevant patent is US 5 958 367 (J.Y.Ying, D.M. Antonelli, T. Sun).

Un principal avance lo llevó a cabo Stucky *et al.*, ("Generalised Syntheses of Large-pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frame works", P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Nature, vol. 396 (1998), p152-155) que empleó soluciones con base de alcohol en lugar de soluciones acuosas para formar estructuras con plantillas surfactantes. Las reacciones hidrólisis-condensación se controlan de manera mucho más sencilla en soluciones de alcohol que en soluciones acuosas. Por lo tanto, Stucky *et al.* fueron capaces de producir estructuras con plantillas surfactantes con una variedad de óxidos de metal inorgánicos. Stucky *et al.* también afirmaron que sus materiales mostraron alguna cristalinidad en la fase orgánica. Sin embargo, la cantidad de cristalinidad era aún pequeña, y la fase inorgánica consistió en regiones cristalinas muy pequeñas rodeadas por material inorgánico amorfo.

25

Estructuras con plantilla surfactante por medio de Reacción In-situ en Cristales Líquido

En este método, una solución de agua y un precursor inorgánico se mezclan con una cantidad apropiada de surfactante, y esta mezcla se mantiene a una temperatura en la que el surfactante se organiza para formar un cristal líquido. A continuación, el precursor inorgánico reacciona para formar un material inorgánico que ocupa el espacio entre las micelas surfactantes. Finalmente, el surfactante y el agua restante se retiran mediante combustión u otros métodos.

30 Similar al caso de montaje de estructuras surfactantes, la reacción inorgánica debe tener lugar mientras la estructura surfactante se conserva. Esto de nuevo limita la temperatura de la reacción, y la reacción debe tener lugar en una solución acuosa. Así mismo, la reacción no debería realizarse ante o durante la mezcla del surfactante.

35 La mayor parte de la investigación ha empleado las mismas reacciones hidrólisis de silicato-condensación descritas en el método de auto-montaje. La estructura de cristal líquido se retiene en el producto final, tal y como lo demuestran los picos del pequeño ángulo DRX o TEM. Los picos del ángulo alta DR, que indicarían las estructuras cristalinas atómicas, no están presentes.

Un método de reacción diferente se ha empleado para producir sulfuro de cadmio, tal y como se describe en Semiconducting Superlattices templated by Molecular Assemblies", P. Braum, P. Osenarand S.I. Stupp, Nature vol. 380 (1996) p325-327, and "Countering Effects in Liquid Crystal Templating of Nanostructured CdS", V. Tohver *et al.* Chemistry of Materials Vol 9, No. 7 (1997), p1495. Soluciones acuosas de sulfato de cadmio, cloruro de cadmio, perclorato de cadmio y nitrato de cadmio se mezclaron con surfactantes para crear cristales líquidos. El gas H₂S se transmitió mediante infusión a la estructura, que reaccionó con los iones de cadmio disueltos para producir CdS. La estructura líquida de cristal se retiene en el producto final. Es importante señalar que los picos significativos de rayos x con ángulo alto están presentes indicando la buena cristalinidad atómica.

50

Estructuras con Plantilla Surfactante por medio de Electrodeposición en Cristales Líquidos

55 Este método usa un principio similar a los métodos con plantillas surfactantes descritos anteriormente. Una solución de deposición electrolítica con base acuosa se mezcla con surfactante en una concentración apropiada para formar un cristal líquido. Esta mezcla se coloca entre dos electrodos, y se mantiene a una temperatura en la que el surfactante se organiza para formar un cristal líquido. Uno de los electrodos es un sustrato que se cubrirá. Este material solamente se deposita en el espacio entre el surfactante. Tras la finalización de la electrodeposición, el surfactante puede retirarse mediante calor o mediante disolución en un disolvente que no ataque el material inorgánico.

60

La estructura organizada del poro se mantiene en este método. El material depositado es casi siempre metal, que es muy sencillo de cristalizar, por lo que se observan fuertes ángulos de picos XRD. El platino y el estaño se han producido mediante esta técnica.

65

Como se ha mencionado anteriormente, es un objeto de los métodos de plantillas de surfactantes descritos anteriormente producir un material sólido que tenga un conjunto regular de poros, teniendo la estructura del poro una distribución de tamaño de poro muy estrecha (es decir, los poros son esencialmente del mismo diámetro). La mayor

parte de los procesos de plantillas de surfactantes descritos en la bibliografía han dado como resultado la formación de partículas inorgánicas que tienen un tamaño superior a un micrómetro. La cristalinidad es difícil de obtener. Los tiempos de reacción son largos porque se requiere un tiempo significativo para formar la estructura surfactante inorgánica en la solución. De hecho, un número de publicaciones requieren periodos de tiempo que oscilan entre 1 y 7 días para permitir que se desarrolle la estructura surfactante inorgánica deseada. Además, las condiciones empleadas para depositar el material inorgánico en la estructura surfactante deben ser “moderadas” con el fin evitar el colapso de la estructura surfactante.

Otro enfoque para producir nanopulvos es el descrito en la Patente de Estados Unidos N° 5,698,483 de Ong *et al.* En esta patente, se forma un gel de sal/polímero de catión metálico mezclando una fase continua acuosa con una fase dispersa polimérica orgánica hidrofílica. Cuando se añade el polímero orgánico hidrofílico a la solución, el polímero orgánico hidrofílico absorbe el líquido sobre su estructura debido a su afinidad química. El producto es un gel con la solución de sal metálica “congelada” en el interior de la red polimérica dispersa. La red de sal/polímero se calcina para descomponer el polvo, dejando un polvo de óxido metálico con elevada superficie. Se establece que la temperatura de calcinamiento sea desde 300°C hasta 1.000°C, preferentemente entre 450°C y 750°C.

Esta patente requiere que se use un polímero orgánico hidrofílico en el proceso para hacer polvos de óxido metálico.

Otras patentes que describen la producción de polvos de tamaño nanómetro incluyen US 5,338,834 (que incorpora una solución de sal metálica en una espuma polimérica y que calcina la espuma para retirar y dejar un polvo) y US 5,093,289 (una matriz de espuma se cubre con una suspensión de polvo de silicona, resina sintética y disolvente y se somete a un tratamiento con calor durante el cual la espuma se expulsa y la silicona se establece).

Además, US 6,139,816 describe un proceso para preparar polvos ultrafinos de óxido de metal que consiste en los pasos de proporcionar una solución acuosa de un compuesto metálico, proporcionar un surfactante, mezcla la solución del compuesto metálico y el surfactante para formar geles y/o precipitados de óxidos de metal de tal modo que los precipitados de óxido de metal o los condensados e óxido de metal formen una estructura alrededor del surfactante y a continuación se calientan y calcinan los geles y/o precipitados. US 5,935,275 describe un proceso para producir partículas de tamaño nano débilmente aglomeradas, densificadas o cristalizadas. Describe precipitados de las partículas nanas en suspensión antes de calentarlas. En particular, una suspensión de un sólido que contiene las partículas nanas se produce y se mezcla con una sustancia que bloquea la superficie. A continuación, la suspensión se somete a calor a una temperatura que oscila entre los 150°C y los 350°C a una presión de 10 a 100 bares.

Breve descripción de la invención

La presente invención ha desarrollado ahora un método para producir partículas, especialmente partículas de óxido metálico.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir partículas que tienen granos de tamaño nano, consistiendo el método en los siguientes pasos:

- (a) preparar una solución que contiene uno o más cationes metálicos;
- (b) mezclar la solución del paso (a) con uno o más surfactantes para formar una mezcla surfactante/líquido, y
- (c) calentar la mezcla del paso (b) arriba mencionado para formar partículas.

Preferiblemente, las partículas son partículas de óxido de metal y el paso (c) forma partículas de óxido de metal.

Preferiblemente, el paso (b) incluye mezclar la solución del paso (a) con uno o más surfactantes bajo condiciones tales que se formen micelas.

Las partículas son preferentemente aglomerados de los granos. En esta realización, los granos se sinterizan suavemente.

El método puede opcionalmente incluir los pasos de tratar la mezcla del paso (b) para formar un gel y calentar el gel para formar las partículas de óxido de metal.

El paso (a) del presente proceso incluye la preparación de una solución que contiene uno o más cationes metálicos. Los cationes metálicos se eligen de acuerdo con la composición requerida de los partículas de metal de óxido. La solución de uno o más cationes metálicos es preferiblemente una solución concentrada. Los inventores creen en el presente que una elevada concentración de metal disuelto es preferible para conseguir la máxima producción del producto.

Un gran número de cationes de metal puede emplearse en la presente invención. Ejemplos incluyen el catión metálico de los Grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A y 6A de la Tabla Periódica, metales de transición, lantánidos y actínidos, y mezclas de los mismos. Esta lista no debería considerarse como exhaustiva. La mezcla puede contener uno o más cationes metálicos diferentes.

ES 2 326 623 T3

La solución de catión metálico se produce adecuadamente mezclando una sal o sales que contienen el metal deseado con un disolvente. Cualquier sal soluble en el disolvente particular puede emplearse. La solución de catión metálico puede también producirse mezclando un óxido de metal u óxidos de metal o un metal o metales con el apropiado disolvente o disolventes.

Pueden emplearse un número de disolventes para preparar la solución de catión metálico. Los disolventes son preferiblemente disolventes con base acuosa. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen agua, ácido nítrico, ácido hidroclicórico, ácido sulfúrico, ácido hidrofúrico, amoniaco, alcoholes y mezclas de los mismos. Esta lista no debería considerarse como exhaustiva y la presente invención debería considerarse por englobar el uso de todos los disolventes adecuados.

El paso (b) del método de la presente invención incluye añadir surfactante a la mezcla para crear una mezcla surfactante/líquido. Preferiblemente, el surfactante se añade a la solución bajo condiciones en las que se forman micelas, de modo que se forme un líquido micelar.

Un líquido micelar se forma cuando el surfactante se añade en cantidad suficiente como para que el agregado de moléculas surfactantes forme micelas. En un líquido micelar, las micelas no muestran un grado significativo de orden, por lo que la viscosidad del líquido normalmente es mucho menor que la de las fases líquidas más ordenadas, que son normalmente similares al gel. El uso de líquidos micelares en oposición a los cristales líquidos permite por lo tanto una mezcla sencilla, rápida y cuidadosa de la solución y el surfactante, lo que es importante para los procesos de producción comercial. En algunas realizaciones, la cantidad de surfactante mezclado con la solución es suficiente como para producir un líquido micelar en el que las micelas están ligeramente separadas. Las condiciones bajo las que el líquido micelar se forma dependerán de los surfactantes particulares en uso. En la práctica, las principales variables que necesitan controlarse son la cantidad de surfactante añadido y la temperatura. Para algunos surfactantes, la temperatura debería elevarse, mientras que para otros la temperatura ambiente o temperaturas inferiores son necesarias.

