

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 144**

51 Int. Cl.:

B01J 27/22 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

A61N 2/00 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016** **PCT/FR2016/053451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17103492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016** **E 16825519 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019** **EP 3389857**

54 Título: **Nanopartículas de carburo de hierro, procedimiento para su preparación y su uso para la producción de calor**

30 Prioridad:

18.12.2015 FR 1562763

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2020

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE TOULOUSE (50.0%)
135 Avenue de Rangueil
31400 Toulouse, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BORDET, ALEXIS;
SOULANTIKA, AIKATERINI y
CHAUDRET, BRUNO**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 764 144 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanopartículas de carburo de hierro, procedimiento para su preparación y su uso para la producción de calor

La presente invención pertenece al campo de las nanopartículas ferromagnéticas. Más particularmente, se refiere a nanopartículas de carburo de hierro, así como a un procedimiento para la preparación de tales nanopartículas. La invención también se refiere al uso de tales nanopartículas para la producción de calor, así como para la catálisis de reacciones químicas, en particular para la catálisis de la reacción para reducir el dióxido de carbono o el monóxido de carbono en hidrocarburos.

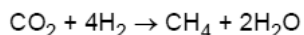
En la presente descripción, por "nanopartículas" se entienden partículas con un tamaño comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm.

Las nanopartículas magnéticas se utilizan en muchos campos, aprovechando sus propiedades totalmente ventajosas, tales como los campos de microelectrónica, nanoelectrónica, imanes, pero también biomedicina, catálisis química, etc.

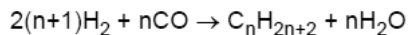
Las nanopartículas ferromagnéticas han sido objeto de numerosos estudios. Entre ellos, las nanopartículas de carburo de hierro son muy atractivas debido a sus propiedades combinadas de buena estabilidad al aire y fuerte magnetización. Por lo tanto, se considera que tienen un gran potencial, en particular para la conversión y el almacenamiento de energía, nanoimanes y nanomedicina. Entre sus muchas aplicaciones, se pueden citar más específicamente la hipertermia magnética y la catálisis de reacciones químicas, que aprovechan la capacidad de las nanopartículas ferromagnéticas, sujetas a un campo magnético, de convertir la energía externa en calor. La potencia generada por las nanopartículas magnéticas se rige por su tasa específica de absorción (SAR, por su sigla en inglés Specific Absorption Rate).

Como reacciones capaces de ser catalizadas por nanopartículas ferromagnéticas, ya sean nanopartículas a base de hierro, cobalto o níquel, cabe mencionar las reacciones de Sabatier y Fischer-Tropsch, correspondientes a los siguientes esquemas de reacción, clásicos en sí mismos:

Reacción de Sabatier:



Reacción de Fischer-Tropsch:



Las reacciones de Sabatier y Fischer-Tropsch pueden utilizarse para el almacenamiento de energía, mediante la reducción catalítica de óxidos de carbono a hidrocarburos: en presencia de hidrógeno, por ejemplo, producido a partir de energía fotovoltaica o eólica, y de un catalizador que comprende un metal ferromagnético como hierro, cobalto, níquel o sus aleaciones, o de un catalizador que comprende un metal noble como rutenio, rodio o sus aleaciones, el dióxido de carbono se transforma en metano (reacción de Sabatier) y el monóxido de carbono se transforma en hidrocarburos superiores (procedimiento de Fischer-Tropsch). En particular, la reacción de Fischer-Tropsch se considera el enfoque más práctico para producir combustibles líquidos a partir de recursos fósiles como el gas natural y el carbón, así como el biogás a partir de biomasa.

Por lo tanto, se ha propuesto en la técnica anterior utilizar nanopartículas ferromagnéticas para catalizar tales reacciones, aprovechando la capacidad de estas nanopartículas para producir calor cuando se activan por inducción magnética. La nanopartícula catalítica activada se calienta por la inversión de su propio momento magnético, y su temperatura aumenta rápidamente, de modo que la reacción de catálisis comienza en su superficie, sin que el medio de reacción en su conjunto haya alcanzado la temperatura crítica de reacción. De este modo, se alcanzan temperaturas locales muy altas, lo que permite la catálisis de la reacción química, y esto a un bajo costo de energía.

El uso de nanopartículas ferromagnéticas para la catálisis de reacciones químicas, en particular reacciones para la conversión de dihidrógeno y monóxido o dióxido de carbono a otra forma química y, por lo tanto, la transformación de la energía eléctrica producida localmente en compuestos energéticos, tales como hidrocarburos, directamente utilizables en sistemas térmicos, por ejemplo, se ha descrito en el documento de patente WO-A2014/162099.

A los efectos de dicha catálisis, la técnica anterior ha propuesto varios tipos de nanopartículas de carburo de hierro.

Se han propuesto en particular, por ejemplo, en la publicación de Yang et al., 2012, J. Am. Chem. Soc., 134, 15814-15821, nanopartículas de carburo de hierro compuestas de la fase cristalina Fe_5C_2 , o incluso en la publicación de Meffre et al., 2012, Nano Letters 12, 4722-4728, nanopartículas de carburo de hierro de una mezcla de fases amorfas y cristalinas que incluyen $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ y Fe_5C_2 , y obtenidas de carbonilo de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$, para la catálisis de la reacción de Fischer-Tropsch.

Las nanopartículas del tipo de estructura núcleo-cubierta de Fe_3C -C también han sido propuestas por la técnica

anterior, como se ilustra en particular en la publicación de Liu et al., 2015, Nanotechnology 26, 085601.

En el origen de la presente invención, los presentes inventores descubrieron que las nanopartículas de carburo de hierro que tienen una estructura particular, y principalmente una fase cristalina compuesta únicamente de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, y un contenido particular de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, presentan, de manera bastante inesperada, un poder de calentamiento particularmente alto, mucho más que el de las nanopartículas de carburo de hierro de la técnica anterior, e incluso cuando son activadas por campos magnéticos débiles. Aún más inesperadamente, estas nanopartículas son capaces, cuando se activan por inducción magnética, de catalizar ellas solas las reacciones de Sabatier y de Fischer-Tropsch, para la producción de hidrocarburos, en particular metano, a partir de dihidrógeno, sin tener que usar ningún otro catalizador.

La presente invención, por lo tanto, tiene por objeto proponer nanopartículas de carburo de hierro que tienen, cuando son activadas por inducción magnética, un alto poder de calentamiento, en particular mejorado en comparación con las nanopartículas ferromagnéticas propuestas por la técnica anterior.

Un objeto adicional de la invención es que este poder de calentamiento puede ejercerse bajo un campo magnético de baja amplitud, para lograr ahorros de energía.

La invención también tiene por objeto garantizar que estas nanopartículas puedan prepararse mediante un procedimiento que sea fácil y rápido de implementar, y que también permita un control preciso de la cantidad de carbono presente en el núcleo de hierro de la nanopartícula. Otro objeto de la invención es que este procedimiento de preparación no utiliza compuestos halogenados peligrosos y difíciles de manipular.

Para este propósito, de acuerdo con un primer aspecto, se propone por la presente invención una nanopartícula de carburo de hierro, del tipo con una fase homogénea o con una estructura núcleo-cubierta, y que comprende una estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, en la cual al menos el 70%, preferiblemente al menos el 75%, y preferiblemente al menos el 80% en número de los átomos de hierro que contiene están presentes en dicha estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$.

Expresado en otras palabras, la nanopartícula de acuerdo con la invención comprende al menos el 70%, preferiblemente al menos el 75%, y preferiblemente al menos el 80% en moles, en relación con el número total de moles de hierro en la nanopartícula, de hierro que participa en la fase cristalina $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$.

El contenido de la nanopartícula de átomos de hierro involucrados en la estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ puede determinarse por cualquier método convencional en sí mismo para el experto en la técnica, por ejemplo, mediante la espectroscopia de Mössbauer, que permite contar los números relativos átomos de hierro implicados en cada una de las fases que componen la nanopartícula.

La nanopartícula según la invención puede ser de fase homogénea, es decir, estar compuesta únicamente de una estructura cristalina, o comprender una estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ que lleva una capa no estequiométrica/amorfa en la superficie.

La nanopartícula según la invención puede ser del tipo de estructura núcleo-cubierta, que comprende un núcleo cristalino formado esencialmente por la estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, donde este núcleo puede comprender, además, una cantidad muy menor de átomos de hierro puro y/o impurezas en forma de trazas. La cubierta de la nanopartícula puede ser tanto amorfa como policristalina.

Dicha nanopartícula, activada por inducción magnética, tiene ventajosamente un poder de calentamiento particularmente alto, que corresponde a una SAR superior a 1 kW/g y posiblemente incluso superior a 3 kW/g, a 100 kHz y 47 mT, así como la capacidad de calentar en campos magnéticos relativamente débiles, en particular de amplitud tan baja como 25 mT. Permiten así calentar a altas temperaturas en campos magnéticos y frecuencias moderadas, por lo tanto, a un bajo costo energético. Tales rendimientos son claramente superiores a los obtenidos con las nanopartículas propuestas por la técnica anterior, ya sea nanopartículas de hierro, óxidos de hierro o carburos de hierro.

Las nanopartículas según la invención también tienen la ventaja de un rápido aumento y disminución de la temperatura, por lo que esto se traduce en un ahorro de energía aún mayor durante su implementación.

También tienen la capacidad de catalizar reacciones químicas que requieren calor, así como catalizar solo la reacción de Sabatier, para reducir el dióxido de carbono a hidrocarburos, sin doparse con un elemento que no sea cobalto o rutenio.

Son más generalmente aplicables para cualquier tipo de transformación catalítica en la fase gaseosa o líquida utilizando la inducción magnética como medio de calentamiento.

Las nanopartículas según la invención son preferiblemente del tipo monodominio, es decir, de un tamaño menor que el tamaño crítico de transición entre el estado monodominio y el estado multidominio.

Preferiblemente, su tamaño está comprendido entre 1 y 20 nm, y preferiblemente entre 10 y 16 nm.

Con esto se entiende que cada una de sus dimensiones está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 nm, en particular está comprendida entre 10 y 16 nm.

Preferiblemente, su tamaño es igual a $15 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Tal característica en particular confiere a las nanopartículas el mayor rendimiento en términos de poder de calentamiento.

- 5 Las nanopartículas según la invención pueden tener cualquier forma. Sin embargo, la forma sustancialmente esférica es particularmente preferida en el contexto de la invención.

Preferiblemente tienen buena monodispersidad. Se habla acerca de una distribución de tamaño de $\pm 10\%$ máximo en comparación con el tamaño promedio.

- 10 Las nanopartículas según la invención también pueden contener un compuesto catalítico para una reacción química dada, como un metal catalítico, que está presente en al menos parte de su superficie, para mejorar su actividad catalítica para esta reacción química particular, mediante una combinación de propiedades físicas y de propiedades químicas que les permite desempeñar el papel tanto de catalizador de la reacción, como de proveedor de la energía térmica necesaria para la reacción, después de la estimulación por inducción magnética.

- 15 Por lo tanto, en realizaciones particulares de la invención, las nanopartículas de carburo de hierro están recubiertas, al menos en parte de su superficie, con un recubrimiento de un metal catalítico.

La composición de dicho recubrimiento se elige ventajosamente para permitir catalizar esta reacción, en función de la reacción química particular diana, aumentar su rendimiento y/o mejorar su selectividad.

- 20 En configuraciones particulares de las nanopartículas de acuerdo con la invención, en las que el recubrimiento de metal catalítico cubre completamente la superficie de las nanopartículas, el metal catalítico actúa como un catalizador para la reacción química, en donde el carburo de hierro le suministra energía necesaria para este fin.

En otras configuraciones particulares de las nanopartículas de acuerdo con la invención, en las que el recubrimiento de metal catalítico cubre solo parte de la superficie de las nanopartículas, el carburo de hierro está expuesto al medio de reacción y puede desempeñar, a la vez, el papel del catalizador de la reacción química y de fuente de energía térmica para su propia acción catalítica, así como para la acción catalítica combinada del metal catalítico.

- 25 El metal catalítico puede elegirse en particular entre níquel, rutenio, cobalto, cobre, zinc, platino, paladio, rodio o incluso manganeso, molibdeno, tungsteno, vanadio, iridio u oro, o cualquiera de sus aleaciones, tomados solos o en mezcla, por ejemplo, en forma de una mezcla de cobre/zinc.

- 30 Para la catálisis de la reacción de Sabatier y/o la reacción de Fischer-Tropsch, el rendimiento de las nanopartículas de carburo de hierro según la invención puede mejorarse en particular mediante un depósito de níquel formado en su superficie.

Las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención son capaces de obtenerse en particular mediante una etapa de carburación de nanopartículas de hierro cero-valente, al poner estas nanopartículas de hierro cero-valente en contacto con una mezcla gaseosa de dihidrógeno y monóxido de carbono.

- 35 En realizaciones particulares de la invención, la nanopartícula de carburo de hierro está soportada sobre un soporte sólido.

Este soporte sólido se presenta en particular en forma pulverulenta.

- 40 Este soporte sólido se elige, por un lado, para ser inerte con respecto a la reacción para la cual se pretenden utilizar las nanopartículas de acuerdo con la invención y, por otro lado, para garantizar un buen mantenimiento de las nanopartículas en su lugar durante esta reacción. El soporte sólido se puede formar en particular a partir de un material elegido entre óxidos metálicos micro- o mesoporosos, carbono o cualquiera de sus mezclas o aleaciones. Se puede formar, por ejemplo, de aluminosilicato, como el soporte Siralox® vendido por la empresa Sasol, o también de óxido de circonio, óxido de cerio, etc.

