(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 340 122**

(21) Número de solicitud: 200801296

(51) Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

A61K 9/51 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **06.05.2008**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2010**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **28.05.2010**

(71) Solicitante/s: **Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea**
Bº Sarriena, s/n
48940 Leioa, Vizcaya, ES

(72) Inventor/es: **Pérez Pelayo, Nagore;**
Marín Regueira, José Ramón;
Vilas Vilela, José Luis y
León Isidro, Luis Manuel

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

(54) Título: **Procedimiento para la síntesis de nanopartículas metálicas estables, nanopartículas metálicas obtenidas y usos de las mismas.**

(57) Resumen:
Procedimiento para la síntesis de nanopartículas metálicas estables, nanopartículas metálicas obtenidas y usos de las mismas.
La invención define un procedimiento para sintetizar nanopartículas metálicas estables a la oxidación que comprende las etapas de:
(a) preparar una disolución de un surfactante no iónico en un disolvente apolar;
(b) preparar una disolución acuosa de una sal del metal;
(c) mezclar las disoluciones obtenidas en las etapas previas (a) y (b) para obtener micelas inversas;
(d) añadir un agente reductor para obtener nanopartículas metálicas dentro de las micelas inversas; y
(e) extraer las nanopartículas metálicas obtenidas en (d) con una mezcla de disolventes orgánicos;
caracterizado porque se efectúa totalmente en atmósfera inerte, y porque se emplea un único surfactante no iónico que es un nonilfenol polietoxilado con cuatro o cinco grupos etoxilados. Dicho procedimiento permite obtener nanopartículas metálicas estables frente a la oxidación, con forma y tamaño controlados, con propiedades físicoquímicas constantes, y de fácil manipulación.

ES 2 340 122 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de nanopartículas metálicas estables, nanopartículas metálicas obtenidas y usos de las mismas.

Campo de la invención

La invención se refiere al campo de la síntesis química de nanopartículas. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para sintetizar nanopartículas metálicas estables a la oxidación a lo largo del tiempo, que pueden emplearse en tres importantes sectores de la industria como son la nanoelectrónica, la nanobiotecnología y los nanomateriales.

Antecedentes de la invención

Desde 1980, cuando fue el descubrimiento de la nanopartículas, los investigadores se han focalizado en los desarrollos de procedimiento para controlar el tamaño de la partícula de los nanomateriales y, en el caso de las nanopartículas metálicas, controlando además la oxidación y su estabilidad a lo largo del tiempo (Suib, S. L.; Zhang, Z.; *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, (16), 5569-5571; Sun, S.; Zeng, H., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 8204-8205; y Yonezawa, T.; Yasui, K.; Kimizuka, N., *Langmuir* **2001**, 17, 271-273). Estos grupos pequeños de átomos se les conocen como nanoclústeres, nanocristales o puntos cuánticos, pero son normalmente llamados nanopartículas (Wright, D. W.; Knecht, M. R., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4890-4895; y Wang, H.; Tashiro, A.; Nakamura, H.; Uehara, M.; Miyazaki, M.; Watari, T.; Maeda, H., *Journal of Materials Research* **2004**, 19, (11), 3157-3161). Debido a que el tamaño de partícula tiene una influencia directa en las propiedades físicas del material tales como momentos magnéticos o en espectros ópticos, el control del tamaño es un objetivo de la investigación de las nanopartículas (Kim, K. D.; Lee, T. J.; Kim, H. T., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2003**, 224, 1). El control del tamaño de la nanopartícula se realiza normalmente mediante la variación de alguna variable de la síntesis (concentraciones, tiempo de la reacción, temperatura, etc.) hasta alcanzar el tamaño deseado. El control del tamaño y forma mediante manipulación física no es práctico debido a la dificultad que hay en la manipulación del material en la escala nanométrica (Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, J. Z., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7919). Además, las nanopartículas con una distribución de tamaños ancha tienen una distribución de propiedades que son también amplias (Kim *et al*., *supra*). Por esta razón, la investigación se centra en encontrar vías para sintetizar nanopartículas con tamaño uniforme, teniendo propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas muy específicas.

