



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 300 208**

② Número de solicitud: 200602968

⑤ Int. Cl.:  
**C04B 35/495** (2006.01)  
**C01G 41/00** (2006.01)  
**C09C 1/00** (2006.01)  
**B01J 23/30** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **21.11.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2008**

Fecha de la concesión: **07.05.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **05.06.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**05.06.2009**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Moya Corral, José Serafín;  
Pecharromán García, Carlos;  
López Esteban, Sonia;  
Rodríguez Suárez, Teresa;  
Díaz Rodríguez, Luis Antonio y  
Torrecillas San Millán, Ramón**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Material nanoestructurado óxido cerámico/n-W, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.**

㉑ Resumen:

Material nanoestructurado óxido cerámico/n-W, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

Un objeto de la presente invención lo constituye un material nanoestructurado compuesto óxido cerámico/n-W de tamaño nanométrico, 7 a 20 nm, con un contenido de wolframio entre el 0,05% y el 30% en volumen. Otro objeto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del material óxido cerámico/n-W de la invención. Este nuevo material puede ser utilizado en la elaboración componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes y recubrimientos sobre sustratos metálicos.

ES 2 300 208 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

# ES 2 300 208 B1

## DESCRIPCIÓN

Material nanoestructurado óxido cerámico/n-W, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

### 5 Sector de la técnica

Nuevos materiales como componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes, recubrimientos sobre sustratos metálicos, etc.

### 10 Estado de la técnica

El wolframio (W) es un metal con propiedades intrínsecas excepcionales: alto punto de fusión (3422°C), gran dureza (3.43 GPa), el coeficiente de expansión térmica más bajo de todos los metales ( $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y una de las menores presiones de vapor dentro de los mismos:

$P$ (Pa)	1	10	100	1 k	10 k	100 k
$T$ (K)	3477	3773	4137	4579	5127	5823

La alúmina ( $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y la espinela ( $7.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) son óxidos químicamente muy estables, resistentes a la corrosión y que poseen unos coeficientes de dilatación térmicos muy similares al del wolframio ( $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) lo que minimiza posibles problemas derivados de la formación de tensiones residuales en la interfase.

Por otro lado, es bien conocido el hecho de que los materiales metálicos, en el rango nanométrico, presentan menos ductilidad que los mismos materiales con tamaño de partícula micrométrico [Siegel RW, *Nanostruct Mater*; 3 (1993) 1-18]. En el caso particular del W, que presenta un alto valor de  $G$  (módulo de cizalla), la dureza Vickers esperada -teniendo en cuenta la relación lineal que existe entre  $G$  y  $H_v$ - puede incrementarse en las nanopartículas de wolframio hasta valores del orden de 30 GPa. Esto, conjuntamente con los altos valores de  $H_v$ , que poseen las matrices de alúmina o de espinela, puede dar como resultado materiales compuestos cerámico/nanometal de dureza muy superior a la de los correspondientes compuestos microparticulados [C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, G. Richter, y J. S. Moya, *Nanoletters*, 4 [4]; (2004) 747-51].

En el campo de la catálisis se han estudiado múltiples sistemas de metales y óxidos metálicos soportados sobre óxidos cerámicos para diversas aplicaciones ya que existen multitud de metales catalíticamente activos (V, Nb, Ta, Re, Rh, Rb, Co, Fe, Mn, Pt, Mo, etc.) con tamaños comprendidos entre algunos nanómetros y, aproximadamente 0.5 micras [Wong Michael S; Wachs Israel E; Knowles William V. Patent WO2005/002714 de 13/01/2005; J.-W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, *Thin Solid Films* 483 (2005) 276-282; T. Sanders, M. Kirchhoff, U. Specht, G. Vesper, *AIChE Annual Meeting*, Conference Proceedings (2005) 10004; X.-H. Yun, M.-X. Chen, J.-W. Shi, W.-F. Shangguan, Shanghai Jiatong Daxue Xuebao/*Journal of Shanghai Jiatong University*, 39 [11] (2005) 1886-1890; L. Bultel, P. Vernoux, F. Gaillard, C. Roux, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 176 (7-8) (2005) 793-801; Y. Guo, G. Lu, X. Mo, Y. Wang, *Chemistry Letters* 33 [12] (2004) 1628-1629; G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 595-601; H.-R. Chen, J.-L. Shi, L. Li, M.-L. Ruan, D.-S. Yan, *Journal Of Chemical Engineering of Japan* 36 [10] (2003) 1212-1215; X.L. Pan, N. Stroh, H. Brunner, G.X. Xiong, S.S. Sheng, *Separation and Purification Technology*, 32 [1-3] (2003) 265-270].