La tasa de carga del soporte sólido por las nanopartículas según la invención puede estar comprendida en particular entre el 1 y el 50% en peso de hierro, en relación con el peso total del soporte.

- 45 El soporte sólido puede ser dopado, si es necesario, con un metal catalítico. Este metal catalítico se puede elegir en particular de entre níquel, rutenio, cobalto, cobre, zinc, platino, paladio, rodio o incluso manganeso, molibdeno, tungsteno, vanadio, iridio u oro, o cualquiera de sus aleaciones, tomados solos o en mezcla, por ejemplo, en forma de una mezcla de cobre/zinc.

- 50 El soporte sólido también puede ser dopado, cuando sea apropiado, con un agente de dopaje convencional en sí mismo para la reacción de catálisis química diana, como un agente alcalino, un agente alcalinotérreo, etc., o una mezcla de tales agentes dopantes.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nanopartículas de carburo de hierro según la invención, que puede cumplir una o más de las características anteriores. Este procedimiento comprende una etapa de carburación de nanopartículas de hierro cero-valente, al poner en contacto dichas nanopartículas de hierro cero-valente con una mezcla gaseosa de dihidrógeno y monóxido de carbono. La implementación de dicha etapa de carburación permite obtener ventajosamente nanopartículas de carburo de hierro de estructura núcleo-cubierta, cuyo núcleo es un núcleo cristalino compuesto exclusivamente de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$.

Tal etapa de carburación también demuestra ser completamente ventajosa porque permite controlar con precisión, mediante una elección adecuada de sus parámetros operativos, la cantidad de carbono introducido en las nanopartículas de hierro cero-valente. y, por lo tanto, el contenido molar en fase cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ en la nanopartícula y, por lo tanto, influyen en las características de las nanopartículas que determinan su capacidad de calentamiento.

Según realizaciones particulares de la invención, el procedimiento para preparar las nanopartículas también cumple con las siguientes características, implementadas por separado o en cada una de sus combinaciones técnicamente operativas.

En realizaciones particulares de la invención, la etapa de carburación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120 y 300°C, preferiblemente comprendida entre 120 y 180°C, y preferiblemente de aproximadamente 150°C. Las temperaturas superiores a 300°C inducen en particular un cambio de fase y conducen a obtener un alto contenido de estructura cristalina de Fe_5C_2 , lo cual es contrario a la presente invención.

La etapa de carburación se lleva a cabo preferiblemente durante un período comprendido entre 72 y 200 h. Dentro de este intervalo, la elección de la duración exacta de la etapa de carburación permite controlar el contenido de carbono de las nanopartículas y, por lo tanto, sus propiedades hipotérmicas.

En realizaciones particulares de la invención, la etapa de carburación comprende la eliminación del agua formada durante la reacción de las nanopartículas de hierro cero-valente y de la mezcla gaseosa, a medida que se va formando.

Esta eliminación puede llevarse a cabo en particular por medio de un tamiz molecular, de tamaño de poro adaptado a la captura de moléculas de agua, colocado en una zona del reactor elegida para que no esté en contacto con nanopartículas, y no expuesto a altas temperaturas.

La eliminación del agua in situ a medida que se forma permite ventajosamente acelerar la reacción de carburación de las nanopartículas de hierro cero-valente, y obtener nanopartículas de carburo de hierro conformes a la presente invención de modo mucho más rápido que en ausencia de eliminación del agua formada durante la reacción. Así, en tiempos de carburación comprendidos entre 24 y 60 h, por ejemplo, se obtienen nanopartículas con rendimientos de calentamiento particularmente elevados.

En general, es competencia del experto en la técnica determinar, para cada uno de los parámetros operativos anteriores y posteriores, el valor exacto que se aplicará, en particular dentro de los intervalos preferidos indicados en la presente descripción, para obtener las propiedades particulares deseadas para las nanopartículas de carburo de hierro, en función de la aplicación particular prevista.

La etapa de carburación puede llevarse a cabo poniendo en contacto la mezcla gaseosa con nanopartículas en forma de dispersión en un disolvente, preferiblemente un disolvente orgánico aprótico, tal como mesitileno, o en forma de polvo.

Por ejemplo, puede usar una presión de dihidrógeno comprendida entre 1 y 10 bares, con preferencia, de aproximadamente 2 bares, y/o una presión de monóxido de carbono comprendida entre 1 y 10 bares, con preferencia, de aproximadamente de 2 bares.

En realizaciones particulares de la invención, el procedimiento incluye una etapa previa de preparación de nanopartículas de hierro cero-valente (Fe^0) por descomposición de un precursor organometálico correspondiente a la fórmula general (I):



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo, arilo, trimetilsililo o trimetilalquilo,

en presencia de dihidrógeno y de un sistema de ligandos que comprende un ácido carboxílico y una amina, preferiblemente una amina primaria o una amina secundaria, al menos un compuesto entre este ácido carboxílico y esta amina que comprende una cadena hidrocarbonada C_4 a C_{34} , preferiblemente C_8 a C_{20} .

Están excluidos en particular, en el marco de la presente invención, los precursores de la fórmula general $\text{Fe}(\text{COT})_2$ o $\text{Fe}(\text{CO})_5$, o cualquier derivado de carbonilo de hierro, como $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, y cualquier ferroceno $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ o cualquier

derivado de ferroceno.

Un precursor organometálico particularmente preferido es el dímero de bis(trimetilsilil)amido-hierro (II).

La etapa de preparación de nanopartículas de hierro cero-valente se puede llevar a cabo en particular bajo una presión de dihidrógeno comprendida entre 1 y 10 bares, con preferencia, de aproximadamente 2 bares.

- 5 El ácido carboxílico y la amina contenidos en el sistema de ligando pueden ser, uno como el otro, lineales, ramificados o cíclicos. Pueden ser funcionalizados o no funcionalizados, de cadena saturada, así como insaturados.

En realizaciones particularmente preferidas de la invención, el sistema de ligandos comprende ácido palmítico y/o hexadecilamina, preferiblemente el par de ácido palmítico/hexadecilamina.

- 10 El procedimiento según la invención permite ventajosamente preparar, en compuestos intermedios, nanopartículas de Fe^0 en forma sustancialmente esférica y especialmente monodispersas, haciendo posible preparar nanopartículas de carburo de hierro también sustancialmente esféricas y monodispersas. Esto da como resultado una gran homogeneidad de calentamiento por las nanopartículas de carburo según la invención.

- 15 Además, el uso de dicho sistema de ligandos de ácido palmítico/hexadecilamina permite ventajosamente obtener porcentajes molares de la estructura cristalina de $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ en la nanopartícula superiores o iguales al 70%, de acuerdo con lo que está recomendado por la presente invención.

También permite la carburación directa de las nanopartículas de Fe^0 obtenidas, es decir, al contactar estas nanopartículas directamente con la fase gaseosa.

Por lo tanto, en realizaciones particulares de la invención, la etapa de carburación se implementa directamente en las nanopartículas de hierro cero-valente obtenidas al final de la etapa de descomposición del procedimiento.

- 20 El procedimiento de acuerdo con la invención también puede cumplir una o más, preferiblemente todas las siguientes características con respecto a la etapa de descomposición del precursor organometálico, para formar las nanopartículas de Fe^0 :

- la etapa de descomposición se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120 y 300°C, preferiblemente comprendida entre 120 y 180°C y, con preferencia, a aproximadamente 150°C;

- 25 - la etapa de descomposición se lleva a cabo durante un período comprendido entre 1 y 72 h, con preferencia, de aproximadamente 48 h;

- la etapa de descomposición se lleva a cabo en un disolvente orgánico aprótico con un punto de ebullición superior a 100 °C, en particular un disolvente aromático, por ejemplo, tolueno o mesitileno.

- 30 Dichas características permiten mejorar ventajosamente el control de las propiedades de las nanopartículas formadas.

El procedimiento según la invención, que cumple con una o más de las características anteriores, es ventajosamente sencillo de implementar. También demuestra ser más ventajoso en numerosos puntos que los procedimientos para preparar nanopartículas de carburo de hierro propuestas por la técnica anterior, además del hecho de que hace posible preparar nanopartículas con un alto contenido de estructura cristalina de $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$, y que permite controlar con precisión la cantidad de carbono introducido en esta estructura cristalina, lo que permite controlar el contenido de $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ en la nanopartícula.

- 35 En comparación con los procesos de la técnica anterior que implementan un sistema de ligandos de hexadecilamina/cloruro de hexadecilamonio, la realización particularmente preferida de la invención que usa el sistema de ácido palmítico/hexadecilamina tiene la ventaja en particular de evitar el riesgo de modificación de las propiedades magnéticas y catalíticas de las nanopartículas causadas por la acción del cloro.

En comparación con los procedimientos de la técnica anterior que usan pentacarbonilo de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ para llevar a cabo la carburación de nanopartículas de hierro, el procedimiento según la invención demuestra ser menos peligroso y menos difícil de llevar a cabo, y permite un control mucho más preciso de la carburación, así como la obtención de un núcleo de la fase cristalina pura $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$.

- 45 Cuando se desea preparar nanopartículas de carburo de hierro recubiertas en la superficie, al menos parcialmente, con un metal catalítico, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender una etapa posterior de tratamiento de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención poniendo en contacto un precursor organometálico de dicho metal catalítico, por ejemplo, un precursor de níquel, pudiendo realizarse este contacto en particular, pero no necesariamente, en presencia de hidrógeno.

- 50 Tal etapa de tratamiento de nanopartículas por la vía llamada organometálica es convencional en sí misma, y puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención, que pueden cumplir una o más de las características anteriores, para la producción de calor, después de la activación por inducción magnética. Las nanopartículas de carburo de hierro pueden usarse en particular para la hipermia, en el campo de la biomedicina, de acuerdo con los protocolos de uso convencionales en sí mismos, y aprovechando su SAR particularmente alta.

La presente invención se refiere, además, al uso de nanopartículas de carburo de hierro según la invención, que pueden cumplir una o más de las características anteriores, para la catálisis de reacciones químicas, siempre por activación por inducción magnética.

La reacción química puede ser en particular una reacción de reducción de dióxido de carbono o de monóxido de carbono a hidrocarburos, como una reacción de Sabatier o de Fischer-Tropsch, una reacción que las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención son ventajosamente capaces de catalizar por sí mismas, sin la adición de un catalizador específico adicional.

Por lo tanto, las nanopartículas de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente para el almacenamiento químico de energía en forma de hidrocarburos, por ejemplo, en forma de metano.

Para todas estas aplicaciones, las nanopartículas están sujetas a un campo magnético con una amplitud preferiblemente comprendida entre 10 y 65 mT, con una frecuencia comprendida entre 100 y 300 kHz. Los medios para generar este campo magnético son convencionales en sí mismos.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere así a un procedimiento para la catálisis de una reacción química usando nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la presente invención, que puede cumplir una o más de las características anteriores. De acuerdo con este procedimiento, las nanopartículas de carburo de hierro se introducen en un medio de reacción que contiene uno o más reactivos para la reacción química diana, y el medio de reacción se somete a un campo magnético capaz de causar un aumento en la temperatura de las nanopartículas hasta una temperatura superior o igual a una temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción química.

La activación de nanopartículas por inducción magnética se lleva a cabo preferiblemente usando un inductor de campo externo al reactor en el que se lleva a cabo la reacción. Se entiende que el término "inductor" significa cualquier sistema de inducción magnética que comprende órganos que generan un campo magnético, órganos que hacen posible controlar los valores de este campo magnético, así como su alimentación, que puede ser eléctrica u otra. En particular, los órganos que generan el campo magnético pueden colocarse en el reactor, en su pared o fuera del reactor.

En realizaciones particulares de la invención, el campo magnético se aplica a una primera amplitud, preferiblemente superior a 50 mT, durante un primer período de tiempo, preferiblemente con una duración comprendida entre 3 segundos y 1 minuto, luego a una segunda amplitud, inferior a dicha primera amplitud, preferiblemente comprendida entre 20 y 40 mT, durante un segundo período de tiempo, donde dicho segundo período de tiempo es más largo que dicho primer período de tiempo, y que es preferiblemente superior o igual a 4 horas. Tal modo de implementación es en particular bastante ventajoso desde el punto de vista del bajo consumo de energía necesario para llevar a cabo la reacción química.

En realizaciones particulares de la invención, en especial, particularmente adecuadas para configuraciones en las que las nanopartículas de carburo de hierro están cubiertas con un recubrimiento de un metal catalítico, por ejemplo, níquel, el campo magnético es aplicado al medio de reacción de manera pulsada.

En realizaciones particulares de la invención, las nanopartículas están soportadas sobre un soporte sólido, y la reacción química se lleva a cabo en un flujo de reactivos continuos. Por lo tanto, las nanopartículas de acuerdo con la invención se colocan en un reactor y el o los reactivos de la reacción se arrastran a través de este reactor en flujo continuo. La capacidad de calentamiento de las nanopartículas según la invención es entonces ventajosamente lo suficientemente alta como para permitir la obtención de una temperatura adecuada para la catálisis de la reacción química diana, a pesar de los cortos tiempos de contacto que ocurren entre las nanopartículas y el o los reactivos.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para la catálisis en fase gaseosa, en la que los reactivos están en forma gaseosa, así como para la catálisis en fase líquida, en la que los reactivos están en forma líquida.

En función del metal catalítico presente en su superficie, las nanopartículas de carburo de hierro según la invención también se pueden usar para muchas otras aplicaciones, por ejemplo, sin limitación:

- para la síntesis de metanol, recubiertas en la superficie con una mezcla de cobre y zinc Cu/Zn,
- para la catálisis de reacciones de hidrogenación, o como materiales de electrodos, recubiertas en la superficie de paladio o platino,
- para la catálisis de reacciones de carbonilación o hidrogenación, recubiertas en la superficie con rodio,

- para la catálisis de las reacciones de Sabatier o de Fischer-Tropsch, con una selectividad mejorada, como se describió anteriormente, recubiertas de cobalto, níquel o rutenio.