Hoy en día la investigación muestra que las nanopartículas exhiben muchas propiedades fascinantes dependientes del tamaño. Podría ser de gran ayuda explorar los efectos dependientes del tamaño de la nanopartícula si el tamaño de la nanopartícula se pudiese controlar de un modo fiable. De este modo, dependiendo de la función del material deseado, la mayoría de la gente está interesada en la capacidad de controlar la forma, la distribución y tamaño de las partículas y el grado de aglomeración de las partículas.

La obtención de las nanopartículas se realiza utilizando dos grandes métodos de síntesis: métodos físicos, conocidos como *top-down*, o de arriba abajo, tales como condensación de vapor, pirolisis, descomposición térmica, etc. (Jonsson, B. J.; Turkki, T.; Strom, V.; El-Shall, M. S.; Rao, K. V., *Journal of Applied Physics* **1996**, 79, (8), 5063-5065; Nawathey-Dikshit, R.; Shinde, S. R.; Ogale, S. B.; Kulkarni, S. D.; Sainkar; R., S.; Date, S. K., *Applied Physics Letters* **1996**, 68, (24), 3491-3493; Jiang, J. S.; Gao, L.; Yang, X. L.; Guo, J. K.; Shen, H. L., *Journal of Materials Science Letters* **1999**, 18, 1781-1783; y Jiang, J. S.; Yang, X. L.; Gao, L.; Guo, J. K.; Jiang, J. Z., *Nano-structure Materials* **1999**, 12, (143-146)); y métodos químicos, conocidos como *bottom-up* o de abajo a arriba.

En años recientes se ha desarrollado una variedad de técnicas químicas para la síntesis de nanopartículas. Así, por ejemplo, Huang y col. han descrito la preparación de ferritas ultrafinas de níquel ricas en hierro mediante coprecipitación (Huang, C. L.; Matijevic, E., *Solid State Ionics* **1996**, 84, 249-258). Por otro lado, Feldmann y col. han estudiado la preparación de partículas nanométricas de óxidos de cobre, titanio y niobio mediante el método del poliol (Feldmann, C.; Jungk, H. O., *Angewandte Chemie-International Edition in English* **2001**, 40, (2), 359-362). Igualmente, Sun y col. han detallado la preparación de nanopartículas monodispersas de compuestos MFe_2O_4 (donde M es hierro, cobalto o manganeso) mediante reacción de acetilacetonato del metal con el alcohol de cadena larga 1,2-hexadecanodiol (Sun, S. H.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. X., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (1), 273-279). Abu Mukh-Qasem y col., por su parte, han descrito la preparación de un hidrosol estable de nanopartículas de Fe_3O_4 mediante sonolisis (Abu Mukh-Qasem, R.; Gedanken, A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 284, (2), 489-494).

Los métodos químicos dan lugar a distribuciones de tamaño más estrechas y más cantidad de las nanopartículas realizadas mediante métodos físicos y además se obtienen más cantidades (Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., *Chemical Review* **2004**, 104, (9), 3893-3946).

En general, los métodos químicos están basados en rutas de fases en disolución para la síntesis de nanopartículas e incluyen el uso de moléculas de surfactantes, ligandos y/o polímeros, para ayudar al crecimiento de las nanopartículas en la fase de la disolución, como es el caso, por ejemplo, de la técnica de la microemulsión. Así, Hochepied y col. han estudiado las propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas mixtas de cobalto y zinc sintetizadas mediante microemulsión directa (Hochepied, J. F.; Pileni, M. P., *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, (5), 2472-2478).