Cualquier surfactante capaz de formar micelas pueden emplearse en la presente invención. Un gran número de surfactantes pueden emplearse en la invención, incluyendo surfactantes no-fónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes aniónicos, y surfactantes zwitteriónicos. Algunos ejemplos incluyen BRIJ C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂OH, designados C₁₆EO₂, (Aldrich); BRIJ 30, C₁₂EO₄, (Aldrich); BRIJ 56, C₁₆EO₁₀, (Aldrich); BRIJ 58, C₁₆EO₂₀, (Aldrich); BRIJ 76, C₁₈EO₁₀, (Aldrich); BRIJ 78, C₁₆EO₂₀, (Aldrich); BRIJ 97, C₁₈H₃₅EO₁₀, (Aldrich); BRV 35, C₁₂EO₂₃, (Aldrich); TRITON X-100, CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂C₆H₄(OCH₂CH₂)_xOH, x=10(av), (Aldrich); TRITON X-114, CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂C₆H₄(OCH₂CH₂)₂OH (Aldrich); TWEEN 20, poli(etileno óxido) (20) sorbitan monokairato (Aldrich); TWEEN 40, poli(etileno óxido) (20) sorbitan monopalmitato (Aldrich); TWEEN 60, poli(etileno óxido) (20) sorbitan monoestearato (Aldrich); TWEEN, poli(etileno óxido) (20) sorbitan monooleato (Aldrich); and SPAN 40, sorbitan monopalmitato (Aldrich), TERITAL TMN 6, CH₃CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)(OCH₂CH₂)₆OH (Fulka); TERGITAL TMN 10, CH₃CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)(OCH₂CH₂)₁₀OH (Fulka); copolímeros de bloqueo que tienen una secuencia de poli(etileno óxido)-poli(propileno óxido)-poli(etileno óxido) (EO-PO-EO) centrada en un núcleo (hidrofóbico) poli(propileno glicol) terminado por dos grupos de hidroxil primario; PLURONIC L121 (Mav = 4400), EO₅PO₇₀EO₅ (BASF); PLURONIC L64 (Mav = 2900), EP₁₃PO₃₀EO₁₃ (BASF); PLURONIC P65 (Mav = 3400), EP₂₀PO₃₀EO₂₀ (BASF); PLURONIC P85 (Mav = 4600), EO₂₆PO₃₉EO₂₆ (BASF); PLURONIC P103 (Mav = 4950), EO₁₇PO₅₆EO₁₇ (BASF); PLURONIC P123 (Mav = 5800), EO₂₀PO₇₀EO₂₀, (Aldrich); PLURONIC F68 (Mav = 8400), EO₈₀PO₃₀EO₈₀ (BASF); PLURONIC F127 (Mav = 12 600), EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (BASF); PLURONIC F88 (Mav = 11 400), EO₁₀₀PO₃₉EO₁₀₀ (BASF); PLURONIC 25R4 (Mav = 3600), PO₁₉EO₃₃PO₁₉ (BASF); copolímeros con doble bloqueo de estrella que tienen cuatro cadenas BO_n-PO_m (o a la inversa, las cuatro cadenas PO_n-EO_m) unidas a un núcleo etlenediamino y terminados por dos grupos de hidroxil secundario; TETRONIC 908 (Mav = 25 000), (EO₁₁₃PO₂₂)₂NCH₂CH₂N(pO₁₁₃EO₂₂)₂ (BASF); TETRONIC IC 901 (Mav = 4700), (EO₃PO₁₈)NCH₂CH₂N(PO₁₈EO₃)₂ (BASF); and TETRONIC 90R4 (Mav = 7240), (PO₁₉EO₁₆)₂NCH₂CH₂N(EO₁₆PO₁₉)₂ (BASF).

Los surfactantes arriba mencionados son surfactantes no fónicos. Otros surfactantes que pueden emplearse incluyen:

Surfactante Aniónico:

Sulfato dodecil sódico CH₃(CH₂)₁₁OSO₃NA

Parece haber varios fabricantes. Sigma es un ejemplo.

Surfactantes Catiónicos:

Cloruro Cetiltrimetilamonio CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl Aldrich

Bromuro Cetiltrimetilamonio CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br Aldrich

Cloruro cetilpiridinio C₂₁H₃₈NCl Sigma

Esta lista no debería considerarse exhaustiva.

ES 2 326 623 T3

El paso (c) del método de la presente invención implica el calentamiento de la mezcla desde el paso (b) a una temperatura elevada para formar de este modo las partículas de óxido de metal. Este paso podría estar precedido opcionalmente por un paso de tratar la mezcla surfactante/líquido para formar un gel. Comúnmente, el gel se forma debido a la ordenación de las micelas para formar un cristal líquido. Normalmente, es suficiente cambiar la temperatura de la mezcla para formar el gel. Para algunas mezclas, el enfriamiento dará como resultado la formación de gel. Para otras mezclas, el calentamiento dará como resultado la formación de gel. Esto parece depender del surfactante empleado.

Si el paso opcional de formar un gel se emplea en este método, el calentamiento del paso (c) implica el calentamiento del gel.

El paso de calentamiento da como resultado la formación de óxido de metal y la estructura porosa de las partículas. A diferencia de procesos anteriores para producir complejos óxidos de metal, el método de la presente invención solamente requiere la aplicación de una temperatura relativamente baja. De hecho, las temperaturas aplicadas inferiores a aproximadamente 300°C han demostrado ser adecuadas en trabajos experimentales llevados a cabo hasta la fecha. Preferiblemente, la temperatura máxima aplicada alcanzada en el paso (c) no excede de aproximadamente 600°C, más preferiblemente de aproximadamente 450°C, más preferiblemente de alrededor de 300°C. Los inventores presentes creen que el proceso de la presente invención puede implicar que ocurran reacciones exotérmicas localizadas, lo que daría lugar a temperaturas muy localizadas. Sin embargo, sigue siendo una ventaja significativa de la presente invención que la temperatura aplicada es relativamente baja en comparación con los procesos conocidos por los inventores.

El paso de calentamiento puede incluir un calentamiento rápido hasta la temperatura máxima deseada, o puede incluir un régimen de tratamiento de calor mucho más controlado. Por ejemplo, el paso de calentamiento puede llevarse a cabo bajo una atmósfera controlada. El paso de calentamiento puede incluir el calentamiento hasta una temperatura de secado (generalmente por debajo de la temperatura de cocción de la mezcla) para secar la mezcla, seguido de un aumento hasta la máxima temperatura aplicada, o seguido de una serie de aumentos incrementales hasta temperaturas intermedias antes de alcanzar finalmente la temperatura máxima aplicada. La duración del paso de calentamiento puede variar en gran medida, con un tiempo preferente en el paso (c) de 15 minutos a 24 horas, más preferentemente de 15 minutos a 2 horas, incluso más preferentemente de 15 minutos a una hora. Se apreciará que el paso (c) pretende englobar todos los perfiles de calentamiento en la formación de partículas de óxido de metal.

El paso de calentamiento (c) de la presente invención engloba todos los pasos de calentamiento que dan como resultado la formación de las partículas deseadas de óxido de metal. El paso de calentamiento puede llevarse a cabo usando aparatos de calentamiento conocidos por el experto en la técnica que sean adecuados para ese propósito. Ejemplos incluyen placas calientes u otros sustratos calentados, hornos, calderas fijas en la mesa, calderas rotativas en la mesa, calderas de inducción, calderas para camas de fluidos, calderas para baños, calderas para cisternas, calderas para tubos, calderas de infrarrojos, calderas de mufla, calderas de goteo, calderas con correa, calderas rotatorias, hornos rotatorios, secadoras rotatorias, secadores con spray, secadoras con centrifugadora, secadoras con tambor, recipientes para reacciones, y calcinadores con destellos.

Los presentes inventores han demostrado que el paso de calentamiento de la presente invención desmonta cualquier orden que existía en la mezcla surfactante/líquido, y los resultados del método de la presente invención son partículas de óxido de metal que tienen granos de tamaño nano con significativas cantidades de cristalinidad, estructuras desordenadas de poros, distribuciones amplias de tamaños de poros y una composición esencialmente homogénea a través de los mismos. La presente invención puede distinguirse de los procesos con plantillas surfactantes de la técnica anterior que se basan en la estructura de cristal líquido o micelar mantenidos por un paso de reacción (que puede o no implicar calentamiento) para dar como resultado la formación de materiales de óxido de metal que tiene distribuciones estrechas de poros y estructuras ordenadas de poros. Dichos procesos de la técnica anterior dependen de la propagación de reacciones lentas y controladas hidrólisis-condensación para obtener la estructura de poro deseada. Aunque los inventores presentes no están seguros sobre las reacciones exactas que tienen lugar en el método de la presente invención, se cree que esas reacciones no son solamente reacciones hidrólisis-condensación. La amplia gama de elementos que se han usado de manera exitosa en la presente invención, la ausencia de un paso de reacción con fase líquida muy controlada, el elevado grado de cristalinidad obtenido en las partículas de metal óxido, y los breves tiempos de proceso indican que las reacciones controladas hidrólisis-condensación no son esenciales en el método de la presente invención, y de hecho es posible que no ocurran nunca.

Las partículas de óxido de metal producidas por las realizaciones preferentes del método tienen granos de tamaño nano. Preferiblemente, el tamaño del grano se encuentra en el rango de 1-100 nm, más preferiblemente, 1-50 nm, incluso más preferiblemente 1-20 nm, incluso más preferiblemente 2-10 nm, más preferiblemente 2-8 nm.

El tamaño del grano se determinó examinando una muestra de las partículas usando MET (microscopio electrónico de transmisión), evaluando visualmente el tamaño del grano y calculando una media del tamaño de los granos de la misma. Las partículas pueden tener varios tamaños de grano debido a los granos muy finos que se agregan o que forman una unidad. El tamaño de partícula puede variar desde el nanómetro hasta el micrómetro o incluso medida más grande. Las partículas pueden tener áreas específicas de superficie más grandes (para el óxido particular de metal, cuando se compara con los procesos de la técnica anterior para hacer esas partículas) y mostrar una distribución amplia de tamaño de poros.

ES 2 326 623 T3

Las partículas son preferentemente sustancialmente cristalinas y contienen solamente pequeñas cantidades insignificantes de material amorfo.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un proceso de la técnica anterior para formar partículas usando un grupo ordenado de partículas surfactantes;
- 10 La Figura 2 es un patrón ejemplar de difracción con rayos x de partículas producidas usando el método de la técnica anterior mostrado esquemáticamente en la Figura 1.
- La Figura 3 muestra una distribución ejemplar de tamaño de poro de partículas producidas usando el método de la técnica anterior mostrado esquemáticamente en la Figura 1.
- 15 La Figura 4 muestra el perfil de calentamiento empleado en el Ejemplo 1.
- La Figura 5 muestra un diagrama esquemático de partículas producidas por el método de la presente invención.
- 20 La Figura 6 muestra señales de difracción con rayos x para varios óxidos de metal descritos en el Ejemplo 2.
- La Figura 7 muestra datos dispersos con rayos x de ángulo pequeño para geles obtenidos durante el método para producir las partículas descritas en el Ejemplo 2.
- 25 La Figura 8 muestra la distribución del tamaño de poro de polvo CeO_2 hecho usando surfactante BRU 35;
- La Figura 9 muestra una distribución típica de tamaño de poro para partículas hechas de acuerdo con los métodos con plantillas surfactantes de la técnica anterior.
- 30 La Figura 10 es un fotomicrográfico MET del polvo hecho en el Ejemplo 1;
- La Figura 11 es una señal de difracción con rayos x para el polvo de óxido de metal hecho de acuerdo con el Ejemplo 3;
- 35 La Figura 12 es un gráfico que muestra datos dispersos con rayos x de ángulo pequeño para el polvo hecho en el Ejemplo 3; y
- La Figura 13 muestra algunos perfiles ejemplares de calentamiento para producir el polvo de acuerdo con la presente invención.

40 Descripción detallada de realizaciones preferentes de la invención y ejemplos

Las realizaciones preferentes de la presente invención incluyen los siguientes pasos:

- 45 (a) preparación de una solución acuosa concentrada que contiene aniones metálicos de al menos un metal (por "solución concentrada" se entiende que los cationes metálicos se encuentran presentes en una cantidad de 60% o más del límite de solubilidad en el disolvente/sistema soluble utilizado);
- 50 (b) creación de un líquido micelar - la solución del paso (a) se mezcla con un surfactante a una temperatura donde la mezcla forma un líquido micelar;
- (c) formación (opcional) de un gel - la temperatura del líquido micelar se altera para formar un gel: El gel se forma debido a la ordenación de moléculas surfactantes o micelas surfactantes; y
- 55 (d) tratamiento con calor - el tratamiento con calor forma óxidos de metal, retira todos los surfactantes y crea la estructura de los poros.