Las características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la luz de los ejemplos de implementación a continuación, proporcionados solo con fines ilustrativos y de ninguna manera limitativos de la invención, con el apoyo de las figuras 1 a 25, en las cuales:

- 5
- La figura 1 muestra los resultados de las pruebas de caracterización de nanopartículas de Fe^0 de 9,0 nm preparadas de acuerdo con la invención, (a) por microscopía electrónica de transmisión, (b) por difracción de rayos X;
- 10
- la figura 2 muestra los resultados de las pruebas de caracterización en nanopartículas de Fe^0 12,5 nm preparadas de acuerdo con la invención, (a) por microscopía electrónica de transmisión, (b) por difracción de rayos X;
- la figura 3 muestra los resultados de las pruebas de caracterización de nanopartículas de carburo de hierro de 13,0 nm al 80% en moles de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ de acuerdo con la invención, (a) y (b) por microscopía electrónica de transmisión con dos aumentos diferentes, (c) por difracción de rayos X, (d) por espectroscopia de Mössbauer;
- 15
- la figura 4 muestra los resultados de las pruebas de caracterización de nanopartículas de carburo de hierro de 15,0 nm al 80% en moles de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ de acuerdo con la invención, (a) por microscopía electrónica de transmisión, (b) por difracción de rayos X, (c) por espectroscopia de Mössbauer;
- la figura 5 muestra los resultados de las pruebas de caracterización de nanopartículas de carburo de hierro de 9,7 nm al 59% en moles de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ de acuerdo con la invención, (a) por microscopía electrónica de transmisión, (b) por difracción de rayos X, (c) por espectroscopia de Mössbauer;
- 20
- la figura 6 muestra los resultados de las pruebas de caracterización de nanopartículas de carburo de hierro al 80% en moles de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ cubiertas con níquel de acuerdo con la invención, (a) por microscopía electrónica de transmisión, (b) por difracción de rayos X, (c1) por STEM, (c2) por STEM-EDX dirigido sobre hierro y (c3) por STEM-EDX dirigido sobre níquel;
- 25
- la figura 7 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de óxido de hierro de la técnica anterior (FeONP), nanopartículas de hierro preparadas según un procedimiento de acuerdo con la invención (FeNP2), nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención (FeCNP2) y nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la técnica anterior (FeCcomp1);
- 30
- la figura 8 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de hierro preparadas según un procedimiento de acuerdo con la invención (FeNP1), nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención (FeCNP1, FeCNP3, FeCNP4 y FeCNP5) y nanopartículas de carburo de hierro comparativas (FeCcomp2, FeCcomp3, FeCcomp4, FeCcomp6, FeCcomp7);
- 35
- la figura 9 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de hierro preparadas según un procedimiento de acuerdo con la invención (FeNP2), nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención (FeCNP2) y nanopartículas de carburo de hierro comparativas (FeCcomp8, FeCcomp9, FeCcomp10);
- 40
- la figura 10 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de carburo de hierro conformes a la invención de diferentes tamaños FeCNP1 y FeCNP2;
- la figura 11 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con invención (FeCNP2) y nanopartículas de carburo de hierro recubiertas de níquel según la invención (FeC@Ni);
- 45
- la figura 12 representa un gráfico que muestra, por un lado, la tasa de conversión de CO_2 y, por otro lado, el rendimiento de hidrocarburos, en función de la amplitud del campo magnético aplicado, durante el uso de nanopartículas de carburo de hierro según la invención para la catálisis de la reacción de Sabatier;
- 50
- la figura 13 muestra el espectro de masa de la fase gaseosa obtenida después de la implementación de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención para la catálisis de la reacción de Sabatier, bajo un campo magnético de 30 mT a 300 kHz;
- la figura 14 muestra el espectro de masa de la fase gaseosa obtenida al final de la implementación de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención para la catálisis de la reacción de Sabatier, bajo un campo magnético de 40,2 mT a 300 kHz;

- la figura 15 muestra el difractograma de rayos X de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención después de una reacción de catálisis de la reacción de Sabatier, bajo un campo magnético de 40,2 mT a 300 kHz durante 8 h;
- 5 - la figura 16 muestra los espectros de Mössbauer obtenidos para nanopartículas según la invención (b/ obtenidas con un tiempo de carburación de 96 h, c/ obtenidas con un tiempo de carburación de 140 h) y para nanopartículas de carburo de hierro preparadas según mismo protocolo, pero con un tiempo de carburación de 48 h (a/), no de acuerdo con la invención;
- 10 - la figura 17 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de hierro cero-valente (Fe^0), y nanopartículas de carburo de hierro preparadas a partir de estas nanopartículas de hierro cero-valente: según un procedimiento de acuerdo con la invención usando un tiempo de carburación de 96 h (NP96) o un tiempo de carburación de 140 h (NP140), o de acuerdo con un procedimiento que implementa un tiempo de carburación de 48 h (NP48);
- 15 - la figura 18 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de carburo de hierro preparadas: según un procedimiento de acuerdo con la invención que implementa para la etapa de carburación un tamiz molecular y un tiempo de carburación de 40 h (NP40TM) o ningún tamiz molecular y un tiempo de carburación de 140 h (NP140S), o según un procedimiento usando un tiempo de carburación de 48 horas sin tamiz molecular (NP48S);
- 20 - la figura 19 representa un gráfico que muestra la tasa específica de absorción (SAR), en función de la amplitud del campo magnético, para una prueba de hipertermia por inducción magnética a 100 kHz realizada en nanopartículas de carburo de hierro preparadas: según un procedimiento de acuerdo con la invención que utiliza un tamiz molecular y un tiempo de carburación de 24 h (NP24TM, experimento realizado por duplicado) o ningún tamiz molecular y un tiempo de carburación de 120 h (NP120S), o según un procedimiento que utiliza un tiempo de carburación de 24 h sin tamiz molecular (NP24S);
- 25 - la figura 20 muestra un gráfico que representa, en función de la amplitud del campo magnético aplicado, la tasa de conversión de dióxido de carbono (CO_2) y las tasas de formación de metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO) durante la implementación de un procedimiento para catalizar la reacción de Sabatier de acuerdo con la invención, llevada a cabo en un flujo de reactivos continuos, usando nanopartículas de carburo de hierro recubiertas con níquel y apoyadas en un soporte sólido de acuerdo con la invención;
- 30 - la figura 21 representa un cromatograma en fase gaseosa obtenido a la salida del reactor durante la implementación del procedimiento de la figura 20, para una amplitud de campo magnético de 40 mT;
- la figura 22 muestra una imagen de microscopía electrónica de un grano de soporte sólido dopado con rutenio y nanopartículas de soporte de carburo de hierro de acuerdo con la invención;
- 35 - la figura 23 muestra un gráfico que representa, en función de la amplitud del campo magnético aplicado, la tasa de conversión de dióxido de carbono (CO_2), la tasa de formación de monóxido de carbono (CO) y la selectividad de la formación de metano (CH_4) durante la implementación de un procedimiento para catalizar la reacción de Sabatier de acuerdo con la invención, realizada en un flujo de reactivos continuos, utilizando nanopartículas de carburo de hierro cubiertas y apoyadas en un soporte sólido dopado con rutenio de acuerdo con la invención;
- 40 - la figura 24 representa un cromatograma en fase gaseosa obtenido a la salida del reactor durante la implementación del procedimiento de la figura 23, para una amplitud de campo magnético de 28 mT;
- y la figura 25 representa un gráfico que muestra, en función del tiempo, la evolución de la temperatura en el reactor, la tasa de conversión de dióxido de carbono (CO_2), la tasa de formación de monóxido de carbono (CO) y la selectividad de formación de metano (CH_4) durante la implementación del procedimiento de la figura 23, en un campo magnético de amplitud 28 mT.
- 45

A/Materiales y métodos

- Todas las síntesis de compuestos no comerciales se llevaron a cabo bajo argón utilizando botellas de Fischer-Porter, una guantera y una rampa de vacío/argón. El mesitileno (99%), el tolueno (99%) y el tetrahidrofurano (THF, 99%) se compraron de VWR Prolabo, se purificaron sobre alúmina y se desgasificaron mediante tres ciclos de congelación-bombeo-licuefacción. Los productos comerciales hexadecilamina (HDA, 99%) y ácido palmítico (AP) se compraron de Sigma-Aldrich. El dímero de bis(amido)hierro(II) $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ y el (1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno)rutenio(0)(Ru(COD)(COT)) se compraron de NanoMePS. El acetilacetato de níquel (II) se adquirió de Sigma Aldrich. Las nanopartículas de $\text{Fe}(0)$ de 9,0 nm se sintetizaron o compraron de NanoMePS. Todos estos compuestos se usaron sin purificación adicional.
- 50
- 55 El tamiz molecular (0,4 nm de poro, diámetro 2 mm) se adquirió de Merck (CAS 1318-02-1) y se activó al vacío a

200°C durante 3 h. El soporte Siralox® se obtuvo de la empresa Sasol.

Caracterización

- El tamaño y la morfología de las muestras sintetizadas se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (MET). Se obtuvieron imágenes de microscopia convencional utilizando un microscopio JEOL (modelo 1400) que funciona a 120 kV. Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro PANalyticalEmpyrean usando una fuente de Co-Ka a 45 kV y 40 mA. Estos estudios se llevaron a cabo en muestras de polvo preparadas y selladas bajo argón. Los análisis de espectrometría de masa se realizaron en un espectrómetro de análisis de gas Pfeiffer VacuumThermostar™ GSD 320. El estado de los átomos de hierro y su entorno se determinó mediante espectroscopia de Mössbauer (Wissel, fuente 57Co).
- Los análisis de cromatografía en fase gaseosa acoplados a espectrometría de masa (GC-MS) se llevaron a cabo en un cromatógrafo en fase gaseosa PerkinElmer 580 acoplado a un espectrómetro de masa Clarus® SQ8T. La conversión de dióxido de carbono CO₂, el rendimiento de metano CH₄, el rendimiento de monóxido de carbono CO y la selectividad de metano se calcularon a partir de cromatogramas en fase gaseosa, después de la calibración del detector TCD. Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, Quantum Device PPMS EverCool-II®). Las nanopartículas se diluyeron previamente (100 veces) en tetracosano para eliminar las interacciones magnéticas.

B/Síntesis de nanopartículas de hierro cero-valente

Protocolo general

- En una guantera, el precursor de hierro {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂, el ácido palmítico y la hexadecilamina se pesan por separado en cajas de pastillas de 15 mL y se disuelven en mesitileno. La solución verde que contiene el precursor de hierro se introduce en una botella de Fischer-Porter, seguida de ácido palmítico y hexadecilamina. La botella de Fischer-Porter se saca de la guantera y se agita en un baño de aceite a 32°C. Luego se purga de su argón y se presuriza con dihidrógeno, entre 1 y 10 bares. La mezcla se agita vigorosamente a una temperatura de entre 120 y 180°C durante 1 a 72 horas.
- Una vez que se completa la reacción, la botella de Fischer-Porter se retira del baño de aceite y se deja enfriar bajo agitación. Una vez a temperatura ambiente, entra en una guantera y se desgasifica. Las nanopartículas de hierro obtenidas se lavan por decantación magnética, tres veces con tolueno y tres veces con THF. Finalmente, las nanopartículas de hierro se secan bajo una rampa de vacío. Luego se caracterizan por microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibratoria (VSM) y análisis elemental (ATG).

Ejemplo 1 - Síntesis de nanopartículas de Fe⁰ de 9,0 nm

El protocolo general anterior se aplica con los siguientes parámetros: el precursor de hierro {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (1,0 mmol; 753,2 mg), ácido palmítico (1,2 equivalentes/Fe, 2,4 mmol; 615,4 mg) y hexadecilamina (1 equivalente/Fe, 2,0 mmol; 483,0 mg) se disuelven en 5 mL, 10 mL y 5 mL de mesitileno, respectivamente.

- La solución verde que contiene el precursor de hierro se introduce en una botella de Fischer-Porter (enjuague del organizador de pastillas con 5 mL de mesitileno), seguido de ácido palmítico (enjuague del pastillero con 10 mL de mesitileno) y hexadecilamina (enjuague el pastillero con 5 mL de mesitileno). La botella de Fischer-Porter se cierra, se saca de la guantera y se coloca bajo agitación en un baño de aceite a 32 °C. Luego se purga de su argón y se presuriza con hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita vigorosamente a 150 °C durante 48 h.
- Las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeNP1, se caracterizan. Los resultados obtenidos por TEM y DRX se muestran en la figura 1, respectivamente en (a) y (b). Se observa que son esféricas, monodispersas, de diámetro D = 9,0 nm ± 0,5 nm, y formadas por una fase cristalina de Fe⁰ bcc.

Ejemplo 2 - síntesis de nanopartículas de Fe⁰ de 12,5 nm

- El protocolo general anterior se aplica con los siguientes parámetros: el precursor de hierro {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (1,0 mmol; 753,2 mg), ácido palmítico (1,3 equivalentes/Fe, 2,6 mmol; 666,4 mg) y hexadecilamina (1 equivalente/Fe, 2,0 mmol; 483,0 mg) se disuelven en 5 mL, 10 mL y 5 mL de mesitileno, respectivamente. Las siguientes etapas se llevan a cabo de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior. El resto de la síntesis, así como la purificación y la caracterización se continúan como en el Ejemplo 1.