Otra técnica que también se emplea para preparar nanopartículas de metales y óxidos de metales es la microemulsión inversa. En este método es necesario emplear un surfactante adecuado. Así, por ejemplo, se ha descrito en la síntesis de nanopartículas de platino mediante microemulsión inversa con pentaetilen glicol dodecil éter (PEGDE) como surfactante (Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G., *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209). Asimismo, Lisiecki y Pileni han adaptado esta técnica para sintetizar nanopartículas de cobre empleando $Cu(AOT)_2$, es decir, (bis(2-etilhexil)sulfo-succinato de Cu (II) (Lisiecki, I.; Pileni, M.P., *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, 115, 3887; y Lisiecki, I.; Pileni, M.P., *J. Am. Phys. Chem*. **1995**, 99, 5077). Duxin y col., por su parte, han descrito la formación de nanopartículas de hierro recubiertas de aleaciones de hierro y boro mediante reducción química del surfactante funcionalizado $Fe(AOT)_2$ con borohidruro sódico en micelas inversas (N. Duxin, O. Stephan, C. Petit, P. Bonville, C. Colliex; M.P. Pileni, *Chem. Matter* **1997**, 9, 2906-2100). Igualmente, Wilcoxon y col. han descrito la preparación de nanopartículas de hierro usando tetraetilenglicol dodeciléter como surfactante (J.P. Wilcoxon, P.P. Provencio., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9809-9812), si bien no descartan la presencia de una capa de óxido de hierro sobre la superficie de las mismas.

En efecto, el problema que presentan las nanopartículas metálicas así preparadas, es la poca estabilidad frente a la oxidación debido principalmente a su pequeño tamaño. Este hecho influye de manera importante en la relación de átomos presentes en la superficie y en el interior. Esta diferencia entre átomos superficiales e internos hace que en el proceso de oxidación que se produce, si no hay un control exhaustivo en el medio, se obtenga más cantidad de óxido metálico que el propio metal y, por ello, se obtengan unas propiedades inferiores a las esperadas.

Para superar estos inconvenientes, recientemente se ha propuesto una etapa adicional de recubrimiento con oro u otro metal inerte de las nanopartículas de hierro obtenidas por microemulsión inversa (Lin J., Zhou W., Kumbhar A., Wiemann J., Fang J., Carpenter E.E., O'Connor C.J., *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 26). Sin embargo, un estudio posterior mediante espectroscopía de absorción de rayos X, ha revelado que el núcleo de hierro de estas nanopartículas aún es susceptible de oxidación (Ravel B., Carpenter E.E., Harris V.G., *J. Appl. Phys* **2002**, 91, 8195).

Continúa existiendo en el estado de la técnica, por tanto, la necesidad de un procedimiento de síntesis de nanopartículas de hierro u otros metales fácilmente oxidables que presenten estabilidad frente a la oxidación durante un largo período de tiempo.

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que el uso de un surfactante no-iónico polietoxilado cuyas partes hidrófila e hidrófoba tienen una longitud de cadena igual o similar, tal como el nonilfenol polietoxilado NP5 y el nonilfenol polietoxilado NP4, por ejemplo, permite sintetizar, mediante el método de microemulsiones inversas, partículas metálicas de tamaño nanométrico que no sufren oxidación a lo largo del tiempo.

Los nonilfenol polietoxilados NP5 y NP4 (con cuatro y cinco grupos etoxilados en la cadena hidrófila, respectivamente) se han empleado en la síntesis de nanopartículas como cosurfactantes junto con otros surfactantes del estado de la técnica. Marchand y col., por ejemplo, han estudiado la síntesis de partículas de MoS_x en micelas inversas empleando AOT como surfactante y NP5 como cosurfactante (Marchand K.E., Tarret M., Lechaire J.P., Normand L., Kasztelan S., Cseri T., *Colloid Surf, A Physicochem Eng Asp* **2003**; 214:239-48). Del mismo modo, Bagwe y col. han usado el NP5 como cosurfactante para sintetizar partículas de plata en microemulsiones en las que se emplea AOT como surfactante (Bagwe R.P., Khilar K.C., *Langmuir* **1997**; 13:6432-8). Asimismo, se han usado en microemulsión inversa conjuntamente con otros nonilfenoles polietoxilados con mayor número de grupos etoxilados como son el NP7 y el NP9. Así, por ejemplo, se ha publicado recientemente un estudio para predecir el tamaño de micelas inversas y, por tanto, el de las nanopartículas sintetizadas en ellas, usando dos sistemas surfactantes: NP7/NP4 y NP9/NP5 (M. A. Michaels, S. Sherwood, M. Kidwell, M.J. Allsbrook, S.C. Rutan, E.E. Carpenter, J. Colloid Interface Sci. **2007**, doi:10.1016/j.jcis.2007.02.085).