Es tanta la variedad de sistemas que, hoy en día, se encuentran catalizadores de este tipo en procesos tan diversos como industrias químicas, protección medioambiental (como por ejemplo los convertidores catalíticos de los automóviles), en la reducción de los  $\text{NO}_x$  en las plantas energéticas, en refinerías de petróleo, síntesis de medicamentos, procesos petroquímicos, etc.

Por otro lado, existen abundantes referencias bibliográficas en la literatura relacionadas con el procesamiento de materiales cerámicos conteniendo nanopartículas metálicas, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , etc. La mayoría de estos materiales compuestos se han obtenido a partir de mezclas de polvos (óxido y metal) que se homogeneizan mediante las clásicas rutas por vía húmeda [M. Nawa, T. Sekino, K. Niihara, *Journal of Materials Science*, 29 [12] (1994) 3185-3192], o a partir de mezclas de óxido con precursores metálicos (por ejemplo, nitratos [T. Sekino, S. Etoh, Y.-H. Choa, K. Niihara, *Materials Research Society Symposium- Proceedings*, 501 (1998) 289-294 y S.T. Oh, J.S. Lee, K. Niihara, *Scripta Mater.* 44 (2001) 2117-2120] o acetilacetato [Y. Ji, J. A. Yeomans, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1927-1936]. Otros grupos han obtenido polvos de alúmina/metal nanoestructurados mediante técnicas físicas como abrasión láser [J. Naser, H. Ferkel, *NanoStructured Materials*, 12 (1999) 451-451], o mediante la técnica de sol-gel [P. Bhattacharya, K. Chattopadhyay, *NanoStructured Materials*, 12 (1999) 1077-1080].

En el caso de los polvos de alúmina/n-W, se ha encontrado en la literatura el trabajo de Sekino *et al* [T. Sekino, K. Niihara, *NanoStructured Materials*, 6 (1995) 663-666 y T. Sekino, K. Niihara, *NanoStructured Materials*, 6 (1995)

663-666]. Los autores obtienen compuestos densos de dicho material a partir de mezclas homogéneas de polvos de alúmina y de óxido de wolframio. El procesamiento que siguen estos autores consiste en disolver totalmente el polvo de  $WO_3$  en una solución amoniacal, a la que posteriormente se añade el polvo de alúmina y agua destilada. Se homogeneiza la mezcla en molino de bolas, se hace un posterior secado a vacío y se calcina a  $500^\circ C$  en aire o Ar durante 3 horas. El polvo resultante se vuelve a moler en etanol durante 24 horas y posteriormente, se reduce en atmósfera de  $H_2$ . Los autores no mencionan los tamaños ni la morfología del polvo de alúmina/n-W obtenido.

Por otro lado, Yan *et. al* [H. Yan, B.S. Xu, *Journal of Inorganic Materials* 18 (5) 2003 1127-1130] reportan en la literatura la preparación de polvo nanoestructurado de alumina/W por precipitación heterogénea. En este caso concreto, se trata de un procesamiento pulvimetalúrgico. Los autores parten de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $(NH_4)_2CO_3$  como materias primas, añaden posteriormente polvo nanométrico de W y lo homogeneizan mediante una simple mezcla mecánica. Explican que obtienen el polvo nanoestructurado calcinando a vacío el gel seco de  $Al(OH)_3/W$  a  $1000^\circ C$  durante 1 h.

En el caso de polvos nanoestructurados de  $MgAl_2O_4/W$  no se han encontrado referencias en la literatura.

## Descripción de la invención

### Descripción breve

Un objeto de la presente invención lo constituye un material nanoestructurado compuesto, en adelante material óxido cerámico/n-W de la invención, constituido por un material nanoestructurado óxido cerámico/n-W con un tamaño nanométrico de partícula metálica comprendido entre 1 y 100 nm, preferentemente entre 1 y 20 nm, las cuales se encuentran fuertemente adheridas al sustrato oxidico. Este material nanoestructurado óxido cerámico/nW de la invención puede presentar un contenido de wolframio entre el 0,05% y el 30% en volumen, por ejemplo, el 1%.