Ejemplo 1

Producción de CeO_2

60 Con el fin de demostrar el método de la presente invención, se produjeron partículas de CeO_2 . Se empleó el siguiente procedimiento:

65 Paso 1: Se preparó una solución de nitrato de cerio que contenía 2.5 moles/litro nitrato de cerio.

Paso 2: El surfactante 16 g Brij y 20 mls de solución de nitrato de cerio se calentaron a $\sim 80^\circ\text{C}$. En esta temperatura el surfactante es un líquido. La solución se añadió lentamente al líquido surfactante mientras se agitaba para crear un líquido micelar.

ES 2 326 623 T3

Paso 3: El líquido micelar se enfrió a temperatura ambiente. Durante el enfriamiento el líquido se transformó en un gel claro.

5 Paso 4: El gel se trató con calor de acuerdo con el historial de temperatura presentado en la Figura 4. En este ejemplo, se empleó una fase de secado a 83°C antes de un calentamiento adicional.

10 El polvo CeO_2 resultante tuvo un área superficial de ~ 2 y ~ 8 nm de diámetro. El microscopio electrónico de transmisión (MET) sugiere que el polvo vinal consistió en agregados ligeramente aglomerados de granos muy fino. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 5, y un fotomicrográfico MET del producto se muestra en la Figura 10.

Ejemplos Adicionales

15 Se eligieron varios materiales de óxido de metal para comprobar las capacidades del proceso. Algunos de estos materiales son multi-componentes, complejos óxidos de metal que son muy difíciles de formar usando métodos convencionales.

20 Ejemplo 2

Compuesto con base Ceria

25 Se han producido CeO_2 y otros óxidos mezclados que contenían cerio y uno o más de samario, cobre y circonio $\text{Ce}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0,65}\text{Sm}_{0,2}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$. El contenido de oxígeno se representa con x ya que el contenido exacto depende de la composición y no se conoce de manera precisa en esta fase. Estos materiales son candidatos excelentes para aplicaciones catalíticas, y pueden también emplearse en ánodos SOFC. También hay un test muy útil para medir la habilidad de la presente invención para producir óxidos con múltiples componentes. Todas estas composiciones deberían mostrar la estructura básica del cristal de CeO_2 si los diferentes componentes metálicos se distribuyen finalmente por el material. Esto se debe a que los elementos adicionales pueden incorporarse en la estructura CeO_2 del cristal. Sin embargo, la distribución no homogénea de elementos puede dar como resultado bolsas de material que puede tener concentraciones más altas de uno o más elementos en particular. Dichas bolsas pueden formar diferentes estructuras de cristal (o fases).

35 La difracción con rayos x se ha empleado para determinar si los materiales son de estructura de cristal CeO_2 en fase sencilla (elementos finalmente distribuidos), o contener estructuras adicionales de cristal que indicarían la poca mezcla de elementos. Las áreas superficiales y los tamaños de los granos de varios materiales también se han determinado.

40 La Figura 6 muestra las señales XRD de CeO_2 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0,65}\text{Sm}_{0,2}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_x$, y $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$ que se hicieron usando nuestro proceso.

45 Las señales XRD mostraron que la estructura correcta de cristal CeO_2 se obtuvo en todos los materiales, incluso en el sistema de cuatro componentes. Esto sugiere de manera clara una distribución muy uniforme de los elementos. La anchura de los picos indica que el tamaño del grano es extremadamente pequeño en todos estos materiales.

50 Las áreas superficiales obtenidas para CeO_2 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_x$ y $\text{Ce}_{0,65}\text{Sm}_{0,2}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_x$, usando el surfactante Brij 56 y los tratamientos no óptimos de calor fueron 219, 145 y 171 m^2/g , respectivamente. Los polvos $\text{Ce}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_x$ y $\text{Ce}_{0,65}\text{Sm}_{0,2}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_x$ tuvieron un color amarilla marrón del Sm y Cu. Se mantuvieron a 300°C durante más tiempo que CeO_2 para asegurar que todo el surfactante se retirara (con CeO_2 la retirada de surfactante puede observarse claramente por medio de un cambio en el color de marrón a amarillo). Este tiempo más largo a 300°C fue probablemente responsable de las áreas superficiales más bajas en estos materiales, en comparación con CeO_2 .

55 La estructura del poro del material CeO_2 y su relación con orden del surfactante en los geles también se investigó. La Figura 7 muestra datos dispersos de rayos x (SAXS) en ángulo pequeño para geles formados por soluciones de nitrato de cerio y surfactantes Brij 35, Brij 56 y PLURONIC F127. También se muestran datos SAXS para los polvos producidos a partir de estos geles. Los picos significativos en los datos de estos tres geles indican la presencia de estructuras ordenadas de surfactantes. Este orden claramente no se encuentra presente en los polvos finales.

60 La adsorción de nitrógeno se empleó para determinar la distribución del tamaño de los poros (Figura 8). La distribución es muy clara y amplia, lo que indica que la estructura del poro no resultó simplemente de que los poros reemplazaran las micelas surfactantes. Los resultados se comparan con la distribución del tamaño de poro obtenida por Zhao *et al.* (J. Am. Chem. Soc. vol. 120 (1998) p 6024-6036) para sílice con plantilla surfactante (usando el mismo surfactante) en la Figura 9. Los volúmenes totales del poro son similares cuando se tienen en cuenta diferentes densidades de sílice y CeO_2 . Sin embargo, la distribución del tamaño de poro es claramente más amplia en el material de CeO_2 . Esto indica que los poros en el CeO_2 no se crearon de manera sencilla ocupando el mismo espacio que las micelas surfactantes, a diferencia de los materiales con plantillas surfactantes.

ES 2 326 623 T3

El microscopio electrónico de transmisión (MET) del material CeO_2 muestra que el tamaño del grano es extremadamente pequeño. El rango de los granos se encuentra entre ~ 2 nm y ~ 6 nm de diámetro (ver la huella en el micrográfico MET de la Figura 10). Esto está cerca del tamaño limitativo del grano, que se determinó por la “célula unidad” atómica de un material. Normalmente, las dimensiones de la célula unidad para óxidos de metal oscilan entre 1 y 2 nm.

Ejemplo 3

10 *Preparación de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$*

$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ se empleó como material cátodo en pilas de combustible de óxido sólido. Es también un excelente material de prueba para la presente invención porque la estructura de cristal objetivo “lanthanum manganate” es extremadamente sensible a la composición química. Incluso pequeñas variaciones en la composición dan como resultado la formación de diferentes estructuras de cristal. Por lo tanto, los cinco elementos metálicos necesitan distribuirse finalmente en una escala extremadamente fina para producir pequeños granos con la correcta estructura de cristal.

Usando co-precipitación y otros procesos convencionales, anteriores investigadores han encontrado dificultades para obtener la correcta estructura de cristal debido a esta sensibilidad a la composición. Una co-precipitación cuidadosa, seguida de largos tratamientos con calor (10 h- 48 h) a elevadas temperaturas (800-1000°C) han sido necesarios para conseguir la correcta estructura de cristal en la técnica anterior (variaciones en la composición química pueden paliarse por difusión de elementos atómicos a estas altas temperaturas). Un resultado de este proceso con elevadas temperaturas es que el crecimiento significativo del grano y la aglomeración de granos ocurren de modo que las áreas superficiales obtenidas son muy bajas y el tamaño del grano es relativamente grande.

La Figura 11 muestra una señal XRD del material $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ producido usando el método de la presente invención. Se empleó un gel de solución de nitrato metálico - PLURONIC F127, y el tratamiento con calor consistió en una hora a 100°C, seguido de 0.5 horas a 300°C. La señal indica que el material es la estructura de cristal objetivo de manganato de lantano. Esto es un resultado asombroso teniendo en cuenta las temperaturas tan bajas empleadas en el tratamiento de calentamiento. Se obtuvo un área superficial de ~ 30 m²/g para este material. Mientras ~ 30 m²/g es mucho más bajo que los valores para materiales con base de CeO_2 , se considera un valor muy alto para este material. Recientemente, se consiguió un área superficial de 55 m²/g a partir del método presente usando soluciones de acetato de metal en lugar de nitratos de metal, lo que indica que se han conseguido mejoras significativas. Este resultado también indica que el uso de diferentes sales, es decir, nitratos, acetatos, etc, puede dar diferentes resultados de áreas superficiales.

Los datos SAXS para este material se muestran en la Figura 12. Al igual que para el material CeO_2 , no hay picos en los datos SAXS, lo que indica una falta de orden en la estructura de poros.

El trabajo experimental llevado a cabo por los inventores presentes ha usado soluciones de catión metálico que tiene una elevada concentración de metal disuelto. Los experimentos realizados hasta la fecha han usado soluciones con sal metálica que están cerca de los límites de solubilidad con el fin de alcanzar la mejor producción. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no debería considerarse como limitativa en el uso de soluciones concentradas de cationes metálicos.

Otros Ejemplos de Materiales Preparados usando los Métodos de la Presente Invención

Usando procedimientos similares a los descritos anteriormente, los siguientes materiales también se han sintetizado usando los métodos de la presente invención. Mn_3O_4 (área superficial ~ 120 m²/g), LiMn_2O_4 (~ 14 m²/g), LiCoO_2 (~ 10 m²/g), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (~ 30 m²/g), NiO (~ 200 m²/g), ZrO_2 (~ 100 m²/g), CuO/ZnO/ZrO_2 (~ 180 m²/g) y Co_3O_4 (~ 80 m²/g). Una amplia gama de compuestos con base de CeO_2 , con áreas superficiales de ~ 170 m²/g - ~ 250 m²/g también se han sintetizado. Ejemplos incluyen $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,28}\text{Y}_{0,11}\text{O}_x$ (área superficial ~ 200 m²/g) y $\text{Ce}_{0,46}\text{Zr}_{0,21}\text{Y}_{0,1}\text{O}_x$ (área superficial ~ 170 m²/g). Otros compuestos con base de CeO_2 también se han preparado.

Experimentos en el Paso 2: Mezclar la Solución con el Surfactante

Los surfactantes del tipo Brij se han mezclado a elevadas temperaturas donde forman líquidos micelares con soluciones acuosas, y pueden enfriarse para formar geles. Con estos surfactantes, es posible tratarlos con calor directamente de la fase de líquido micelar sin formar un gel. Sin embargo, los surfactantes PLURONIC forman líquidos micelares en soluciones acuosas a bajas temperaturas ($\sim 0^\circ\text{C}$) y forman geles tras calentamiento. Por lo tanto, no es posible calentar mezclas de F127 sin formar en primer lugar un gel.

Para materiales CeO_2 , los surfactantes Brij 35 y Brij 56 produjeron áreas superficiales mucho más elevadas (>200 m²/g) que el surfactante PLURONIC F127 (~ 30 m²/g). Los inventores no están seguros de la razón de esto. Parece que Brij 56 produce áreas superficiales más grandes que Brij 35 aunque se necesitan más investigaciones usando un rango de tratamientos con calor para confirmar esto.

ES 2 326 623 T3

Aunque las razones para conseguir diferentes áreas superficiales aún no se entienden, la presente invención parece proporcionar la habilidad para producir materiales con diferentes áreas superficiales. Esto puede ser una ventaja adicional de la presente invención. Por ejemplo, para muchas aplicaciones de óxido de metal, es necesario fabricar un dispositivo de cerámica sólida con la mínima porosidad (por ejemplo, el electrolito sólido en pilas de combustible de óxido sólido). En estas aplicaciones, un área superficial elevada no es importante ni siquiera deseable. Sin embargo, los granos finos pueden ser aún ventajosos ya que reducen las temperaturas de aglomerado y pueden proporcionar propiedades físicas mejoradas. Parece que el método de la presente invención puede adaptarse para adecuarse a estas aplicaciones, así como a aplicaciones que requieren materiales de área superficial elevada y porosa.