- Las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeNP2, se caracterizan. Los resultados obtenidos por TEM y DRX se muestran en la figura 2, respectivamente en (a) y (b). Observamos que son esféricas, monodispersas, de diámetro D = 12,5 nm ± 0,7 nm, y formadas por una fase cristalina de Fe⁰ bcc.

C/ Síntesis de nanopartículas de carburo de hierro

Protocolo general

En una guanterera, las nanopartículas de Fe^0 se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno. La botella de Fischer-Porter se cierra y se saca de la guanterera, se purga de argón y luego se presuriza con monóxido de carbono (entre 1 y 10 bares) e hidrógeno (entre 1 y 10 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 120-180 °C durante un tiempo comprendido entre 1 min y 200 h.

- 5 Una vez que se completa la reacción, la botella de Fischer-Porter se retira del baño de aceite y se deja enfriar con agitación. Una vez a temperatura ambiente, entra en una guanterera y se desgasifica. Las nanopartículas obtenidas se lavan, mediante lavado magnético, 3 veces con tolueno, luego se secan bajo una rampa de vacío. El polvo negro obtenido se analiza en TEM, DRX, VSM, espectroscopia de Mössbauer y análisis elemental.

10 Ejemplo 3 - síntesis de nanopartículas de carburo de hierro de 13,0 nm que contienen el 83% de la estructura cristalina $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$

El protocolo general anterior se aplica con los siguientes parámetros: las nanopartículas de Fe^0 obtenidas en el Ejemplo 2 anterior (1 mmol de Fe; 100 mg) se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en el mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante 120 h.

- 15 Las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeCNP1, se caracterizan. Los resultados obtenidos por TEM (en dos aumentos diferentes), DRX y espectroscopia de Mössbauer se muestran en la figura 3, respectivamente en (a), (b), (c) y (d). Se observa que las nanopartículas son esféricas, monodispersas, de diámetro $D = 13,1 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$, y que comprenden un núcleo monocristalino de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$. La espectroscopia de Mössbauer muestra que su contenido es del 83% molar de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ y del 17% molar de Fe_5C_2 . Los resultados de VSM a 300 K indican además una magnetización de saturación de Ms de aproximadamente 151 emu/g.

20 Ejemplo 4 - síntesis de nanopartículas de carburo de hierro de 15,0 nm que contienen el 82% de la estructura cristalina $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$

- 25 El protocolo general anterior se aplica con los siguientes parámetros: las nanopartículas de Fe^0 obtenidas en el Ejemplo 2 anterior (1 mmol de Fe; 100 mg) se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en el mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se cierra y se saca de la guanterera, se purga de su argón y luego se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante 140 h.

- 30 Las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeCNP2, se caracterizan. Los resultados obtenidos por TEM, DRX y espectroscopia de Mössbauer se muestran en la figura 4, respectivamente en (a), (b) y (c). Se observa que las nanopartículas son esféricas, monodispersas, de diámetro $D = 15,0 \text{ nm} \pm 0,9 \text{ nm}$, y que comprenden un núcleo monocristalino de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$. La espectroscopia de Mössbauer muestra que su contenido molar es del 82% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ y del 18% de Fe_5C_2 . Los resultados de VSM a 300 K indican, además, una magnetización de saturación de Ms de aproximadamente 170 emu/g

Ejemplos 5-7

- 35 Las nanopartículas de carburo de hierro se preparan de acuerdo con el protocolo general anterior, para tiempos de carburación diferentes.

- 40 Los parámetros operativos utilizados son los siguientes: las nanopartículas de Fe^0 obtenidas en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2 anterior (1 mmol de Fe; 100 mg) se colocan en la botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante un tiempo de carburación t.

Las nanopartículas obtenidas se caracterizan. El análisis DRX verifica que su núcleo consista exclusivamente en $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$. Su contenido molar de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ también se determina mediante espectroscopia de Mössbauer.

Las características de las nanopartículas así preparadas y los parámetros operativos utilizados para su preparación se resumen en la Tabla 1 a continuación.

- 45 Tabla 1 - características de las nanopartículas de acuerdo con la invención y parámetros operativos para su preparación

Referencia	Nanopartículas de Fe^0	Duración de la carburación t (h)	Diámetro de las nanopartículas (nm)
FeCNP3	FeNP1	72	12,1
FeCNP4	FeNP1	96	13,1
FeCNP5	FeNP1	144	13,3

Ejemplo comparativo 1 - síntesis de nanopartículas de carburo de hierro de 9,7 nm que contienen el 59% de la estructura cristalina $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$

- 5 El protocolo general anterior se aplica con los siguientes parámetros: las nanopartículas de FeO obtenidas en el Ejemplo 1 anterior (1 mmol de Fe ; 100 mg) se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bar) e hidrógeno (2 bar). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante 24 h.

- 10 Las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeCcomp2 , se caracterizan. Los resultados obtenidos por TEM, DRX y espectroscopia de Mössbauer se muestran en la figura 5, respectivamente en (a), (b) y (c). Se observa que las nanopartículas son esféricas, monodispersas, de diámetro $D = 9,7 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$, y que comprenden un núcleo monocristalino de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$. La espectroscopia de Mössbauer muestra que su contenido molar es del 59% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, 16% de Fe_5C_2 , 21% de Fe^0 y 4% de fase paramagnética (amorfa). Los resultados de VSM a 300 K indican además una magnetización de saturación M_s de aproximadamente 150 emu/g.

Ejemplos comparativos 2 a 9

- 15 Las nanopartículas de carburo de hierro se preparan de acuerdo con el protocolo general anterior, para tiempos de carburación de menos de 72 h.

- 20 Los parámetros operativos utilizados son los siguientes: las nanopartículas de Fe^0 obtenidas en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2 anterior (1 mmol de Fe ; 100 mg) se colocan en la botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante un tiempo de carburación t .

Las nanopartículas obtenidas se caracterizan. El análisis DRX establece que su núcleo consiste en $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ o una mezcla de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ y Fe^0 . Su contenido molar de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ también se determina mediante espectroscopia de Mössbauer.

- 25 Las características de las nanopartículas así preparadas y los parámetros operativos utilizados para su preparación se resumen en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2 - características de nanopartículas comparativas y parámetros operativos para su preparación

Referencia	Nanopartículas de Fe^0	Duración de la carburación t (h)	Composition du cœur	% molaire de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$
FeCcomp3	FeNP1	48	$\text{Fe}_{2,2}\text{C}$	-
FeCcomp4	FeNP1	16	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-
FeCcomp5	FeNP1	8	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-
FeCcomp6	FeNP1	4	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-
FeCcomp7	FeNP1	2	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-
FeCcomp8	FeNP2	48	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	67
FeCcomp9	FeNP2	15	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-
FeCcomp10	FeNP2	4	$\text{Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}^0$	-

D/ Síntesis de nanopartículas de carburo de hierro recubiertas de níquel

Protocolo general

- 30 En una guantera, las nanopartículas de carburo de hierro se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno. Se agrega ácido palmítico para facilitar la redispersión de las nanopartículas y mejorar su estabilidad en solución. El precursor de níquel $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (bis(acetilacetato)níquel) previamente disuelto en mesitileno, se introduce en la botella de Fischer-Porter. La botella se cierra y se saca de la guantera, luego se pasa por ultrasonido durante 15 segundos a 10 minutos (preferiblemente 1 minuto). La mezcla se agita vigorosamente
- 35 bajo argón a $120\text{-}180^\circ\text{C}$ (preferiblemente 150°C) durante 10 min a 4 h (preferiblemente 1 h) para homogeneizar la solución. Finalmente, la botella de Fischer-Porter se pone a presión de hidrógeno comprendida entre 1 y 10 bares (preferiblemente 3 bares). La mezcla se agita vigorosamente a 150°C durante un período de entre 1 y 48 h

(preferiblemente durante 24 h).

Una vez que se completa la reacción, la botella de Fischer-Porter se retira del baño de aceite y se deja enfriar con agitación. Una vez a temperatura ambiente, se somete a ultrasonido durante 15 segundos a 10 minutos (preferiblemente 1 minuto) y luego se introduce en una guantera. Las nanopartículas se lavan, mediante lavado magnético, tres veces con tolueno y luego se secan bajo una rampa de vacío. Las nanopartículas obtenidas se analizan en TEM, DRX, VSM, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopia electrónica de barrido de transmisión junto con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (STEM-EDX).

Ejemplo 8

El protocolo general anterior se aplica a partir de las nanopartículas de carburo de hierro obtenidas en el Ejemplo 4 anterior, con los parámetros operativos descritos a continuación.

Las nanopartículas (1 mmol; 80 mg) se redispersan en mesitileno (15 mL). Se agrega ácido palmítico (0,5 mmol; 128,4 mg). El precursor de níquel $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0,5 mmol; 129,3 mg), previamente disuelto en mesitileno (10 mL + 5 mL de enjuague), se introduce en la botella de Fischer-Porter. Se cierra, se retira de la guantera y luego se pasa a ultrasonido durante 1 minuto. La mezcla se agita vigorosamente bajo argón a 150°C durante 1 h. Finalmente, la botella Fischer-Porter se presuriza con hidrógeno (3 bares). La mezcla se agita vigorosamente a 150°C durante 24 h.

Una vez a temperatura ambiente, la botella de Fischer-Porter se somete a ultrasonido durante 1 minuto.

Se caracterizan las nanopartículas obtenidas, en lo sucesivo denominadas FeC@Ni1 . Los resultados obtenidos por TEM, DRX y STEM-EDX se muestran en la figura 6, respectivamente en (a), (b) y (c1) (imagen STEM sin procesar), (c2) (imagen STEM-EDX dirigida al hierro) y (c3) (imagen STEM-EDX dirigida al níquel). Se observa que las nanopartículas son esféricas, monodispersas, de diámetro $D = 15,2 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$. El análisis DRX confirma la presencia del núcleo cristalino que consiste en $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, y muestra el crecimiento de níquel en forma metálica en la superficie de las nanopartículas, así como la ausencia de óxidos de níquel. El análisis STEM-EDX confirma que el hierro se concentra en el núcleo de las nanopartículas y que el níquel está presente en la superficie.

E/ Mediciones de hipertermia por inducción magnética

Protocolo general

En una guantera, se colocan 10 mg de nanopartículas en un tubo al que se agregan 0,5 mL de mesitileno. El tubo se saca de la guantera y se trata durante 1 minuto con ultrasonido para obtener una solución coloidal de nanopartículas. Luego se coloca el tubo en un calorímetro que contiene 2 mL de agua desionizada. El calorímetro se expone a un campo magnético alterno (100 kHz, amplitud ajustable entre 0 y 47 mT) durante 40 segundos y el calentamiento del agua se mide con dos sondas de temperatura ópticas. El aumento de la temperatura está determinado por la pendiente promedio de la función $\Delta T/\Delta t$. Finalmente, la SAR (Specific Absorption Rate) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$SAR = \frac{\sum C_{pi} m_i \Delta T}{m_{Fe} \Delta t}$$

en la que: C_{pi} representa la capacidad calorífica del compuesto i ($C_p = 449 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para nanopartículas de Fe, $C_p = 1750 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para mesitileno, $C_p = 4186 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para agua y $C_p = 720 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para vidrio); m_i representa la masa del compuesto i ; m_{Fe} representa la masa de hierro en la muestra.

Experimento 1

Se lleva a cabo un primer experimento para las nanopartículas de Fe^0 del Ejemplo 2 (FeNP2) y las nanopartículas de carburo de hierro del Ejemplo 4 (FeCNP2).

A título comparativo, también se prueban en nanopartículas paralelas de carburo de hierro preparadas de acuerdo con el protocolo descrito en la publicación de Meffre et al, 2012, Nanoletters, 4722-4728, de composición 43% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, 43% de Fe_5C_2 , 14% de especies paramagnéticas (FeCcomp1).

Los resultados obtenidos también se comparan con los presentados para las nanopartículas de óxido de hierro en la publicación de Pellegrino et al, 2014, J. Mater. Chem. B, 4426-4434, descritos para presentar una alta SAR (FeONP).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.

Se observa que las nanopartículas de acuerdo con la invención FeCNP2 tienen rendimientos de hipertermia muy superiores a los de las otras nanopartículas.

Experimento 2

5 Las SAR máximas obtenidas a 100 kHz, para un campo magnético de amplitud 47 mT, para las diversas nanopartículas a continuación, se indican en la Tabla 3 de abajo.

Tabla 3 - SAR máximas obtenidas a 100 kHz para nanopartículas de acuerdo con la invención y nanopartículas comparativas

Nanopartícula	SARmax (W/g)
FeNP1	425
FeCcomp6	1070
FeCcomp5	450
FeCcomp4	95
FeCcomp3	890
FeCcomp2	45
FeCNP1	1630
FeCNP3	1485
FeNP2	1220
FeCcomp9	660
FeCcomp8	100
FeCNP2	3300

10 Se observa que las nanopartículas de acuerdo con la invención tienen SAR mucho más altas que las de las nanopartículas comparativas, y las de las nanopartículas de hierro cero-valente utilizadas para su preparación.

Experimento 3

15 Las nanopartículas de hierro cero-valente FeNP1, las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención (FeCNP1, FeCNP3, FeCNP4 y FeCNP5) y las nanopartículas comparativas de carburo de hierro (FeCcomp2, FeCcomp3, FeCcomp4, FeCcomp6, FeCcomp7), obtenidos de estas nanopartículas de FeNP1, se someten al protocolo de prueba anterior. SAR se mide para diferentes magnitudes del campo magnético.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.