Sin embargo, el NP4 y el NP5 no se han usado hasta la fecha en métodos de microemulsión inversa como único surfactante para la síntesis de nanopartículas metálicas.

El objeto de esta invención, por tanto, es la síntesis de una partícula metálica de tamaño nanométrico que sea estable a lo largo del tiempo en ambientes oxidativos tal como el aire, mediante el método de microemulsión inversa empleando un único surfactante específico y una atmósfera inerte.

El procedimiento de la presente invención, que combina estas características técnicas, permite obtener, por tanto, nanopartículas metálicas con una forma y tamaño controlados que, además, son estables frente a la oxidación durante un prolongado periodo de tiempo con las consiguientes ventajas de mantener sus propiedades físico-químicas (magnéticas, electrónicas, etc.) a lo largo del mismo. Otra ventaja adicional de las nanopartículas metálicas así obtenidas es una manipulación sencilla de las mismas sin ser necesario un control riguroso de las condiciones de utilización.

Objeto de la invención

La presente invención, por tanto, tiene por objeto proporcionar un procedimiento para sintetizar nanopartículas metálicas estables a la oxidación.

Otro objeto de la invención es proporcionar las nanopartículas metálicas obtenibles por dicho procedimiento.

Finalmente, otro objeto de la invención es proporcionar el uso de dichas nanopartículas metálicas.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas de hierro BCC preparadas mediante el procedimiento de la invención.

La figura 2 muestra el diagrama de termogravimetría de las nanopartículas de hierro BCC preparadas mediante el procedimiento de la invención.

La figura 3 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de hierro BCC preparadas mediante el procedimiento de la invención.

La figura 4 muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas de hierro BCC preparadas mediante el procedimiento de la invención.

La figura 5 muestra los ciclos de histéresis a 300 K y 5 K de las nanopartículas de hierro BCC preparadas mediante el procedimiento de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la síntesis de nanopartículas metálicas estables a la oxidación, en adelante "el procedimiento de la invención", que comprende las etapas de:

(a) preparar una disolución de un surfactante no iónico en un disolvente apolar;

(b) preparar una disolución acuosa de una sal del metal;

(c) mezclar las disoluciones obtenidas en las etapas previas (a) y (b) para obtener micelas inversas;

(d) añadir un agente reductor para obtener nanopartículas metálicas dentro de las micelas inversas; y

(e) extraer las nanopartículas metálicas obtenidas en (d) con una mezcla de disolventes orgánicos;

que se efectúa totalmente en atmósfera inerte y en el que se emplea un único surfactante no iónico que es un nonilfenol polietoxilado con cuatro o cinco grupos etoxilados.

Tal y como se ha señalado previamente, la síntesis de nanopartículas utilizando el método de microemulsión tiene como ventajas el poder controlar el tamaño y forma de éstas. Sin embargo ha existido siempre la problemática de que las partículas metálicas sufren con gran facilidad oxidaciones, agravada aún más en el caso de las nanopartículas debido a su gran relación superficie/volumen, por lo que la cantidad de átomos presentes en la superficie es bastante superior a la de los átomos presentes en el interior y, por tanto, es necesario tener un gran control sobre distintas variables en la reacción. Así, se ha de controlar la atmósfera mediante la utilización de un gas inerte y se ha de utilizar un surfactante específico que proteja las nanopartículas frente a la oxidación.