Los presentes inventores también creen que la concentración de surfactante afectará de manera segura a los materiales producidos por el método de la presente invención. Sin embargo no se ha llevado a cabo ningún trabajo experimental que confirme este hecho.

El paso de tratamiento con calor de la presente invención considera que los óxidos de metal y las estructuras porosas se forman durante este paso.

En los experimentos realizados por los presentes inventores hasta la fecha, que principalmente se refieren a la producción de óxidos de metal a partir de soluciones de nitrato, los inventores han postulado que una alta densidad de micelas finamente espaciadas presentes en el líquido micelar probablemente dificulta el crecimiento de precipitados, lo que puede explicar que se hayan obtenido pequeños tamaños de granos. Los espacios limitados entre micelas también pueden evitar cualquier preparación a gran escala de diferentes elementos metálicos. Se cree que los nitratos de metal se descomponen, tal y como lo prueban las emisiones de gases de óxido nitroso (Nox). Se cree que las últimas fases del tratamiento con calor incluyen una reacción con combustión, lo que puede quemar al menos parte del surfactante fuera del producto.

Hay que señalar que el mecanismo que se acaba de mencionar es solamente un mecanismo postulado y que la presente invención no debería entenderse como limitada a dicho mecanismo particular.

Los presentes inventores tampoco están seguros sobre el mecanismo que lleva a que se formen áreas superficiales grandes o estructuras con poros. Las distribuciones tan amplias de tamaños de poros muestran que los poros no se crean simplemente en espacio que fueron ocupados por micelas. Los presentes inventores creen que es posible que la segregación de líquido y nitratos precipitados en espacios limitados entre micelas, y los gases liberados de la descomposición de nitrato y/o descomposición de surfactante, se combinan para formar la gran área superficial de las estructuras de los poros. De nuevo, los presentes inventores han postulado este mecanismo y la presente invención no debería entenderse como limitada a dicho mecanismo particular.

Se aplicaron una variedad de tratamiento con calor a la solución de nitrato de cerio/gel surfactante para intentar conseguir entender cómo varios parámetros del tratamiento con calor afectan las áreas superficiales de los polvos finales. Estos regímenes del tratamiento con calor se muestran en la Figura 13.

El tratamiento con calor nº 1 se diseñó para producir un gel seco, y para combustionar este gel seco extremadamente rápido. El tratamiento con calor nº 2 de nuevo produjo un gel seco, pero la combustión se diseñó para que fuera mucho más controlada que para el tratamiento nº 1. El tratamiento con calor nº 3 no produjo un gel seco antes de un calentamiento adicional y fue el más sencillo y el más rápido de los tres tratamientos con calor. Por lo tanto, resulta particularmente atractivo como proceso comercial.

En el tratamiento con calor nº 1, durante la larga fase a baja temperatura, el gel se secó hasta formar una masa dura y amarilla. Se desarrollaron un significativo número de burbujas que fueron retenidas en la masa en esta fase. Cuando se calentaron sobre una placa caliente a 300°C, el gel seco se inflamó inmediatamente y violentamente para formar un polvo amarillo. El polvo fue óxido de cerio con un área superficial de 170 m²/g.

Con el tratamiento con calor nº 2, el gel seco se suavizó y parcialmente se volvió líquido a aproximadamente 100°C, a continuación se liberó significativo gas NO_x, y finalmente se dio una reacción con combustión lenta. La reacción con combustión fue probada por una parte delantera roja que se movía lentamente. Un polvo amarillo-marrón estuvo presente tras la combustión. Durante un periodo de tiempo a aproximadamente 200°C, este polvo se volvió más amarillo, preferiblemente debido a la combustión del surfactante residual. El polvo final de óxido de cerio tuvo un área superficial de 253 m²/g.

El tratamiento con calor nº 3 - el gel se volvió líquido tras un breve periodo de tiempo de su colocación sobre la placa caliente. Le siguió la evaporación de agua y la emisión de NO_x. Como resultado, apareció una masa gris-marrón-amarilla. Finalmente, se volvió a realizar una reacción con combustión a lo largo de una parte frontal roja, volviendo la mezcla negra y después amarillo-marrón. Durante un periodo de tiempo aproximadamente a 300°C, este polvo se volvió más amarillo, probablemente debido a la combustión del surfactante residual. Este tratamiento con calor produjo polvo de óxido de cerio con el área superficial de 219 m²/g.

Estos experimentos claramente mostraron la importancia del tratamiento con calor en la determinación de las propiedades finales de los polvos. La combustión muy rápida dio como resultado el área superficial más baja. Un

ES 2 326 623 T3

calentamiento y una combustión más lentos de un gel seco dieron como resultado el área superficial más alta. Estas tendencias generales también se observaron en otros experimentos con diferentes surfactantes y diferentes materiales.

La presente invención proporciona las siguientes ventajas sobre la técnica anterior conocida por los presentes inventores:

- (a) los óxidos de metal producidos tiene tamaños de grano extremadamente pequeños. Por ejemplo, los materiales de dióxido de cerio tiene tamaños de granos que oscilan entre 2 y aproximadamente 10 nanómetros;
- (b) los óxidos de metal producidos son muy cristalinos, es decir, tienen un alto grado de orden atómico. Esto es una ventaja importante sobre la mayoría de los materiales con plantilla surfactante, que apenas tienen cristalinidad atómica;
- (c) pueden obtenerse áreas superficiales extremadamente altas para algunos óxidos de metal (en comparación con los procesos de la técnica anterior). Las áreas superficiales de los polvos resultantes dependen del tipo de surfactante empleado, el tipo de iones metálicos, y el tratamiento con calor. También parece que el tipo de sal (por ejemplo, nitrato, acetato, cloruro, etc) puede influir en el área superficial;
- (d) óxidos de metal muy complejos y con múltiples componentes pueden producirse usando la presente invención. Esto indica que las diferentes especies atómicas se distribuyen finalmente a través del material;
- (e) las bajas temperaturas aplicadas (inferiores a 300°C) son suficientes para formar incluso óxidos de metal con múltiples componentes. De hecho, los presentes inventores han realizado literalmente la mayor parte de sus experimentos hasta la fecha sobre una placa caliente. Esto representa una ventaja principal sobre los otras técnicas, en particular para la producción de óxidos de metal con múltiples componentes, que normalmente requieren tratamientos de calor a elevadas temperaturas (aproximadamente 1.000°C) durante largos periodos de tiempo para obtener la correcta fase de óxido de metal. En particular, esto tiene aparentes beneficios en la reducción de costes de capital para hornos o calderas, reducción en gastos operativos y se evita el aglomerado no deseable y el crecimiento del grano que podría darse a elevadas temperaturas;
- (f) el proceso es extremadamente rápido. La reacción inorgánica y el tratamiento completo con calor puede hacerse en tan solamente 30 minutos. Esto se compara con las técnicas convencionales que requieren largos tratamientos con calor (en algunos casos, hasta varios días). Las largas reacciones inorgánicas que son características de los métodos con plantillas surfactantes no se emplean y por lo tanto la presente invención es mucho más rápida que los procesos con plantillas surfactantes;
- (g) el proceso emplea materias primas de bajo coste y sencilla tecnología de procesos. Por consiguiente, resulta extremadamente económico;
- (h) en casos en los que se lleva a cabo el calentamiento de un gel, el gel consiste en estructuras ordenadas de surfactante. Sin embargo, esta estructura ordenada no está definitivamente presente en los materiales finales. Además, las distribuciones de tamaños de poros son muy amplias, lo que indica que los poros no son el resultado de una sencilla combustión de micelas surfactantes. Por lo tanto, la estructura del poro es significativamente diferente a la de los materiales con plantillas surfactantes previamente descritos.

Aquellos expertos en la técnica apreciarán que la presente invención es susceptible de variaciones y modificaciones diferentes a la aquí específicamente descritas. Se entenderá que la presente invención engloba todas estas variaciones y modificaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir partículas de óxido de metal que tienen granos de tamaño nano, consistiendo dicho método esencialmente en:
- (a) preparar una solución que contiene uno o más cationes de metal;
 - (b) mezclar la solución del paso (a) con surfactante bajo condiciones de modo que se formen micelas surfactantes en el interior de la solución para formar de este modo un líquido micelar; y
 - (c) calentar el líquido micelar formado en el paso (b) para formar óxido de metal, y el paso de calentamiento se realiza a una temperatura y durante un periodo de tiempo de modo que se retire el surfactante y se forme de este modo las partículas de óxido de metal que tiene una desordenada estructura porosa.
- 15 2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1 donde las partículas de óxido de metal están formadas por al menos dos iones metálicos y diferentes especies atómicas en las partículas donde se distribuyen de manera uniforme.
- 20 3. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1 o reivindicación 2, que además comprende, antes del paso (c), el paso de tratar el líquido micelar formado en el paso (b) para formar un gel, formándose dicho gel debido a la ordenación de micelas surfactantes o moléculas surfactantes.
- 25 4. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la solución que contiene uno o más cationes metálicos es una solución concentrada de cationes metálicos.
- 30 5. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde uno o más cationes metálicos se seleccionan del grupo consistente en cationes metálicos de los Grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A y 6A de la Tabla Periódica, metales de transición, lantánidos, actínidos, y mezclas de los mismos.
- 35 6. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el surfactante se selecciona del grupo consistente en surfactantes no-fónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes aniónicos y surfactantes zwitteriónicos.
- 40 7. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el paso (c) comprende calentar el líquido micelar hasta una temperatura máxima aplicada que no exceda los 600°C.
- 45 8. Un método como el reivindicado en la reivindicación 7 donde la temperatura máxima aplicada que no exceda los 450°C.
- 50 9. Un método como el reivindicado en la reivindicación 7 donde la temperatura máxima aplicada que no exceda los 300°C.
- 55 10. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tamaño del grano de las partículas se encuentra en el rango de 1-50 nm.
- 60 11. Un método como el reivindicado en la reivindicación 10 donde el tamaño del grano de las partículas se encuentra en el rango de 1-20 nm.
- 65 12. Un método como el reivindicado en la reivindicación 11 donde el tamaño del grano de las partículas se encuentra en el rango de 2-10 nm.
13. Un método como el reivindicado en la reivindicación 12 donde el tamaño del grano de las partículas se encuentra en el rango de 2-8 nm.
14. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde las partículas son cristalinas.