20 Se observa que no solo las nanopartículas de acuerdo con la invención tienen SAR mucho más altas que las nanopartículas comparativas, sino también que su rendimiento de hipertermia se ejerce en campos magnéticos de baja amplitud, desde 25 mT para algunos. Estos rendimientos son altos a partir de aproximadamente 38 mT para todas las nanopartículas de acuerdo con la invención.

Experimento 4

25 Las nanopartículas de hierro cero-valente FeNP2, las nanopartículas de carburo de hierro según la invención (FeCNP2) y las nanopartículas comparativas de carburo de hierro (FeCcomp8, FeCcomp9, FeCcomp10), obtenidas de estas nanopartículas de FeNP2, están sujetas al protocolo de prueba anterior. SAR se mide para diferentes magnitudes del campo magnético.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 9.

Se observa que las nanopartículas de acuerdo con la invención no solo tienen una SAR mucho más alta que las nanopartículas comparativas, sino que también su rendimiento de hipertermia se ejerce en campos magnéticos de baja amplitud, y son particularmente altas de aproximadamente 25 mT.

30 Experimento 5 - influencia del tamaño de las nanopartículas

La SAR de las nanopartículas de acuerdo con la invención FeCNP1 (diámetro de aproximadamente 13 nm) y FeCNP2 (diámetro de aproximadamente 15 nm) se someten al protocolo de prueba anterior.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 10.

- 5 Se observa que los dos tipos de nanopartículas tienen un alto poder de calentamiento, sin embargo, las nanopartículas de tamaño de aproximadamente 15 nm son más eficaces que las nanopartículas de tamaño de aproximadamente 13 nm.

Experimento 6

La SAR de las nanopartículas de acuerdo con la invención FeCNP2 y FeC@Ni se someten al protocolo de prueba anterior.

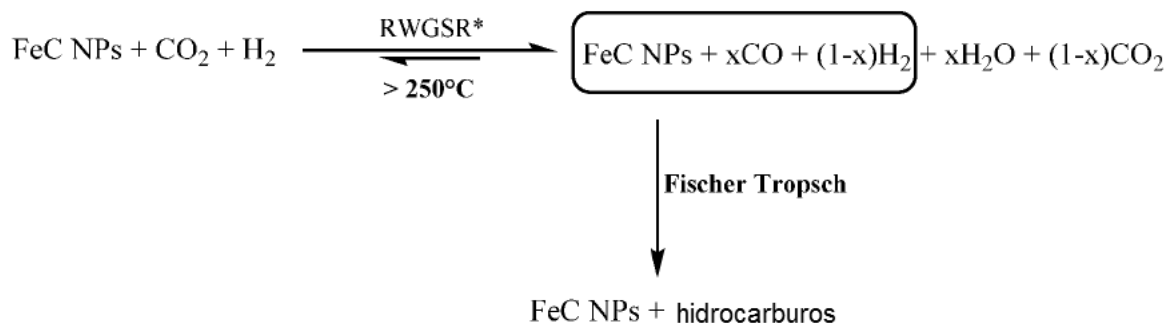
- 10 Los resultados obtenidos se muestran en la figura 11.

Se observa que las nanopartículas recubiertas con níquel tienen un poder de calentamiento sustancialmente equivalente al de las nanopartículas no cubiertas para campos magnéticos superiores a 40 mT.

F/ Catálisis de la reacción de Sabatier por inducción

Protocolo general

- 15 Las nanopartículas de carburo de hierro se utilizan para catalizar la reacción de Sabatier, de acuerdo con el esquema de reacción:



* Reacción inversa de la conversión de gas a agua: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

en el que FeC NPs representa las nanopartículas de carburo de hierro.

- 20 Para este propósito, en una guanteras, el catalizador en forma de polvo (10 mg) se coloca en una botella de Fischer-Porter con un medidor de presión en la parte superior para controlar la variación de presión durante la reacción, sin ningún disolvente. La botella de Fischer-Porter se cierra, dejando la guanteras, vacía de su argón y bajo presión de CO_2 (1 equivalente; 0,8 bar: de -1 bar a -0,2 bares) y H_2 (4 equivalentes; 3,2 bares: de -0,2 bares a 3 bares). La botella de Fischer-Porter se expone a un campo magnético alterno (300 kHz, amplitud ajustable de entre 0 y 64 mT)
- 25 durante 8 h. Al final de la reacción, la fase gaseosa se analiza por espectrometría de masa para identificar los compuestos formados.

Experimento 1

- 30 En este experimento, se utilizan las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención FeCNP2. Los resultados obtenidos, en términos de, por un lado, la tasa de conversión de CO_2 y, por otro lado, el rendimiento de hidrocarburo(s), en función de la amplitud del campo magnético aplicado, se muestran en la figura 12. Estos resultados muestran que la tasa de conversión de CO_2 es cercana al 100% a amplitudes de campo magnético incluso por debajo de 30 mT. El rendimiento de hidrocarburos es muy alto, del orden del 80% más allá de 30 mT, sin haber recurrido al dopaje con otro elemento como el cobalto o el rutenio.

- 35 El espectro de masa obtenido para la fase gaseosa a 30 mT se muestra en la figura 13. Allí se observa que el metano (CH_4) es el compuesto mayoritariamente formado.

Por lo tanto, las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención exhiben muy buena actividad catalítica en un campo superior o igual a 30 mT. La selectividad al metano también es muy alta, de aproximadamente el 80%.

Experimento 2

En este experimento, se usan las nanopartículas de carburo de hierro recubiertas de níquel de acuerdo con la invención FeC@Ni, y las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención FeCNP2.

5 Los protocolos operativos difieren de los descritos anteriormente con respecto a la duración de la aplicación del campo magnético y la amplitud de este último.

Los parámetros operativos exactos y los resultados asociados, en términos de tasa de conversión de CO₂, rendimiento de hidrocarburos y selectividad con respecto al metano, se muestran en la Tabla 4 de abajo.

Tabla 4 - Parámetros operativos y resultados de la catálisis de la reacción de Sabatier por inducción magnética de nanopartículas de acuerdo con la invención

Nanopart.	Duración de inducción y amplitud del campo	Tasa de conversión del CO ₂ (%)	Rendimiento de hidrocarburo (%)	Selectividad/metano (%)
FeC@Ni	3 h a 64 mT	84	74	97
FeC@Ni	activación 5 s a 64 mT, luego 8 h a 25 mT	36	27	>99
FeCNP2	8 h a 64 mT	>98	76	80

Se deduce que:

- para las nanopartículas recubiertas de níquel, la reacción es casi cuantitativa en 3 h a 64 mT, y la selectividad para el metano es casi total. También parece del espectro de masa (no mostrado) que el dióxido de carbono se convierte cuantitativamente, por un lado, en metano y, por otro lado, en una pequeña cantidad de monóxido de carbono;

15 - con la misma amplitud de campo magnético, las nanopartículas recubiertas de níquel permiten obtener rendimientos similares en hidrocarburos y una mayor selectividad en metano, en comparación con las nanopartículas no cubiertas, y esto en duraciones mucho más cortas;

20 - para nanopartículas recubiertas de níquel, después de la activación durante unos segundos a 64 mT, luego 8 h a 25 mT, se observa una actividad catalítica, aunque a un valor de 25 mT, la SAR de las nanopartículas es cero (véase la figura 11). Esto demuestra que es posible catalizar la reacción de Sabatier con bajo consumo de energía, mediante una primera fase de activación muy corta en un campo magnético alto, seguida de una fase en el campo magnético de amplitud mucho más baja.

25 Por lo tanto, en el caso de nanopartículas de carburo de hierro recubiertas de níquel, es posible activar la reacción en campo alto (64 mT) durante unos segundos y luego trabajar en campo bajo (25 mT) durante varias horas. La reacción es exotérmica, una vez iniciada, es ventajosamente posible mantenerla a bajo costo energético.

A título comparativo, se aplicó el mismo protocolo para las nanopartículas de carburo de hierro de la técnica anterior (que contienen un 43% de Fe₂C, preparadas de acuerdo con la publicación de Meffre et al., 2012, Nanoletters, 12, 4722- 4728). No se ha observado actividad catalítica para estas nanopartículas.

Experimento 3

30 En este experimento, se utilizan las nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con la invención FeCNP1. La amplitud del campo magnético se establece en 40,2 mT.

El espectro de masa obtenido para la fase gaseosa al final de la reacción se muestra en la figura 14. Se deduce una tasa de conversión de CO₂ de aproximadamente el 55%, y un rendimiento de hidrocarburos de aproximadamente el 37%, siendo el metano el compuesto formado principalmente.

35 Al final de la reacción, las nanopartículas se analizan por rayos X. El difractograma obtenido se muestra en la figura 15. Cuando se compara con el difractograma de rayos X de las nanopartículas antes de la catálisis, que se muestra en la figura 3(c), se puede ver que las nanopartículas han sufrido solo una modificación muy leve de su estructura durante la reacción. El catalizador que comprende las nanopartículas puede reutilizarse varias veces sin pérdida de actividad.

40 La descripción anterior demuestra claramente que las nanopartículas de carburo de hierro según la invención tienen la capacidad de catalizar la reacción de Sabatier por inducción magnética. Para las nanopartículas probadas, se obtiene una conversión total de dióxido de carbono a 30 mT y 300 kHz, sin usar un catalizador adicional. En las condiciones probadas, se observa poco cambio en el catalizador.

G/ Medidas comparativas de hipertermia por inducción magnética

Síntesis de nanopartículas de carburo de hierro

Las nanopartículas de carburo de hierro se preparan con los siguientes tiempos de carburación diferentes, del mismo lote de nanopartículas de Fe^0 de 12,5 nm, obtenidas en el Ejemplo 2 anterior.

- 5 El protocolo general es el descrito en el Ejemplo 4 anterior, solo varía el tiempo de carburación y es igual a 48 h (nanopartículas NP48), 96 h (nanopartículas NP96) o 140 h (nanopartículas NP140).

- 10 Los espectros de Mössbauer para cada una de estas nanopartículas se muestran en la figura 16. Las composiciones para las nanopartículas indicadas en la tabla 5 se deducen de ellas. Las nanopartículas NP96 y NP140 están de acuerdo con la invención, mientras que las nanopartículas NP48 no están de acuerdo con la invención, ya que tienen un contenido molar de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ insuficiente.

Las propiedades de hipertermia de estas nanopartículas se analizaron como se describe en el Ejemplo E/ anterior. Las curvas que presentan, para cada una, la SAR en función de la amplitud del campo magnético, se muestran en la figura 17. Las SAR máximas para cada uno se muestran en la tabla 5 de abajo.

- 15 Tabla 5 - Composición y SAR máxima para las nanopartículas de carburo de hierro conformes (NP96, NP140) o no conformes con la invención

Nanopartícula	Composición	SARmax (W/g)
Fe^0	-	650
NP48	54% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, 23% de Fe_5C_2 , 18% de $\text{Fe}(0)$, 5% de otros	460
NP96	72% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, 24% de Fe_5C_2 , 4% de $\text{Fe}(0)$	2120
NP140	83% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, 17% de Fe_5C_2	3220

Se observa que las nanopartículas de acuerdo con la invención NP96 y NP140 exhiben rendimientos hipotérmicos muy superiores a los de otras nanopartículas (NP48).

H/ Síntesis de nanopartículas de carburo de hierro con eliminación de agua

- 20 Protocolo general

- 25 En una guantera, las nanopartículas de Fe^0 se colocan en una botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno. La parte superior de la botella de Fischer-Porter utilizada tiene un cartucho de vidrio injertado en la pared (botella de Fischer-Porter fabricada por la empresa Avitec) en la cual se introduce un tamiz molecular previamente activado (aproximadamente 1,5 g). El tamiz molecular no está en contacto con la solución de nanopartículas y permanece a temperatura moderada. La botella de Fischer-Porter se cierra y se saca de la guantera, se purga de argón y luego se presuriza con monóxido de carbono (entre 1 y 10 bares) e hidrógeno (entre 1 y 3 bares) para obtener una sobrepresión de 3 bares en la botella. La mezcla se agita luego vigorosamente a 120-180°C durante 1 min a 200 h.

- 30 Una vez que se completa la reacción, la botella de Fischer-Porter se retira del baño de aceite y se deja enfriar con agitación. Una vez a temperatura ambiente, entra en una guantera y se desgasifica. Las nanopartículas se lavan, mediante lavado magnético, 3 veces con tolueno y luego se secan bajo una rampa de vacío. El polvo negro obtenido se analiza en TEM, DRX, VSM y análisis elemental.

Ejemplo 9 - a partir de nanopartículas de Fe^0 de 12,5 nm

- 35 En una guantera, las nanopartículas de Fe^0 (12,5 nm; 1 mmol de Fe; 100 mg), preparadas en el Ejemplo 2, se colocan en la botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante 40 h.

A modo de comparación, el mismo experimento se lleva a cabo en paralelo sin tamices moleculares, durante períodos de 48 h y 140 h.

- 40 Después de un tiempo de reacción de 16 h, se toma una muestra de las nanopartículas y se analiza mediante rayos X. Ya no se observa ninguna presencia de $\text{Fe}(0)$. Para el mismo experimento realizado en paralelo sin tamiz

molecular, después de 16 h, se obtiene una composición de aproximadamente el 50% de Fe(0) y 50% de Fe_{2.2}C. Esto confirma que la implementación del tamiz molecular, que permite eliminar el agua a medida que se forma en la reacción, tiene el efecto de acelerar la reacción de carburación.

- 5 Después de 40 h de reacción, las nanopartículas que contienen un contenido molar, determinado por análisis de Mössbauer, se obtienen más del 75% de Fe_{2.2}C para el experimento con tamiz molecular.