Otro objeto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del material óxido cerámico/n-W de la invención, en adelante procedimiento de obtención de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) el polvo oxidico se pone en suspensión en etanol absoluto, con una concentración en sólidos generalmente inferior al 85%, poniendo todo el conjunto en agitación mediante cualquier dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión,

b) en paralelo, se prepara una solución de cloruro de wolframio en etanol absoluto (pureza >99%) con la concentración requerida para obtener el polvo nanoestructurado con la concentración de metal deseada, calentándose la solución por debajo de  $70^\circ C$ ,

c) una vez todo el cloruro de wolframio se ha transformado en etóxido de wolframio W, (solución incolora) en la etapa b), se añade de forma controlada a la suspensión de polvo oxidico de a) la cual se mantiene en agitación continua para favorecer la mezcla homogénea de ambos líquidos,

d) el solvente restante se elimina por evaporación a una temperatura, generalmente, menor de  $70^\circ C$  y siempre bajo agitación continua, pudiendo calentarlo en estufa a  $60^\circ C$  durante 24 horas hasta obtener un polvo seco,

e) posteriormente, el polvo seco de d), se tamiza mediante una malla estándar, preferentemente por debajo de 63 micras, y se calcina a temperaturas comprendidas entre  $500^\circ C$  y  $700^\circ C$ , preferentemente a  $600^\circ C$ , durante un período de tiempo suficiente para eliminar los componentes orgánicos y favorecer la cristalización del óxido de wolframio sobre la superficie de las partículas oxidicas, preferentemente, durante una hora, y

f) reducir el óxido de wolframio a wolframio metálico mediante un tratamiento térmico entre  $750^\circ C$  y  $1100^\circ C$ , preferentemente a  $900^\circ C$ , en atmósfera reductora de hidrógeno del polvo nanoestructurado de e) entre una hora y media y dos horas y media, preferentemente dos horas, con lo cual se produce la cristalización de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de las partículas oxidicas.

Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material óxido cerámico/n-W de la invención en la elaboración, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de invención, de productos pertenecientes al siguiente grupo: componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes y recubrimientos sobre sustratos metálicos.

### Descripción detallada

La invención se enfrenta al problema de proporcionar nuevos materiales nanoestructurados destinados a productos como componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes, recubrimientos sobre sustratos metálicos.

La invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener un polvo nanoestructurado de alúmina/W y espinela/W de elevada pureza, con un tamaño de partículas metálicas inferior a 100 nm, incluso inferior a 20 nm, y que se encuentran fuertemente adheridas al sustrato oxidico, mediante un procedimiento químico que

## ES 2 300 208 B1

favorece la reacción de sustitución entre el alcóxido metálico y los grupos OH que recubren la superficie de las partículas oxídicas (alúmina o espinela) donde M-OH representa esquemáticamente la superficie de las partículas oxídicas con presencia de grupos OH (alúmina o espinela). De esta manera, se consigue un recubrimiento de las partículas oxídicas con las correspondientes moléculas órgano-metálicas [W (OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] (ver Figuras 1 a la 3). Por otro lado, el coste de este procedimiento de obtención es bajo debido a la utilización de cloruro durante el proceso de síntesis. En resumen, el procedimiento de obtención del material óxido cerámico/n-W de la invención se basa en dos tipos de reacciones químicas, a saber:

- i) La que se produce en una primera etapa entre el cloruro del wolframio y el medio solvente (etanol absoluto), y
- ii) La reacción que se produce entre esta última solución y la superficie de las partículas oxídicas (alúmina o espinela).

Por tanto, un objeto de la presente invención lo constituye un material nanoestructurado compuesto, en adelante material óxido cerámico/n-W de la invención, constituido por un material nanoestructurado óxido cerámico/n-W con un tamaño nanométrico de partícula metálica comprendido entre 1 y 100 nm, preferentemente entre 1 y 20 nm, las cuales se encuentran fuertemente adheridas al sustrato oxídico. Este material nanoestructurado óxido cerámico/nW de la invención puede presentar un contenido de wolframio entre el 0,05% y el 30% en volumen, por ejemplo, el 1%.