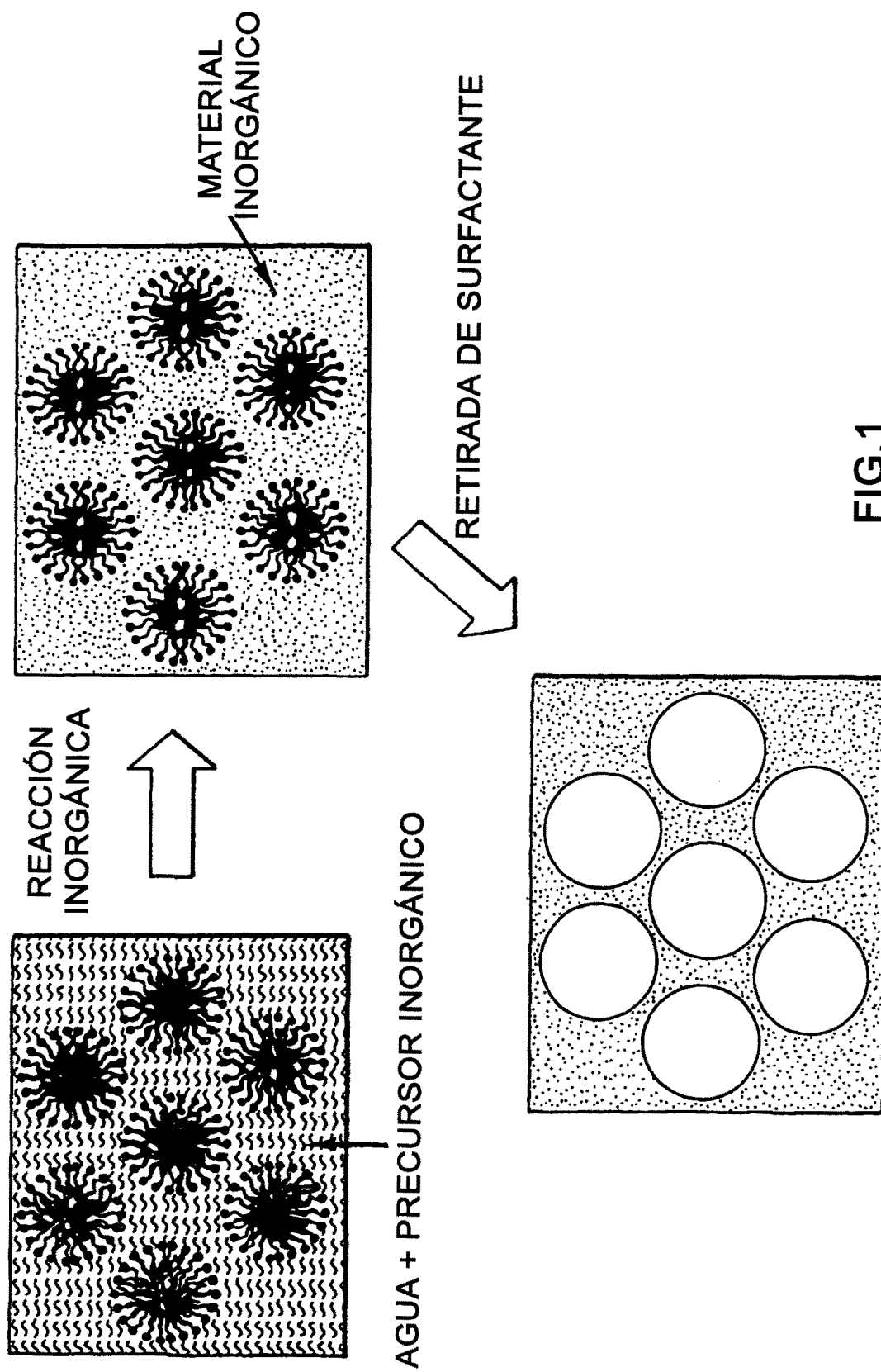


FIG.1

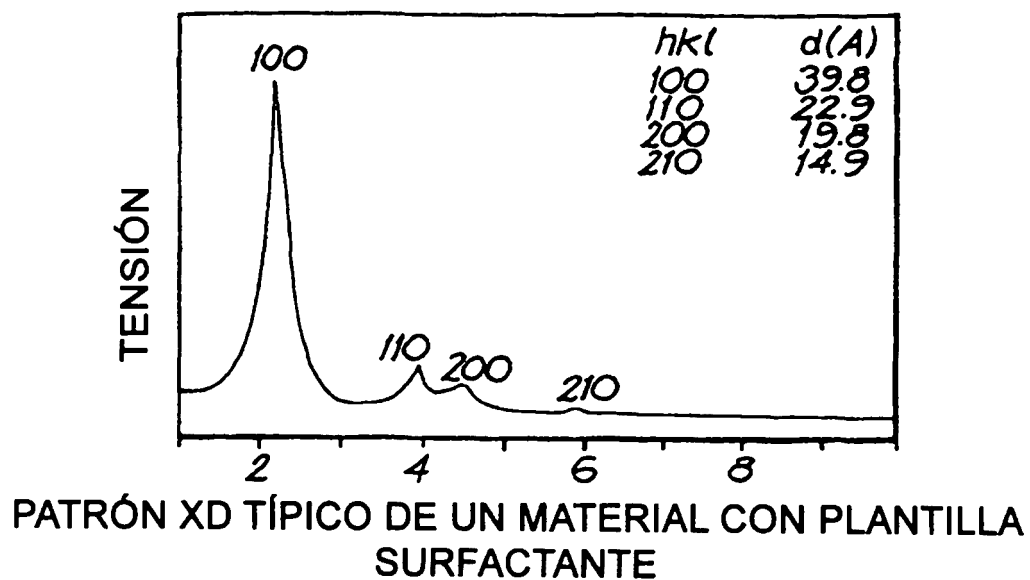


FIG.2

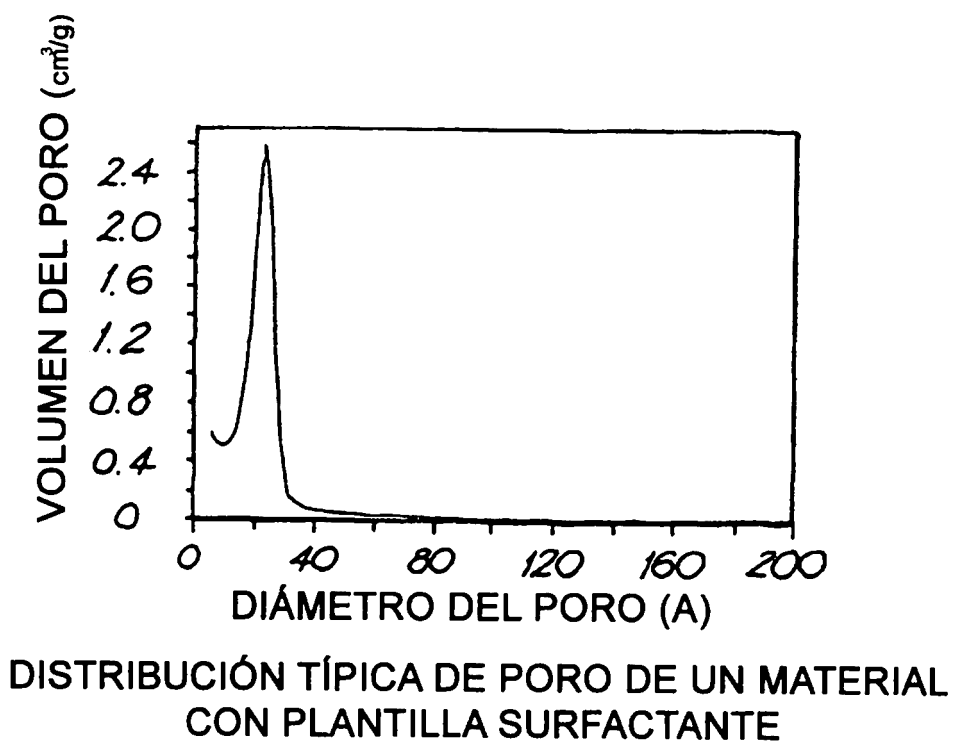
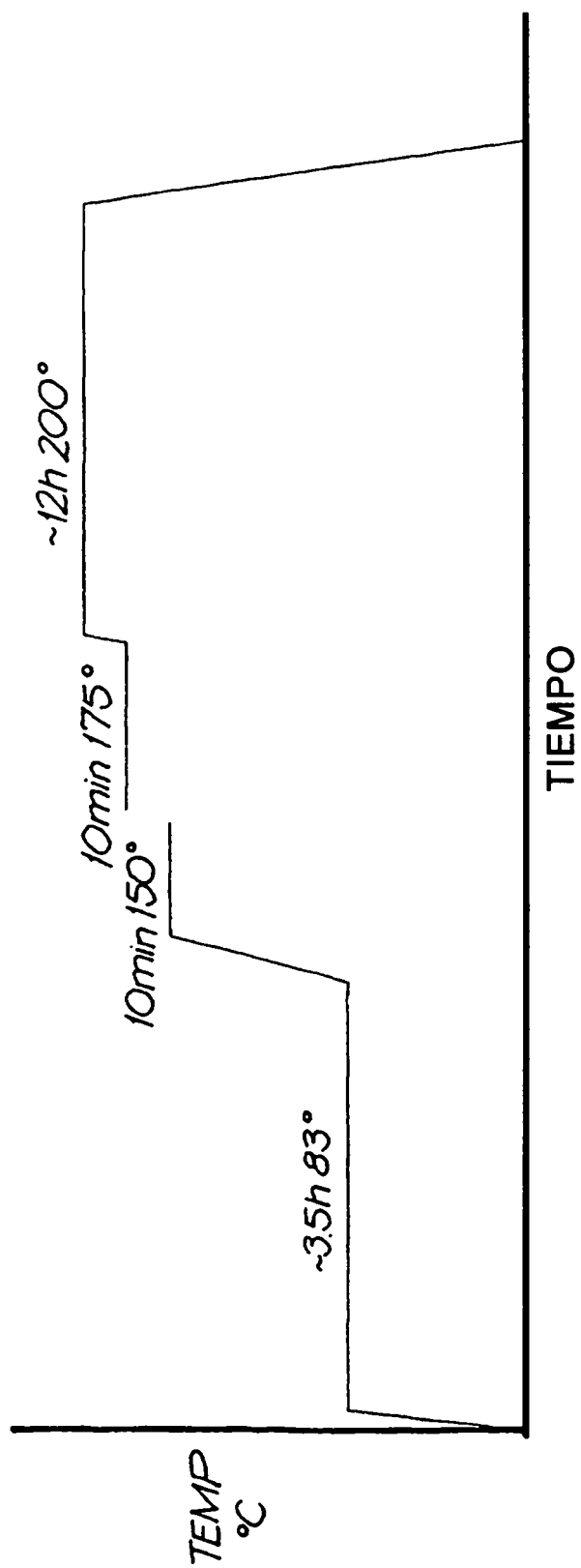