10 Para cada uno de los experimentos con y sin tamiz molecular, las propiedades de hipertermia de las nanopartículas obtenidas se analizan como se describe en el Ejemplo E/ anterior. Las curvas que presentan, para cada una, la SAR en función de la amplitud del campo magnético, se muestran en la figura 18. Se observa que, para el experimento con tamiz molecular (NP40TM), se obtienen en 40 h rendimientos tan altos como en 140 h en ausencia de tamiz molecular (NP140S).

Ejemplo 10 – a partir de nanopartículas de Fe⁰ de 9,0 nm

- 15 En una guanteras, se colocan nanopartículas de Fe⁰ (9,0 nm; 1 mmol de Fe; 100 mg) (de origen comercial) en la botella de Fischer-Porter y se redispersan en mesitileno (20 mL). La botella de Fischer-Porter se presuriza con monóxido de carbono (2 bares) e hidrógeno (2 bares). La mezcla se agita luego vigorosamente a 150°C durante 24 h. Este experimento se realiza por duplicado.

A modo de comparación, el mismo experimento se lleva a cabo en paralelo sin tamices moleculares, durante períodos de 24 h y 120 h.

Después de 24 horas de reacción, se obtienen nanopartículas que contienen un contenido molar, determinado por análisis de Mössbauer, superior al 75% de Fe_{2.2}C para el experimento con tamiz molecular.

- 20 Para cada uno de los experimentos con y sin tamiz molecular, las propiedades de hipertermia de las nanopartículas obtenidas se analizan como se describe en el Ejemplo E/ anterior. Las curvas que presentan, para cada una, la SAR en función de la amplitud del campo magnético, se muestran en la figura 19. Se observa que, para los experimentos con tamiz molecular (NP24TM), el rendimiento es tan alto como en 120 h en ausencia de tamiz molecular (NP120S).

I/ Síntesis de nanopartículas de carburo de hierro recubiertas de níquel compatibles con Siralox®

- 25 Síntesis de Siralox® dopado con rutenio

30 En una guanteras, se agrega Siralox® (800 mg) a una solución naranja de Ru(COD)(TOC) (120,0 mg, 0,38 mmol) en mesitileno (5 mL). La mezcla se agita bajo argón a temperatura ambiente durante 1 h, luego se presuriza con dihidrógeno (3 bares) y se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Al final de la reacción, el polvo se recupera por decantación y se lava tres veces con tolueno (3 x 5 mL). El Siralox® dopado con rutenio se seca al vacío. Según los análisis elementales, contiene 1% en peso de Ru.

Síntesis de nanopartículas soportadas en Siralox®

- 35 En una caja de guantes, las nanopartículas magnéticas (FeC@Ni1 en el Ejemplo 8 o FeCNP2 en el Ejemplo 4) (100 mg, o aproximadamente 75 mg de Fe) se dispersan en tolueno (5 mL). Siralox® (Sir) o Siralox® dopado con Ru como se describió anteriormente (RuSir) (700 mg) se agrega a la solución, y la mezcla resultante se expone a ultrasonido (excepto en una guanteras) durante aproximadamente 1 minuto. La botella de Fischer-Porter se vuelve a introducir en una guanteras, y el sobrenadante se retira después de la decantación. El polvo negro obtenido se seca al vacío. Se obtiene una carga de aproximadamente 10% en peso de Fe en Siralox®.

J/ Catálisis de la reacción de Sabatier en un reactor de flujo continuo

Protocolo general

- 40 En una guanteras, el catalizador soportado (800 mg) se carga en forma de polvo en un reactor de vidrio (1 mL, 1 cm x 0,8 cm). Luego, el reactor se conecta a la instalación de catálisis, se coloca en el centro de una bobina de inducción y se alimenta por un flujo de H₂ y CO₂ controlado por flujos másico (relación H₂/CO₂ = 4, estequiométrica). Para una prueba estándar, el flujo total se fija en 25 mL.min⁻¹ (velocidad volumétrica por hora VVH = 1500 h⁻¹). El reactor, ubicado en el centro de la bobina de inducción, está expuesto a campos magnéticos alternos con una frecuencia de 300 kHz y amplitudes comprendidas entre 0 y 64 mT. A la salida del reactor, los gases son analizados en directo por GC-MS.

Ejemplo 11 - nanopartículas de FeC@Ni1 soportadas en Sir

- 50 La conversión de CO₂, la formación de CH₄ y las tasas de formación de CO, en función de la amplitud del campo magnético, medido después de 2 horas de reacción, se muestran en la figura 20. Se puede observar que produce la conversión de CO₂, a una alta tasa de conversión. Además, desde el punto de vista de la formación de CH₄, la amplitud óptima es de aproximadamente 40 mT (área gris en la figura). Se asocia con un rendimiento de CH₄ de aproximadamente el 14%. Más allá de eso, cuanto más aumenta la amplitud del campo magnético, más aumenta el

rendimiento de CO y disminuye el de CH₄.

El cromatograma en fase gaseosa obtenido a la salida del reactor, para la amplitud de 40 mT, se muestra en la figura 21. Confirma la presencia de CH₄ en la salida del reactor.

Ejemplo 12 - nanopartículas de FeCNP2 soportadas en RuSir

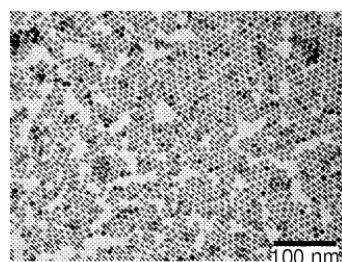
- 5 En este ejemplo, se usan las nanopartículas de acuerdo con la invención FeCNP2, sobre el soporte Siralox® dopado con rutenio. Una imagen de microscopia electrónica de un grano de polvo obtenido como se describe en el Ejemplo I/ se muestra en la figura 22. Confirma la presencia de las nanopartículas de carburo de hierro en la superficie del grano, en forma de perlas negras, donde una está indicada por la flecha en la figura.
 - 10 Las tasas de conversión de CO₂, la selectividad con respecto a CH₄ y la formación de CO, en función de la amplitud del campo magnético, medidas después de 2 horas de reacción, se muestran en la figura 23. Se observa una tasa alta conversión de CO₂, a partir de una amplitud del campo magnético de 25 mT. Además, la selectividad con respecto a la formación de CH₄ es particularmente fuerte, cercana al 100%. La amplitud óptima está en el intervalo de 25 a 30 mT (área sombreada en la figura). Se asocia con un rendimiento de CH₄ de aproximadamente el 86%.
 - 15 El cromatograma en fase gaseosa obtenido a la salida del reactor, para la amplitud de 28 mT, se muestra en la figura 24. Confirma la presencia mayoritaria de CH₄ en la salida del reactor.
- Estos resultados demuestran que las nanopartículas de acuerdo con la invención hacen posible llevar a cabo la catálisis de la reacción Sabatier, en un procedimiento de flujo continuo, con altos rendimientos y selectividad total para la formación de metano.
- Se obtienen resultados similares para caudales totales en el rango de 25 a 125 mL/min.
- 20 El experimento continúa durante 150 h bajo un campo magnético de 28 mT, evaluando regularmente la tasa de conversión de CO₂, de selectividad a CH₄ y formación de CO, así como la temperatura en el reactor. Las curvas obtenidas para estos diferentes parámetros, en función del tiempo, se muestran en la figura 25. Confirman que el poder de calentamiento de las nanopartículas de acuerdo con la invención, y la actividad catalítica son estables después de hasta 150 horas de reacción de flujo continuo. Esto resulta ser aún más ventajoso ya que la operación del inductor de campo magnético se interrumpió varias veces durante el experimento, lo que demuestra la capacidad de las nanopartículas de acuerdo con la invención para operar de manera intermitente.
 - 25

REIVINDICACIONES

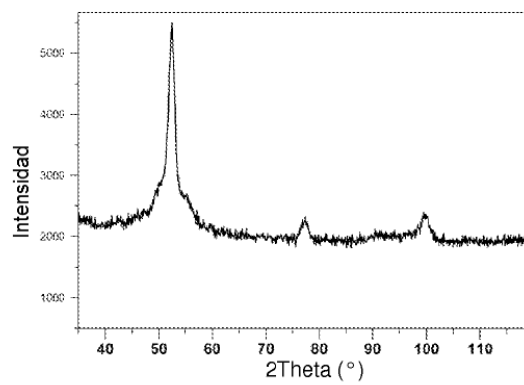
1. Nanopartícula de carburo de hierro, caracterizada porque al menos el 70% de los átomos de hierro que contiene están presentes en una estructura cristalina de Fe_2C .
- 5 2. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos el 80% de los átomos de hierro que contiene están presentes en una estructura cristalina de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$.
3. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, de tamaño comprendida entre 1 y 20 nm, preferiblemente comprendida entre 10 y 16 nm.
4. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, de tamaño igual a $15 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.
- 10 5. Nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cubiertas en al menos una parte de su superficie con un recubrimiento de metal catalítico.
6. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho metal catalítico se selecciona de entre níquel, rutenio, cobalto, cobre, zinc, platino, paladio, rodio, manganeso, molibdeno, tungsteno, vanadio, iridio, oro o cualquiera de sus aleaciones, solos o en mezcla.
- 15 7. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que pueden obtenerse mediante una etapa de carburación de nanopartícula de hierro cero-valente al unir dicha nanopartícula de hierro cero-valente con una mezcla gaseosa de dihidrógeno y monóxido de carbono.
8. Nanopartícula de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, soportada sobre un soporte sólido, donde dicho soporte sólido está opcionalmente dopado con un metal catalítico.
- 20 9. Procedimiento de preparación de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende una etapa de carburación de nanopartículas de hierro cero-valente al unir dichas nanopartículas de hierro cero-valente con una mezcla gaseosa de dihidrógeno y monóxido de carbono.
- 25 10. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicha etapa de carburación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120 y 300°C, preferiblemente entre 120 y 180°C.
11. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, según el cual dicha etapa de carburación se lleva a cabo durante un período comprendido entre 72 y 200 h.
12. Procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, según el cual dicha etapa de carburación comprende la eliminación del agua formada durante la reacción de dichas nanopartículas de hierro cero-valente y de dicha mezcla gaseosa, a medida que se forma, y dicha etapa de carburación se lleva a cabo preferiblemente durante un período de entre 24 y 60 h.
- 30 13. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, que comprende una etapa preliminar de preparación de las nanopartículas de hierro cero-valente por descomposición de un precursor organometálico correspondiente a la fórmula general (I):
- 35
$$\text{Fe}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4) \quad (\text{I})$$
- en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo, arilo, trimetilsililo o trimetilalquilo,
- en presencia de dihidrógeno y de un sistema de ligandos que comprende un ácido carboxílico y una amina, donde al menos uno de dicho ácido carboxílico y dicha amina comprende una cadena hidrocarbonada C8 a C20.
- 40 14. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho sistema de ligandos comprende ácido palmítico y/o hexadecilamina.
15. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 14, en donde dicha etapa de carburación se lleva a cabo directamente en las nanopartículas de hierro cero-valente obtenidas al final de dicha etapa de descomposición.
- 45 16. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, según la cual dicha etapa de descomposición se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120 y 300°C.
17. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, según la cual dicha etapa de descomposición se lleva a cabo durante un período comprendido entre 1 y 72 h.

18. Procedimiento de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, que comprende una etapa posterior de tratamiento de las nanopartículas de carburo de hierro obtenidas al final de dicha etapa de carburación, poniendo dichas nanopartículas de carburo de hierro en contacto con un precursor de un metal catalítico, para formar un recubrimiento de dicho metal catalítico sobre la superficie de dichas nanopartículas de carburo de hierro.
19. Uso de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de calor.
20. Uso de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la catálisis de reacciones químicas.
21. Uso de acuerdo con la reivindicación 20, para la catálisis de una reacción de reducción del dióxido de carbono o el monóxido de carbono a hidrocarburos.
22. Procedimiento de catálisis de una reacción química por medio de nanopartículas de carburo de hierro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual dichas nanopartículas se introducen en un medio de reacción que contiene uno o más reactivos para dicha reacción química, y dicho medio La reacción se somete a un campo magnético capaz de causar un aumento en la temperatura de dichas nanopartículas hasta una temperatura superior o igual a una temperatura necesaria para llevar a cabo dicha reacción química.
23. Procedimiento de catálisis de acuerdo con la reivindicación 22, según el cual el campo magnético se aplica a una primera amplitud, preferiblemente superior a 50 mT, durante un primer período de tiempo, preferiblemente con una duración de entre 3 segundos y 1 minuto, luego a una segunda amplitud, inferior a dicha primera amplitud, preferiblemente comprendida entre 20 y 40 mT, durante un segundo período de tiempo, donde dicho segundo período de tiempo es más largo que dicho primer período de tiempo.
24. Procedimiento de catálisis de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 23, según el cual el campo magnético se aplica a dicho medio de reacción de manera pulsada.
25. Proceso de catálisis de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, según el cual dichas nanopartículas están soportadas sobre un soporte sólido, y dicha reacción de reacción química se lleva a cabo en un flujo continuo de reactivo.