Un objeto particular de la invención lo constituye el material óxido cerámico/n-W de la invención donde el óxido, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, pertenece al siguiente grupo:

a) alúmina, en cualquiera de sus formas cristalográficas, a saber,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  y  $\chi$ , con un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm [K. Wefers and C. Misra, Alcoa Laboratories, Oxides and Hydroxides of Aluminum (1987)],

b) alúmina con cualquier óxido que pueda entrar en solución sólida en su red - tales como, por ejemplo, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.- y, particularmente, la cromita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cuya solución sólida con la alúmina es continua en el rango comprendido entre el 0% y el 100% en peso, y

c) espinela de aluminio-magnesio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en cualquiera de sus variedades (estequiométrica, rica en alúmina o rica en magnesio), con una relación molar que puede oscilar entre el 66 y el 91%, por ejemplo el 78%, y un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm [E. M. Levin, Phase Equilibrium diagrams for Ceramics, The American Ceramic Society Inc., Figs 259 and 260, (1964)].

El tamaño de partícula de estos óxidos cerámicos puede ser nanométrico (<200 nm) o bien micrométrico (<10  $\mu$ m) (Ejemplo 1).

Una realización particular de la invención lo constituye el material óxido cerámico/n-W de la invención en el que el material es  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nW.

Otra realización particular de la invención lo constituye el material óxido cerámico/n-W de la invención en el que el material es espinela/nW.

Otro objeto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del material óxido cerámico/n-W de la invención, en adelante procedimiento de obtención de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) el polvo oxídico se pone en suspensión en etanol absoluto, con una concentración en sólidos generalmente inferior al 85%, poniendo todo el conjunto en agitación mediante cualquier dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión,

b) en paralelo, se prepara una solución de cloruro de wolframio en etanol absoluto (pureza >99%) con la concentración requerida para obtener el polvo nanoestructurado con la concentración de metal deseada, calentándose la solución por debajo de 70°C,

c) una vez todo el cloruro de wolframio se ha transformado en etóxido de wolframio W, (solución incolora) en la etapa b), se añade de forma controlada a la suspensión de polvo oxídico de a) la cual se mantiene en agitación continua para favorecer la mezcla homogénea de ambos líquidos,

d) el solvente restante se elimina por evaporación a una temperatura, generalmente, menor de 70°C y siempre bajo agitación continua, pudiendo calentarlo en estufa a 60°C durante 24 horas hasta obtener un polvo seco,

e) posteriormente, el polvo seco de d), se tamiza mediante una malla estándar, preferentemente por debajo de 63 micras, y se calcina a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C, preferentemente a 600°C, durante un período de tiempo suficiente para eliminar los componentes orgánicos y favorecer la cristalización del óxido de wolframio sobre la superficie de las partículas oxídicas, preferentemente, durante una hora, y

## ES 2 300 208 B1

f) reducir el óxido de wolframio a wolframio metálico mediante un tratamiento térmico entre 750°C y 1100°C, preferentemente a 900°C, en atmósfera reductora de hidrógeno del polvo nanoestructurado de e) entre una hora y media y dos horas y media, preferentemente dos horas, con lo cual se produce la cristalización de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de las partículas oxídicas.

5 Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el polvo oxídico de a) puede ser seleccionado, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, entre el siguiente grupo:

10 a) alúmina, en cualquiera de sus formas cristalográficas, a saber,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  y  $\chi$  con un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm,

b) alúmina con cualquier óxido que pueda entrar en solución sólida en su red - tales como, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - y, particularmente, la cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) cuya solución sólida con la alúmina es continua en el rango comprendido entre el 0% y el 100% en peso, y

15 c) espinela de aluminio-magnesio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) en cualquiera de sus variedades (estequiométrica, rica en alúmina o rica en magnesia), con una relación molar que puede oscilar entre el 66 y el 91%, por ejemplo, el 78%, y un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm.

20 Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la concentración de la fase metálica de cloruro de wolframio de b) puede variar en función de la concentración de wolframio que se desee obtener en el material cerámico de la invención, por ejemplo, entre 0.05 y el 30% en volumen de W, por ejemplo, de forma particular el 1% (Ejemplo 1).