FIG.3



EN EJEMPLO 1- PRODUCCIÓN DE CEO_2 . HISTORIAL DE TEMPERATURA

FIG.4

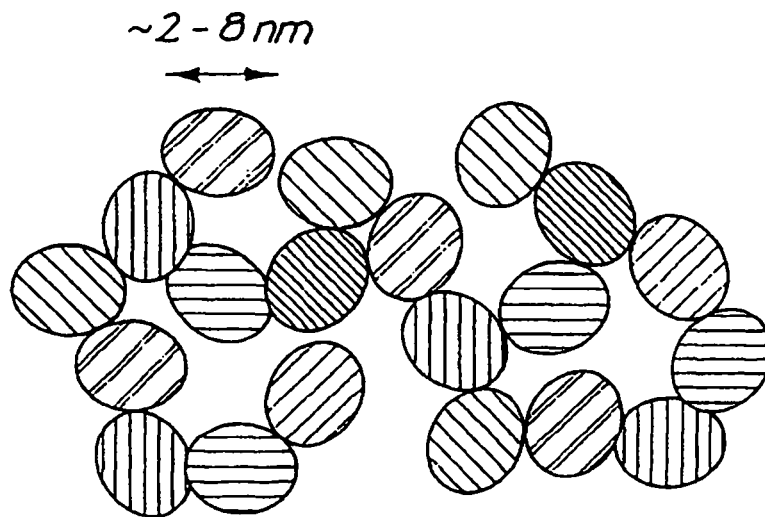
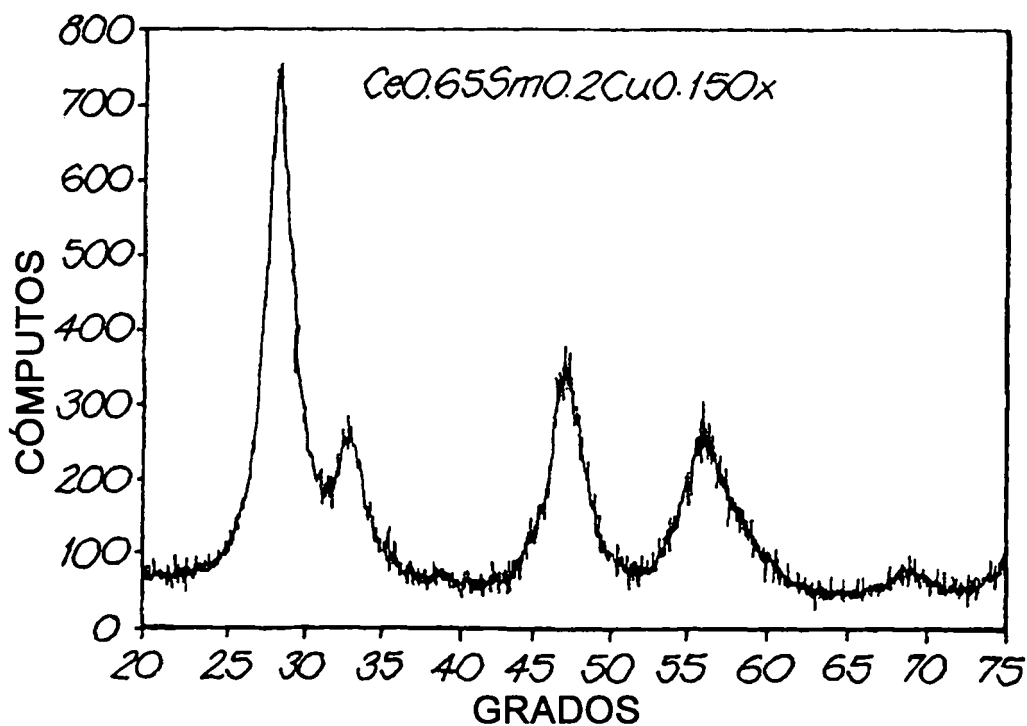
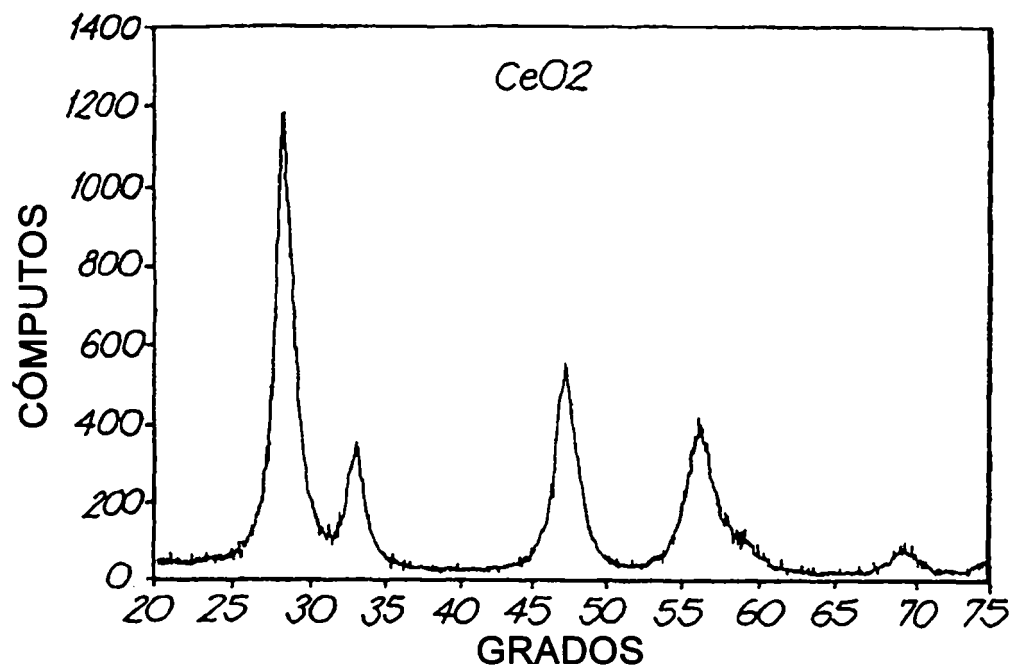
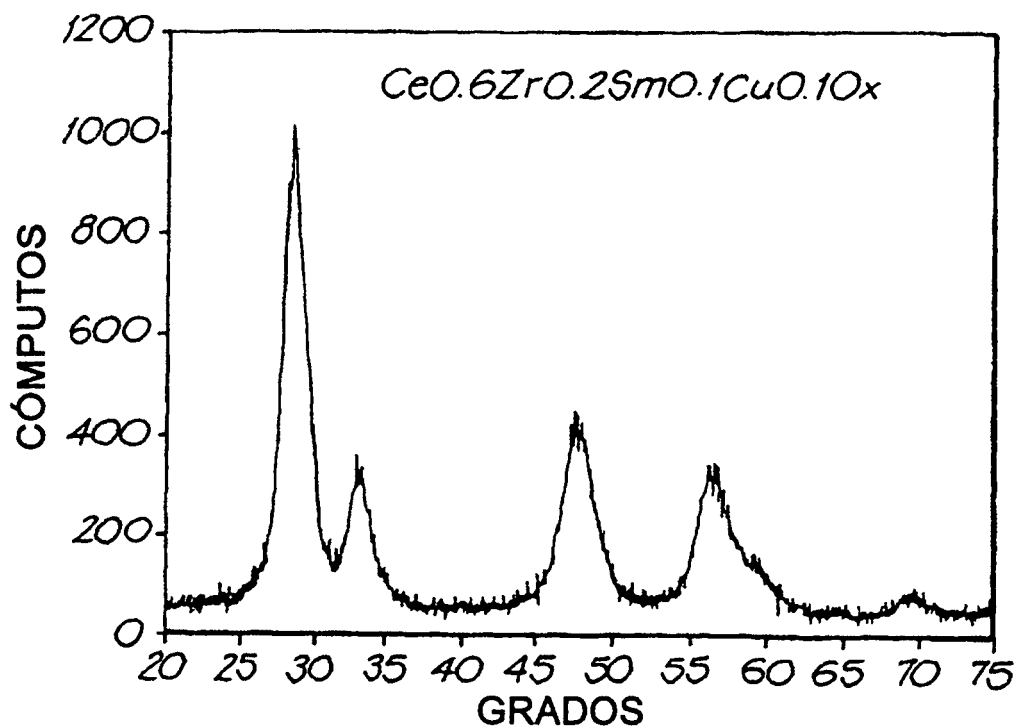
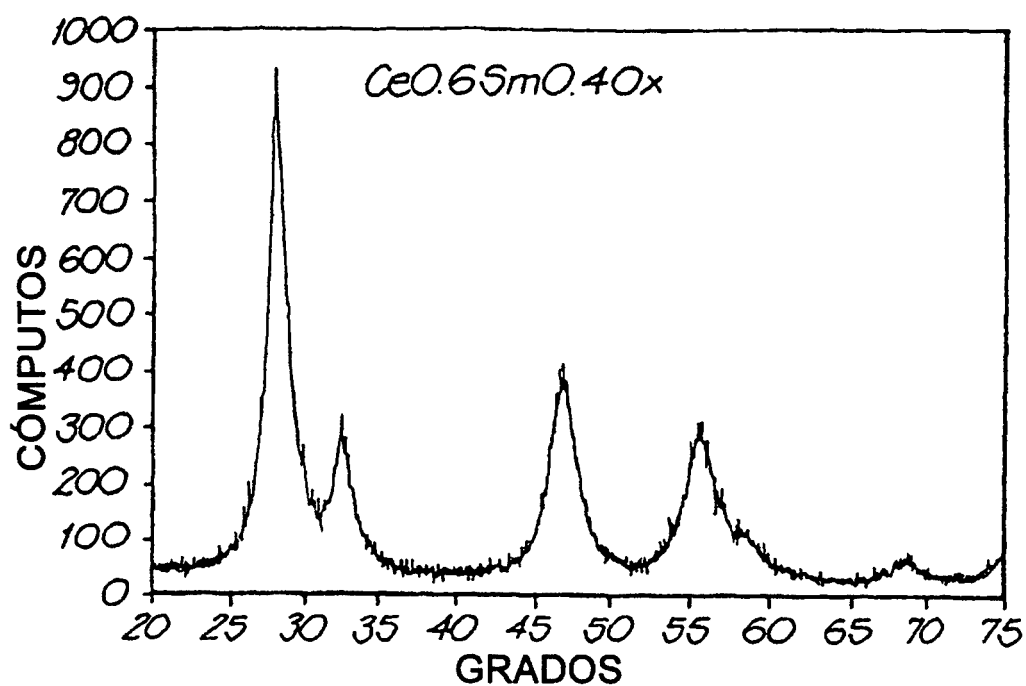


FIG. 5



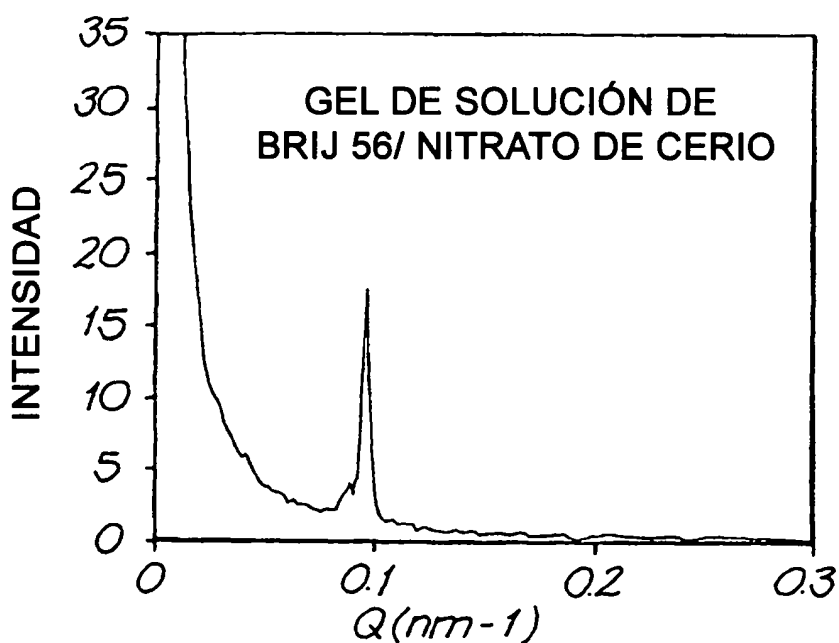
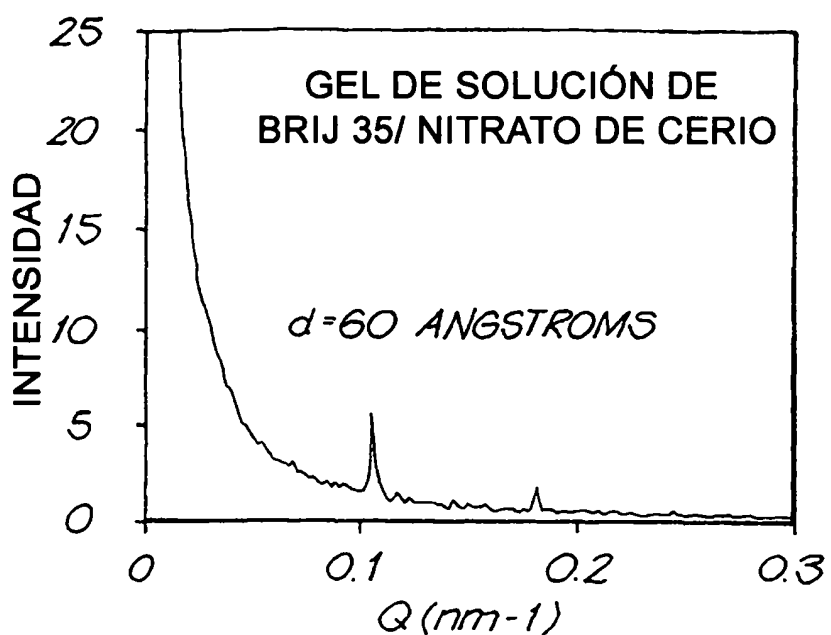
SEÑALES XRD DE CeO_2 , $Ce_{0.6}Sm_{0.4}O_x$,
 $Ce_{0.65}Sm_{0.2}Cu_{0.15}O_x$, $Ce_{0.6}Zr_{0.2}Sm_{0.1}Cu_{0.1}O_x$

FIG.6(a)



SEÑALES XRD DE CeO , Ceo.6SmO.40x,
 CeO.65SmO.2CuO.150x, CeO.6ZrO.2SmO.1CuO.10x

FIG. 6(b)



DATOS SAXS PARA GELES COMPUESTOS POR SOLUCIONES DE NITRATO DE CERIO Y BRIJ 35, BRIJ 56 Y SURFACTANTES PLURÓNICOS F127. TAMBIÉN SE MUESTRAN DATOS SAXS DE LOS POLVOS PRODUCIDOS A PARTIR DE ESTOS GELES.