FIG 1

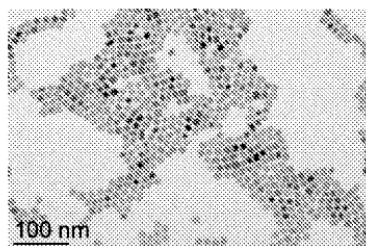


(a)

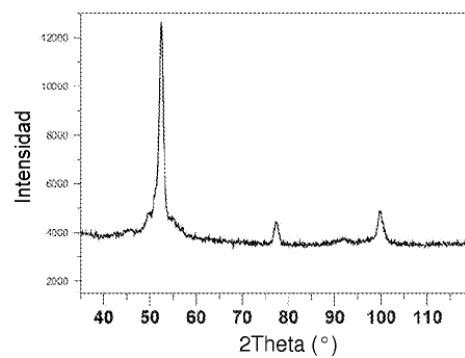


(b)

FIG 2

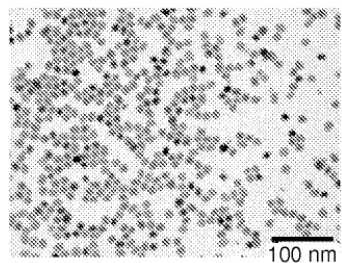


(a)



(b)

(a)



(b)

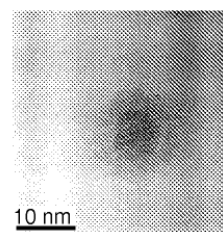
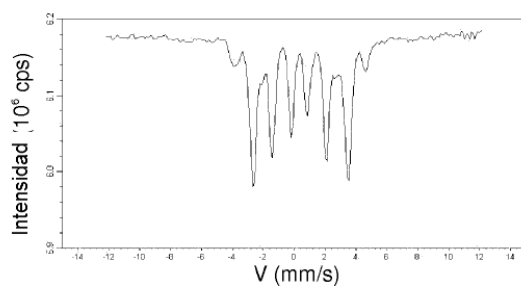
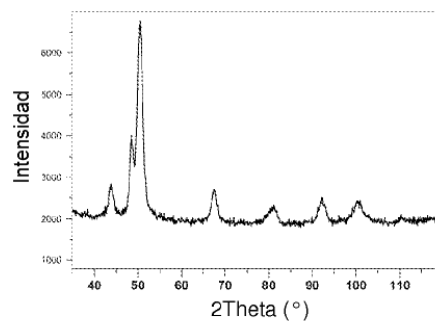


FIG 3

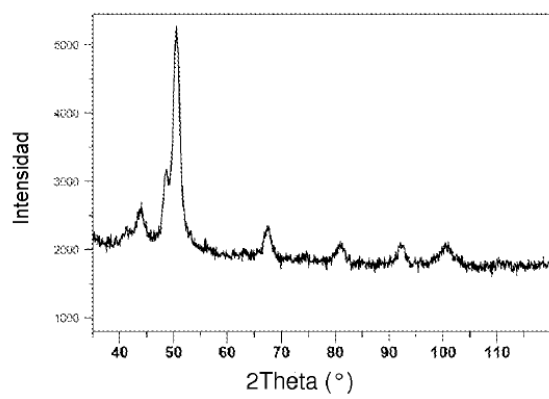
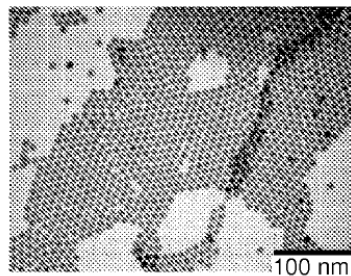


(d)

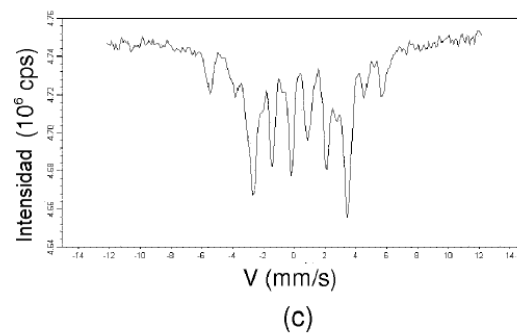


(c)

FIG 5 (a)



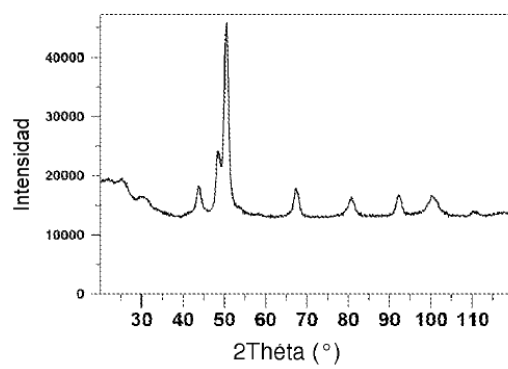
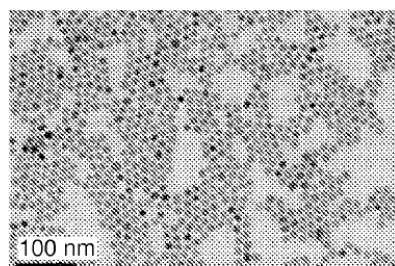
(b)



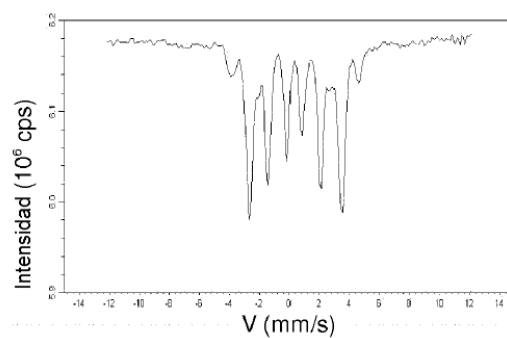
(c)

FIG 4

(a)



(b)



(c)

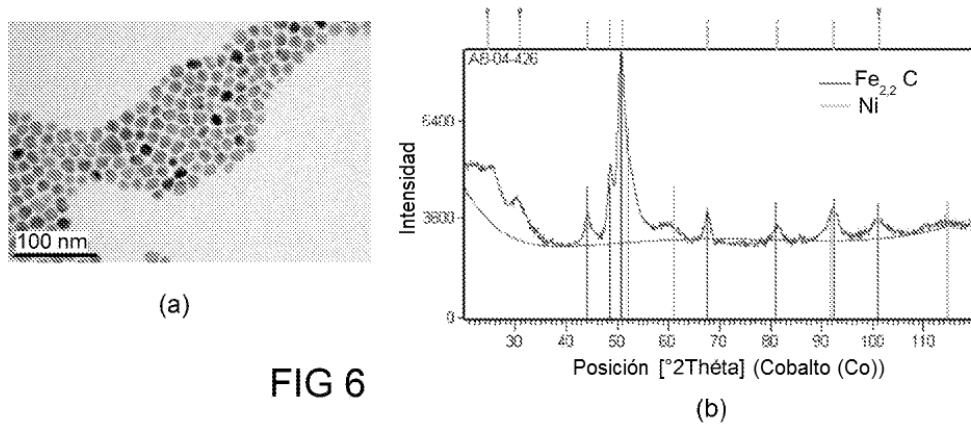


FIG 6

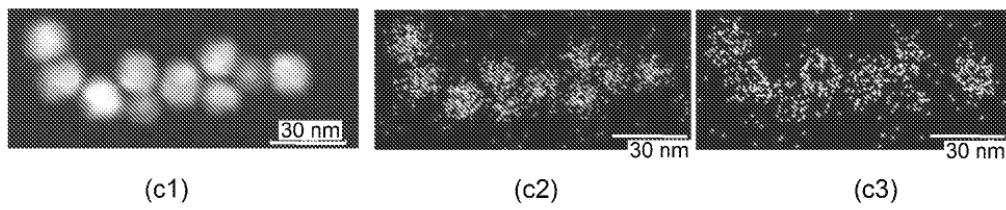


FIG 7

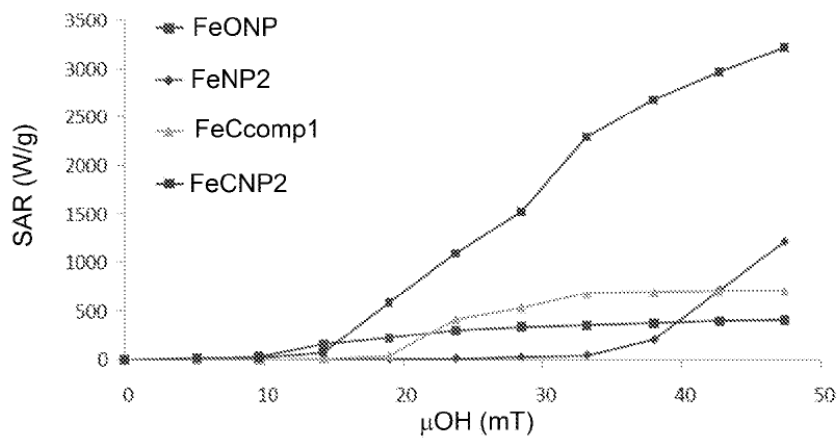
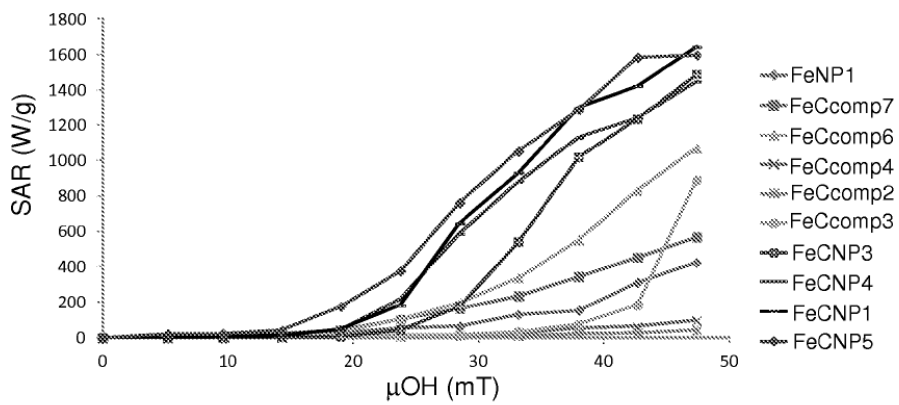


FIG 8



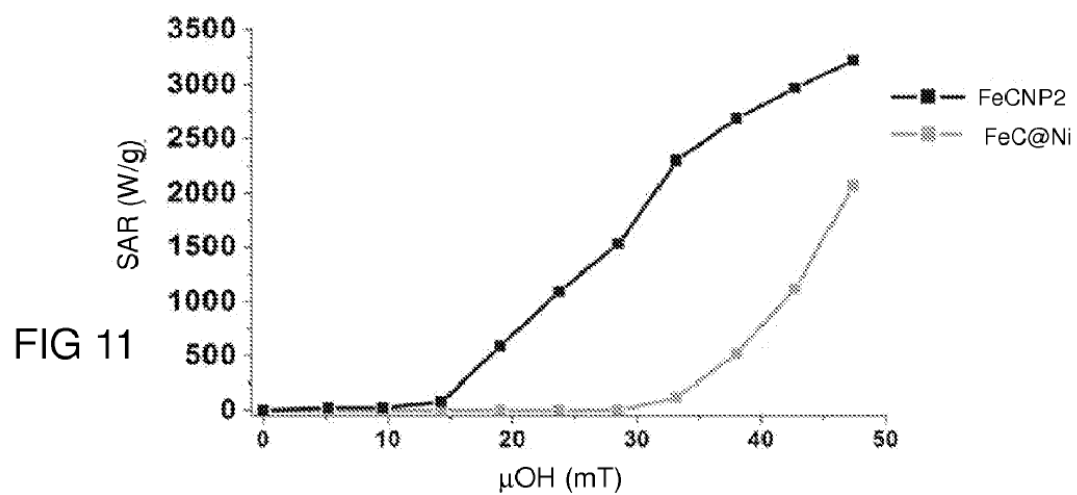
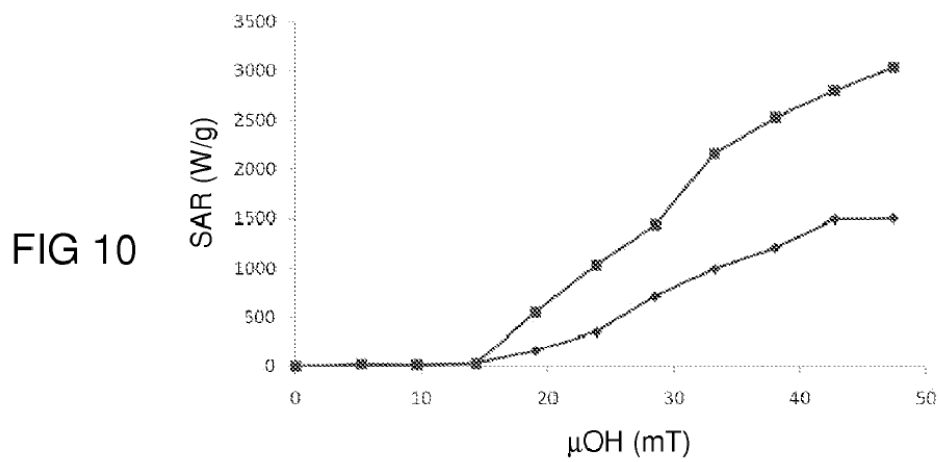
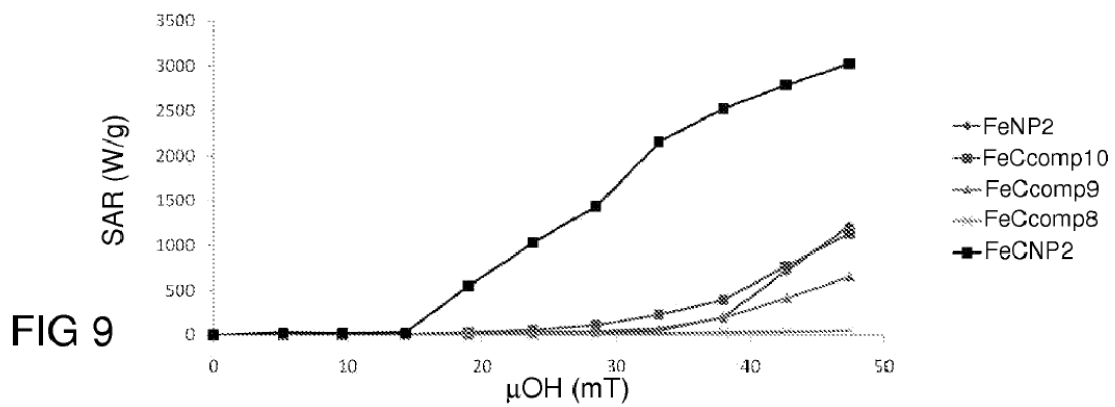