25 Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de obtención de la invención donde se emplea alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como polvo oxídico (Ejemplo 1).

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de obtención de la invención donde se emplea espinela como polvo oxídico (Ejemplo 1).

30 Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material óxido cerámico/n-W de la invención en la elaboración, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de invención, de productos pertenecientes al siguiente grupo: componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes y recubrimientos sobre sustratos metálicos.

35 Como catalizador el material óxido cerámico/n-W de la invención puede ser utilizado en una gran variedad de procesos tan diversos como en la industria química, protección medioambiental (como, por ejemplo, los convertidores catalíticos de los automóviles), en la reducción de los  $\text{NO}_x$  en las plantas energéticas, en refinerías de petróleo, en síntesis de medicamentos, en procesos petroquímicos, etc.

### 40 Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema de la reacción química entre el cloruro de wolframio y el etanol absoluto de la etapa b) del procedimiento de la invención (Fórmula 1).

45 Figura 2.- Imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) de los polvos nanoestructurados  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ . El tamaño de las partículas metálicas está comprendido entre 5 y 20 nm. Las nanopartículas de wolframio se encuentran monodispersas y firmemente adheridas a las partículas oxídicas.

50 Figura 3.- Micrografía de MET correspondiente al polvo de espinela/nW. En este caso, el tamaño de las partículas metálicas está comprendido entre 3 y 20 nm.

### Ejemplos de realización

#### Ejemplo 1

55 *Obtención de polvos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$  y espinela/nW como realizaciones particulares del material óxido cerámico/n-W de la invención*

Las materias primas de partida son:

60 - polvo oxídico: Alúmina Taimei ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , TM-DAR, *Taimei Chemicals*, Japón, tamaño de partícula medio de 147 nm, pureza >99%) y espinela de aluminio-magnesia (AR-78, *Alcoa Industrial Chemicals*, Alemania) tamaño medio de partícula de 700 nm, pureza >99%, con 78% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se deben utilizar tanto polvo de alúmina o de espinela de elevada pureza, con un tamaño de grano comprendido en el rango 0.1-1  $\mu\text{m}$ ,

65 - Cloruro de wolframio (WC16) [*Aldrich*, Tungsten (V) Chloride, 99,9%], y

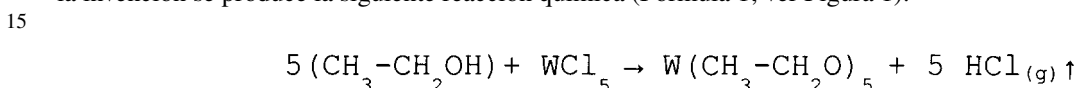
- Etanol absoluto empleado como medio solvente (*Panreac* del 99,5% de pureza).

## ES 2 300 208 B1

Para ello, se ha seguido el siguiente procedimiento, idéntico para ambos óxidos (alúmina y espinela), con las particularidades de cada caso que a continuación.

5 Se emplearon 50 g de alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 20 g de espinela que fueron puestos en suspensión en 70 g y 60 g de etanol absoluto, respectivamente, en continua agitación magnética [etapa a)]. La concentración en sólidos se mantuvo por debajo del 85%. En paralelo, se utilizaron 5,348 g de cloruro de wolframio (WCl<sub>6</sub>) para la alúmina y 2,402 g WCl<sub>6</sub> para la espinela en solución con la cantidad de etanol absoluto necesario (350 ml para la alúmina y 240 ml para la espinela) para transformar el color amarillo de la disolución del polvo de cloruro de wolframio en incoloro, calentándose la solución por debajo de 70°C [etapa b)]. En estas dos realizaciones particulares las condiciones se  
10 definieron para establecer una concentración de la fase metálica del wolframio del 1% en el material cerámico final de la invención.

En el momento de contacto entre el cloruro de wolframio y el etanol absoluto de la etapa b) del procedimiento de la invención se produce la siguiente reacción química (Fórmula 1; ver Figura 1):



20 Como se advierte en la Fórmula (1) hay un desprendimiento de ácido clorhídrico (gas) que no cesará hasta que la solución, en un principio amarilla, se transforme en incolora, momento en el que se consigue una solución de etóxido de W en etanol absoluto.