FIG. 7(a)

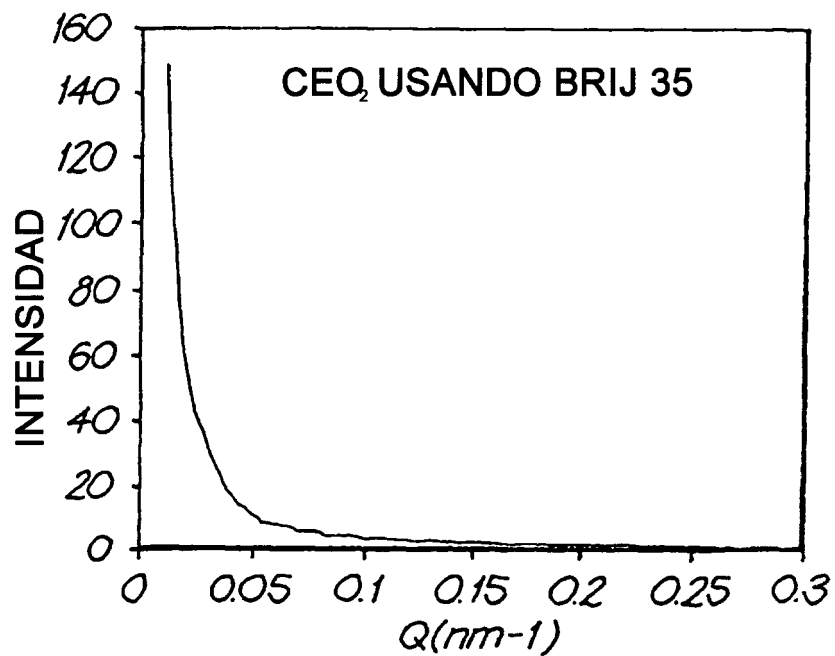
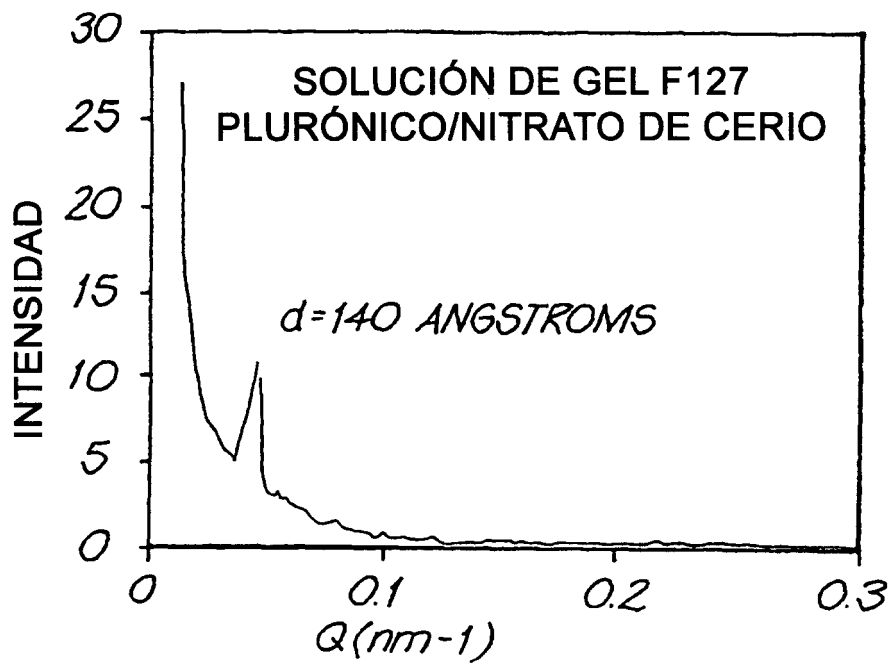


FIG. 7(b)

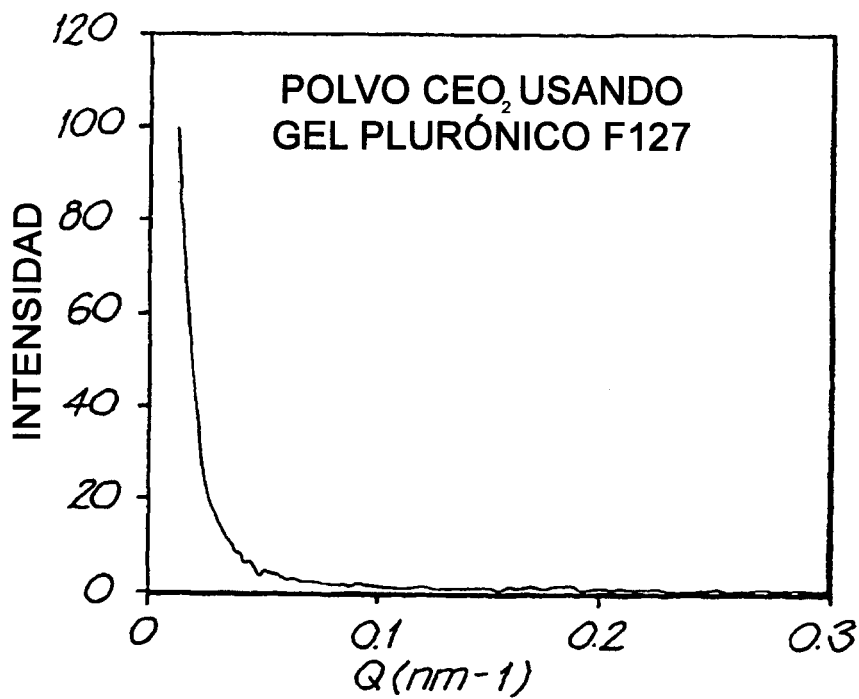
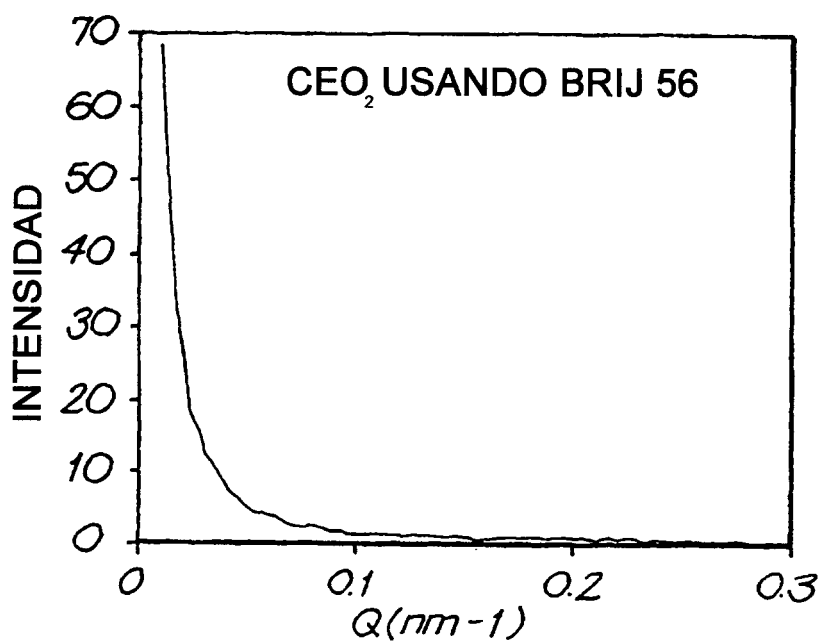
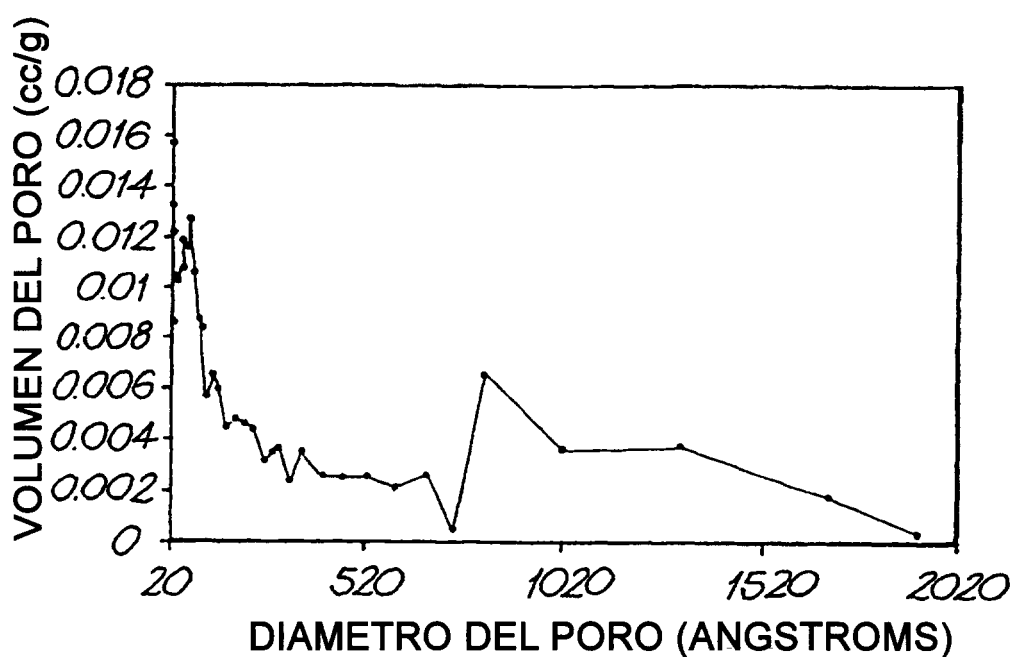


FIG. 7(c)



DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO POLVO
CEO₂ HECHO USANDO SURFACTANTE BRIJ 35
(ÁREA SUPERFICIAL: 253 m²/g)

FIG. 8

COMPARACIÓN DE DATOS ANTERIORES CON UNA DISTRIBUCIÓN TÍPICA DE TAMAÑO DE PORO A PARTIR DE UN MATERIAL CON PLANTILLA SURFACTANTE