FIG 12

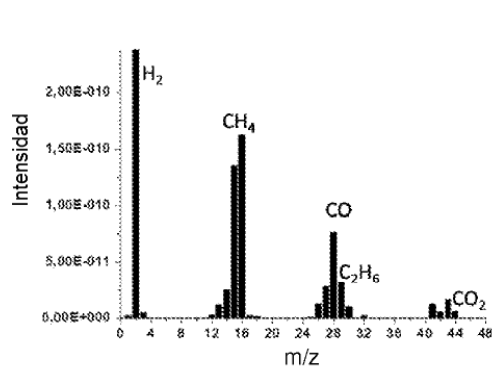
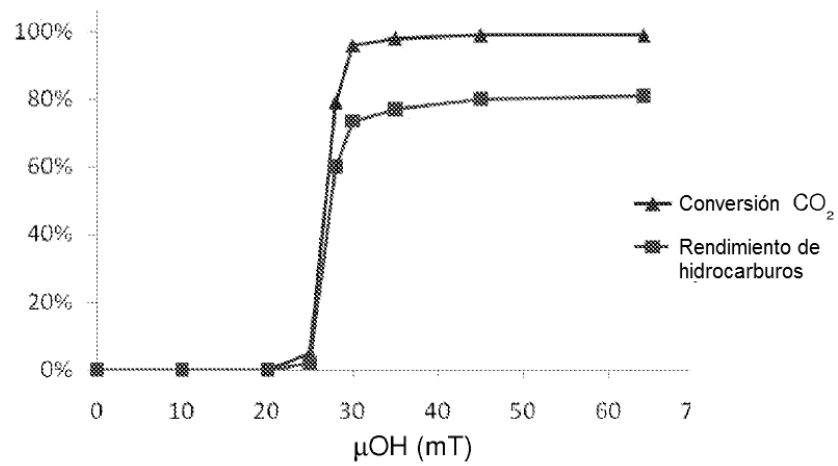


FIG 13

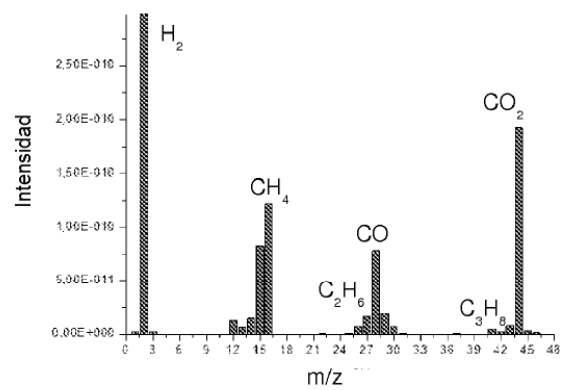


FIG 14

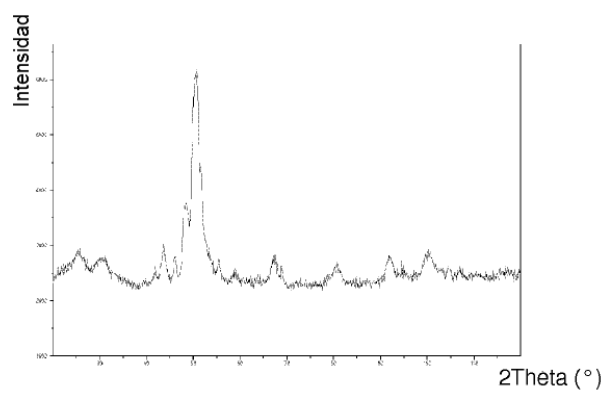
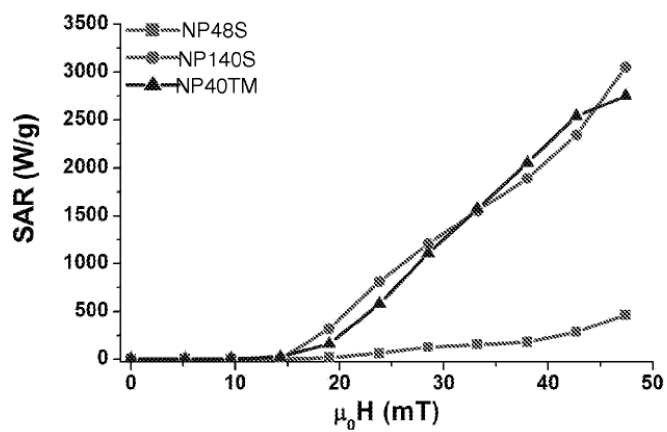
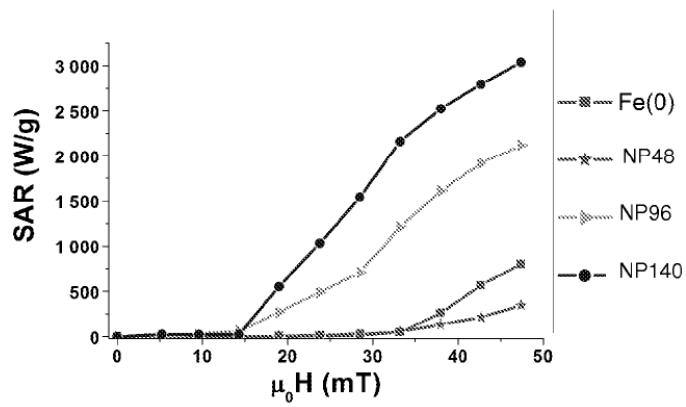
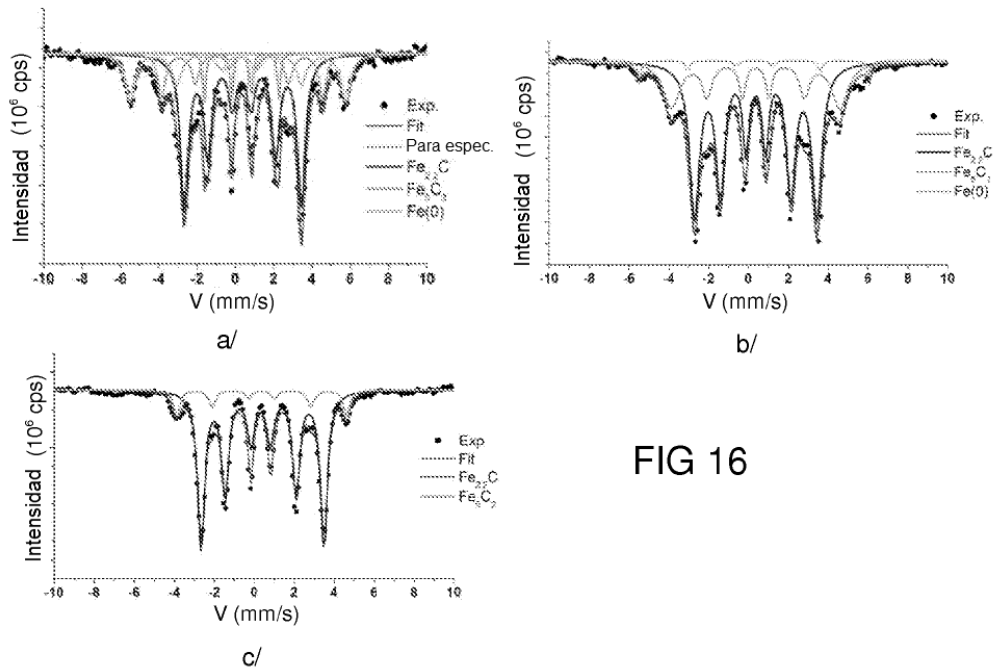


FIG 15



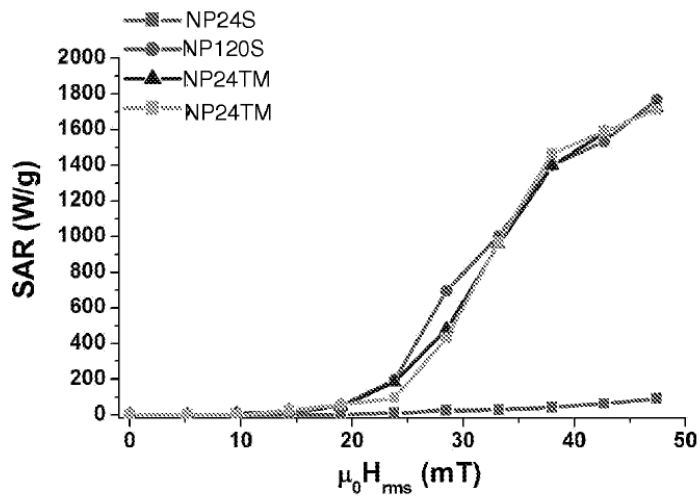


FIG 19

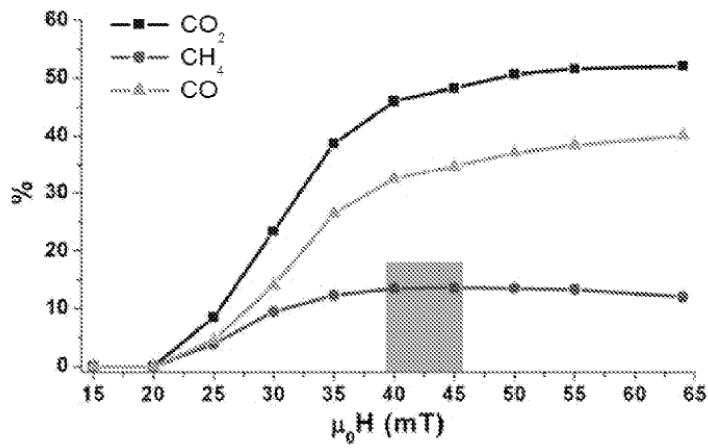


FIG 20

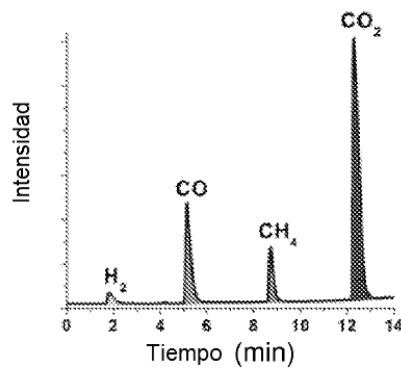


FIG 21

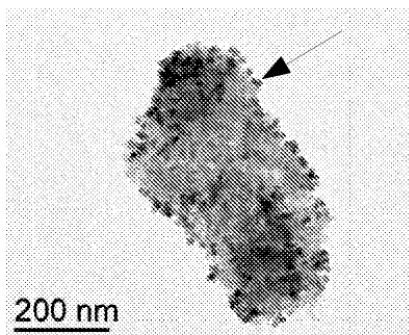


FIG 22

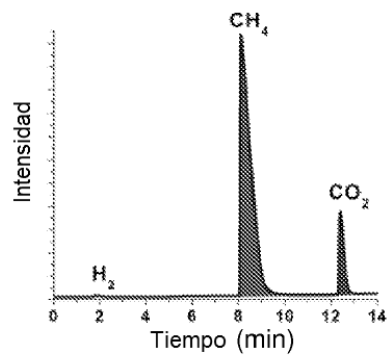


FIG 24

FIG 23

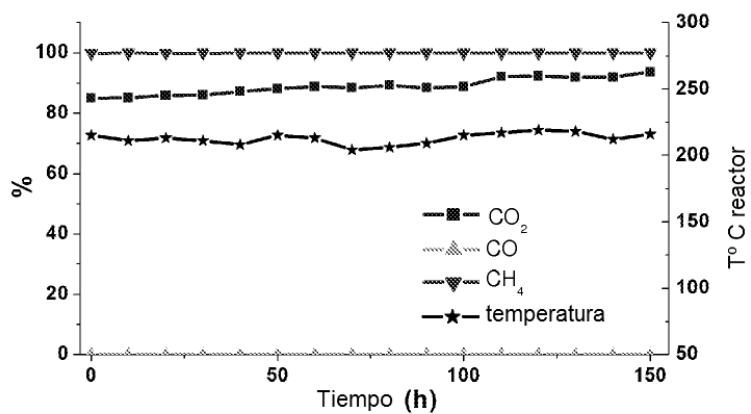
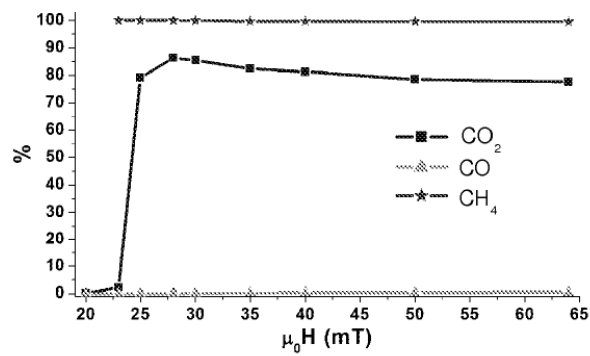


FIG 25