A continuación, se añade esta solución gota a gota sobre la suspensión de la alúmina y de la espinela, respectivamente, tornándose paulatinamente la solución de color blanquecino en color azul [etapa c)]. Esta solución se siguió agitando y calentando (<70°C) hasta llevarla a un estado viscoso para finalmente introducir el conjunto en estufa a 60°C durante 24 horas [etapa d)]. El producto seco así conseguido, se tamizó mediante una malla estándar por debajo de 63 micras y el polvo se trató térmicamente a 600°C durante 1 hora [etapa e)]. De nuevo, el polvo tratado se tamizó por debajo de 63 micras y se redujo en un horno tubular en atmósfera de H<sub>2</sub> a 900°C durante 2 horas [etapa f)].

30 De esta manera se han obtenido polvos nanoestructurados de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nW en los que el tamaño de las partículas metálicas está comprendido entre 5 y 20 nm (Figura 2), encontrándose las nanopartículas de wolframio monodispersas y firmemente adheridas a las partículas oxídicas tal y como se desprende del estudio realizado por MET de la interfase óxido/metal. De forma similar se ha observado que en el polvo de espinela/nW obtenido el tamaño de las partículas metálicas está comprendido entre 3 y 20 nm (Figura 3). Finalmente, indicar que los polvos nanoestructurados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nW y espinela/nW obtenidos presentan un contenido de wolframio del 1% en volumen, el cual se ha determinado mediante análisis químico posterior y coincide con la cantidad de W programada en el experimento.

40

45

50

55

60

65

# ES 2 300 208 B1

## REIVINDICACIONES

1. Material nanoestructurado compuesto **caracterizado** porque está constituido por un material óxido cerámico/n-W con un tamaño nanométrico de partícula metálica comprendido entre 1 y 100 nm, preferentemente entre 1 y 20 nm, adheridas al sustrato oxídico y con un contenido de wolframio entre el 0,05% y el 30% en volumen.

2. Material nanoestructurado compuesto según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el óxido pertenece al siguiente grupo:

a) alúmina, en cualquiera de sus formas cristalográficas, a saber,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  y  $\chi$ , con un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm,

b) alúmina con cualquier óxido que pueda entrar en solución sólida en su red cuya solución sólida con la alúmina es continua en el rango comprendido entre el 0% y el 100% en peso, y

c) espinela de aluminio-magnesio ( $MgAl_2O_4$ ) en cualquiera de sus variedades (estequiométrica, rica en alúmina o rica en magnesia), con una relación molar que puede oscilar entre el 66 y el 91%, por ejemplo, el 78%, y un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm.

3. Material nanoestructurado compuesto según la reivindicación 2 **caracterizado** porque la alúmina de b) pertenece al siguiente grupo:  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  y cromita ( $Cr_2O_3$ ).

4. Material nanoestructurado compuesto según la reivindicación 2 **caracterizado** porque el material óxido cerámico/n-W es  $a-Al_2O_3/nW$ .

5. Material nanoestructurado compuesto según la reivindicación 2 **caracterizado** porque el material óxido cerámico/n-W es espinela/nW.

6. Procedimiento de obtención del material nanoestructurado según las reivindicaciones 1 a la 5 **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

a) el polvo oxídico se pone en suspensión en etanol absoluto, con una concentración en sólidos generalmente inferior al 85%, poniendo todo el conjunto en agitación mediante cualquier dispositivo magnético o mecánico que favorezca la dispersión,

b) en paralelo, se prepara una solución de cloruro de wolframio en etanol absoluto (pureza >99%) con la concentración requerida para obtener el polvo nanoestructurado con la concentración de metal deseada, calentándose la solución por debajo de 70°C,

c) una vez todo el cloruro de wolframio se ha transformado en etóxido de wolframio W, (solución incolora) en la etapa b), se añade de forma controlada a la suspensión de polvo oxídico de a) la cual se mantiene en agitación continua para favorecer la mezcla homogénea de ambos líquidos,

d) el solvente restante se elimina por evaporación a una temperatura, generalmente, menor de 70°C y siempre bajo agitación continua, pudiendo calentarlo en estufa a 60°C durante 24 horas hasta obtener un polvo seco,

e) posteriormente, el polvo seco de d), se tamiza mediante una malla estándar, preferentemente por debajo de 63 micras, y se calcina a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C, preferentemente a 600°C, durante un período de tiempo suficiente para eliminar los componentes orgánicos y favorecer la cristalización del óxido de wolframio sobre la superficie de las partículas oxídicas, preferentemente, durante una hora, y

f) reducir el óxido de wolframio a wolframio metálico mediante un tratamiento térmico entre 750°C y 1100°C, preferentemente a 900°C, en atmósfera reductora de hidrógeno del polvo nanoestructurado de e) entre una hora y media y dos horas y media, preferentemente dos horas, con lo cual se produce la cristalización de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de las partículas oxídicas.

7. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque el polvo oxídico de a) es seleccionado entre el siguiente grupo:

a) alúmina, en cualquiera de sus formas cristalográficas, a saber,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  y  $\chi$ , y con un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm,

b) alúmina con cualquier óxido que pueda entrar en solución sólida en su red y cuya solución sólida con la alúmina es continua en el rango comprendido entre el 0% y el 100% en peso, y

## ES 2 300 208 B1

c) espinela de aluminio-magnesio ( $MgAl_2O_4$ ) en cualquiera de sus variedades (estequiométrica, rica en alúmina o rica en magnesia), con una relación molar que puede oscilar entre el 66 y el 91%, por ejemplo, el 78%, y un tamaño de grano comprendido entre 20 y 1000 nm.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7 **caracterizado** porque la alúmina de b) se selecciona del siguiente grupo:  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  y la cromita ( $Cr_2O_3$ ).

10 9. Procedimiento según la reivindicación 7 **caracterizado** porque la concentración de la fase metálica de cloruro de wolframio de b) puede variar en función de la concentración de wolframio en el material a obtener, preferentemente, entre 0.05 y el 30% en volumen de W, y por ejemplo, el 1%.

10. Procedimiento según la reivindicación 7 **caracterizado** porque se emplea alúmina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) como polvo oxídico.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 7 **caracterizado** porque se emplea espinela como polvo oxídico.

20 12. Uso del material nanoestructurado según las reivindicaciones 1 a la 5 en la elaboración de un producto perteneciente al siguiente grupo: componentes electrónicos, catalizadores, cerámica técnica estructural, pigmentos y colorantes y recubrimientos sobre sustratos metálicos.