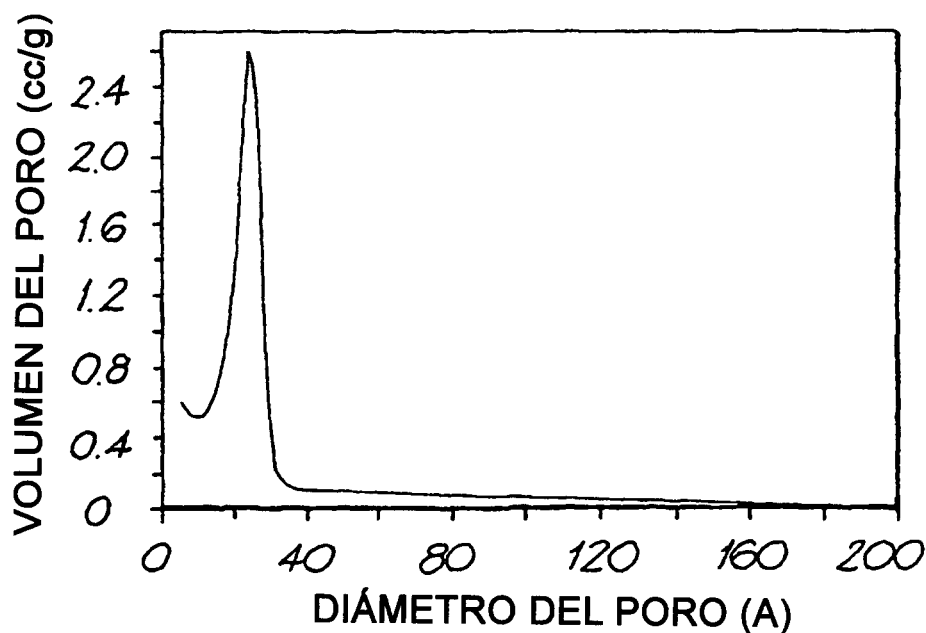
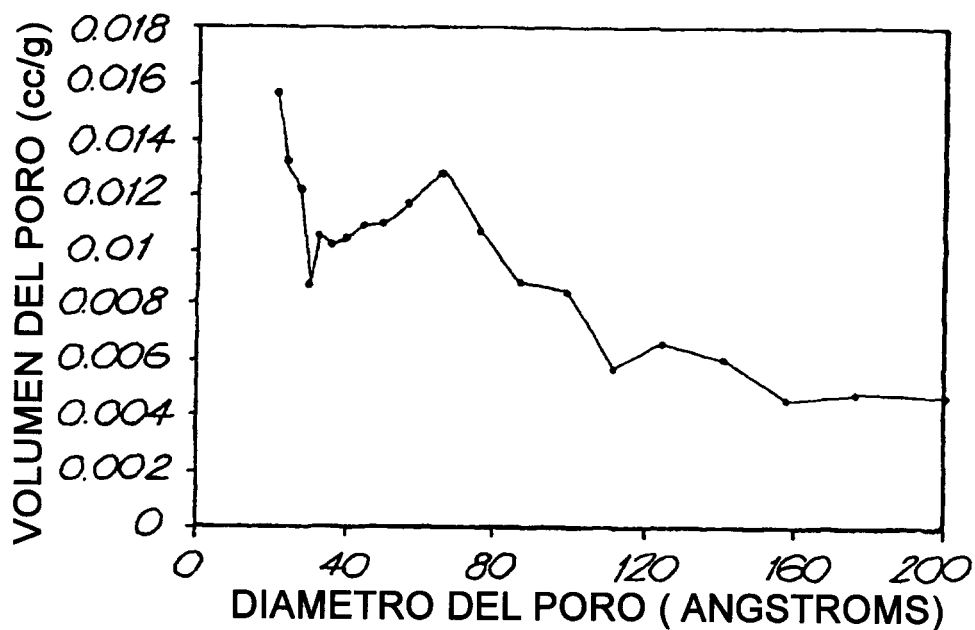
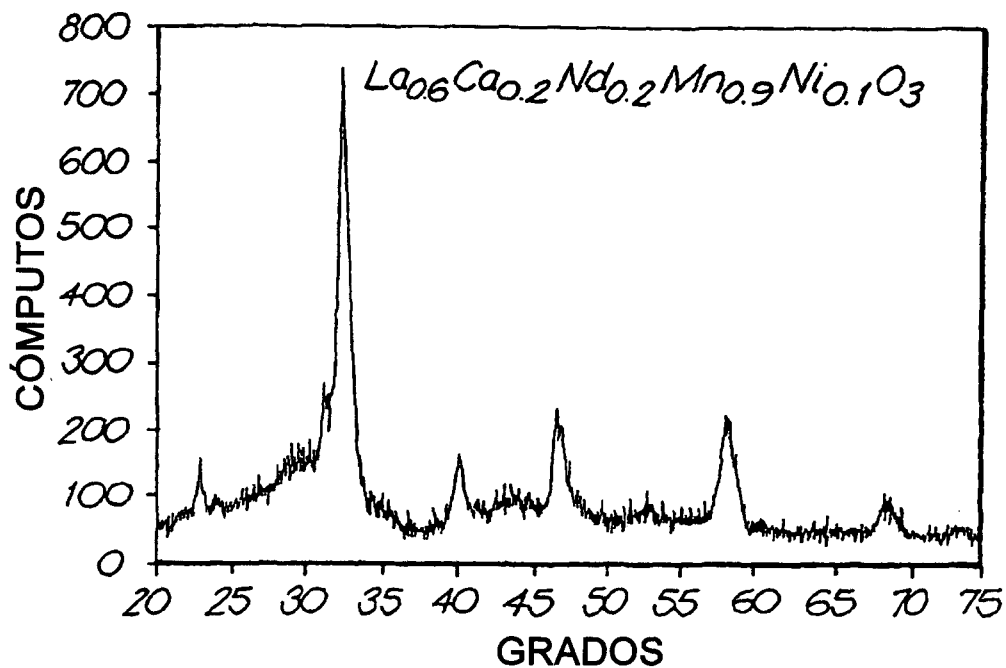


FIG. 9

ES 2 326 623 T3

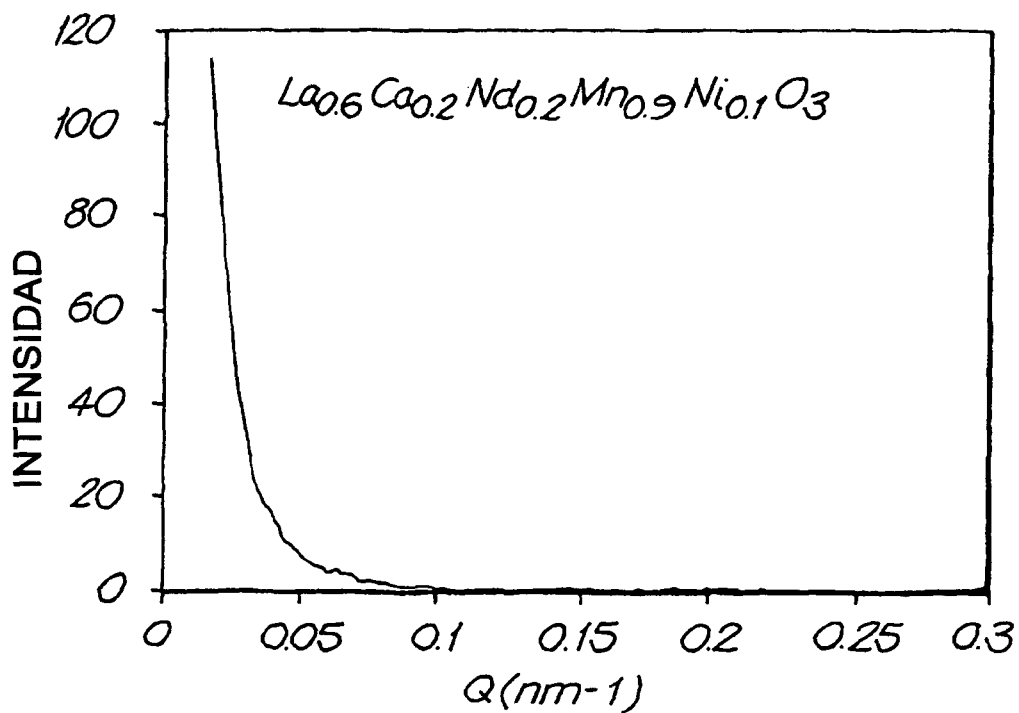


FIG. 10



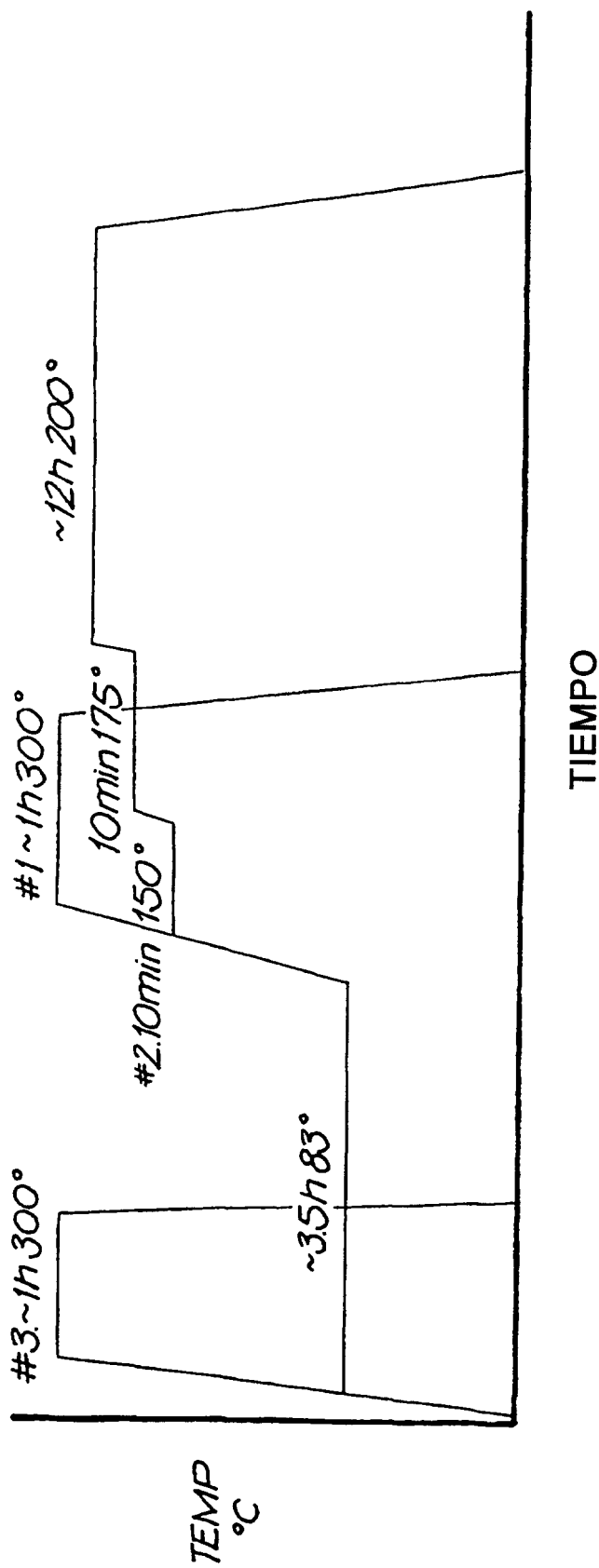
SEÑALES XRD DE $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$

FIG. 11



SEÑALES XRD DE $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$

FIG. 12



PROGRAMAS PARA TRATAMIENTO CON CALOR PARA MATERIALES
CeO EN " EXPERIMENTOS EN PASO2: MEZCLAR LA SOLUCIÓN SURFACTANTE"

FIG. 13