25

30

35

40

45

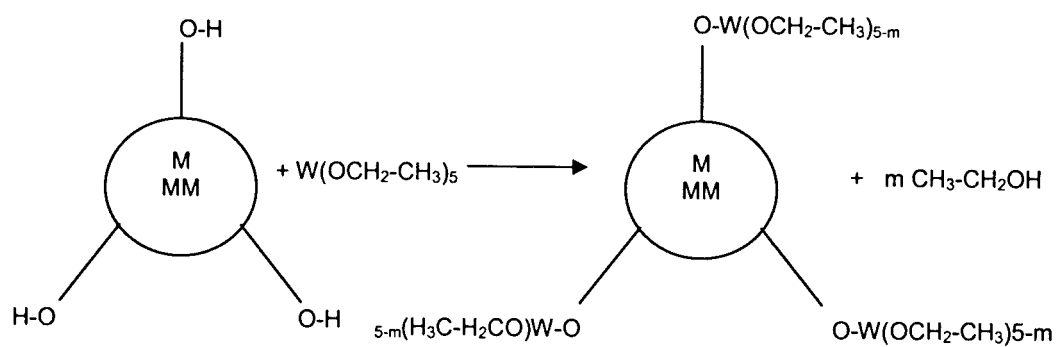
50

55

60

65





**FIGURA 1**

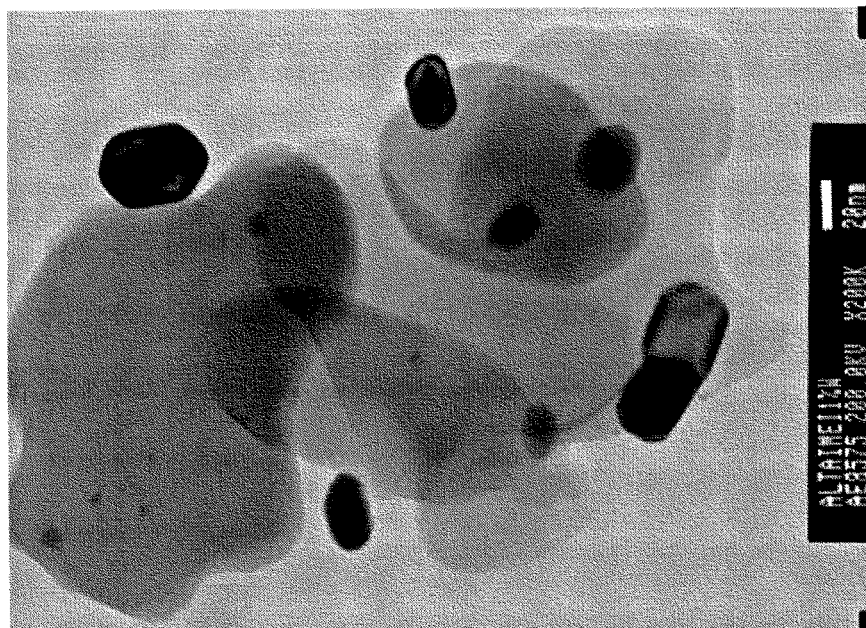


FIGURA 2

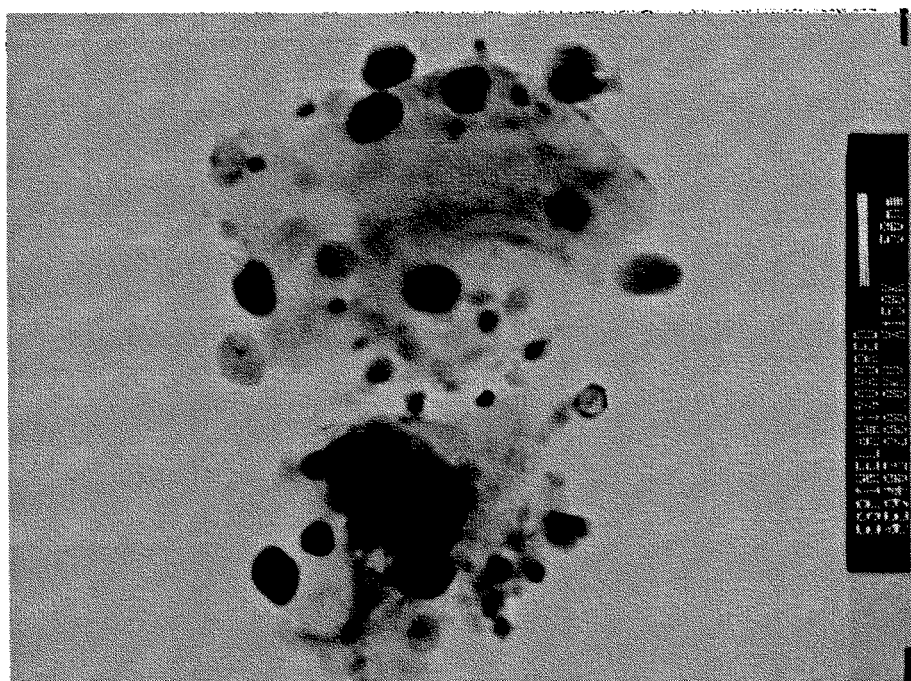


FIGURA 3



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 300 208

② N° de solicitud: 200602968

③ Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SEKINO, T. et al. "Reduction and sintering of alumina/tungsten nanocomposites- Powder processing, reduction behavior and microstructural characterization" Journal of the Ceramic Society of Japan. Junio 2000. Vol. 108, N°6, páginas 541-547; resumen.	1-5
A	DÍAZ, L.A. et al. "Alumina/molybdenum nanocomposites obtained in organic media" Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23, páginas 2829-2834; apartados 2.1. y 3.1.	6-12
A	YAMUNA, A. et al. "Processing and Property Evaluation fo Alumina Aerogel Based Ceramic Nanocomposites" Key Engineering Materials. Agosto 2006. Vol. 317-318, páginas 73-76; apartados "Experimental" y "Conclusions".	
A	US 2005191515 A1 (BRESE et al.) 01.09.2005, todo el documento.	

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

10.04.2008

**Examinador**

V. Balmaseda Valencia

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B 35/495** (2006.01)

**C01G 41/00** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**B01J 23/30** (2006.01)