El gas inerte empleado en el procedimiento de la invención puede ser cualquier gas inerte del estado de la técnica adecuado, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

El surfactante empleado en el procedimiento de la invención, es un surfactante no iónico perteneciente al grupo de los polietoxilados. Más en particular, es un nonilfenol polietoxilado con cuatro o cinco grupos etoxilados cuya longitud de cadena de la parte hidrófila e hidrófoba es la misma o similar, de tal forma que se producen estructuras que protegen el interior de las nanopartículas en las que se encuentra el metal, tanto en el instante en el que se está produciendo la reacción de reducción de la sal metálica, como posteriormente, cuando la nanopartícula está en contacto directo con el aire.

Los nonilfenoles polietoxilados de la invención son compuestos de fórmula general:

$$C_9H_{19} - Ph - [O - CH_2CH_2]_n - OH$$

donde n = 4 ó 5.

En una realización particular del procedimiento de la invención, el surfactante no iónico empleado en la etapa (a) es un nonilfenol polietoxilado con cinco grupos etoxilados.

En otra realización particular del procedimiento de la invención, el surfactante no iónico empleado en la etapa (a) se emplea en una concentración de 0,05-1 M. En una realización preferida, se emplea en una concentración de 0,3 M.

En una primera etapa del procedimiento de la invención, se disuelve el surfactante no iónico previamente descrito en la concentración indicada en un disolvente apolar adecuado del estado de la técnica, a fin de obtener una primera

disolución (disolución A). Así, en una realización particular del procedimiento de la invención, el disolvente apolar se selecciona del grupo formado por ciclohexano, hexano, heptano y tolueno. Dicha disolución se prepara en un recipiente adecuado, tal como un matraz de tres bocas, por ejemplo, de modo que se permita la entrada y salida de gas inerte empleado, con el objetivo de desgasificar y controlar la atmósfera existente en la reacción en todo momento.

Por otro lado, en una segunda etapa del procedimiento de la invención, se disuelve en agua una sal del metal del que se desean obtener las nanopartículas para obtener una segunda disolución (disolución B). El volumen de agua variará entre 1 y 15 cm^3 y la cantidad de sal metálica añadida irá desde 0,05 g hasta 1 g.

El procedimiento de la invención permite, por un lado, obtener una nanopartícula metálica que sea resistente a medios oxidativos y, por otro, mantener las propiedades de la misma en el tiempo. Dicha nanopartícula puede ser una nanopartícula de un metal fácilmente oxidable en las condiciones de la microemulsión inversa, como es el caso del hierro, el cobalto o el níquel.

Así, en una realización particular del procedimiento de la invención, la sal de metal empleada en la etapa (b) es una sal de un metal seleccionado del grupo formado por hierro, cobalto y níquel. En una realización preferida, es una sal de hierro.

En otra realización particular del procedimiento de la invención, la sal de metal empleada en la etapa (b) es una sal seleccionada del grupo formado por cloruros, sulfatos y nitratos. En una realización preferida, dicha sal es un cloruro. En una realización aún más preferida, la sal de metal empleada en la etapa (b) es cloruro ferroso.

Una vez preparada la disolución A, esta se somete a desgasificación durante un tiempo apropiado de al menos 10 minutos, antes de proceder a añadirle la disolución B. En una tercera etapa del procedimiento de la invención, por tanto, la disolución A desgasificada se mezcla con la disolución B para obtener una disolución de micelas inversas (disolución C). Dicho mezclado se deja transcurrir durante un tiempo adecuado, del orden de 20 minutos, antes de proceder a añadir el agente reductor.

En la cuarta etapa del procedimiento de la invención, se adiciona un agente reductor a fin de reducir la sal metálica deseada a metal elemental en estado sólido y obtener, así, nanopartículas de metal dentro de las micelas. Dicho agente será un compuesto reductor adecuado del estado de la técnica. Así, en una realización particular del procedimiento de la invención, el agente reductor se selecciona del grupo formado por un compuesto de fórmula MBH_4, siendo M un metal alcalino, e hidracina. En una realización preferida, el agente reductor es borohidruro sódico. La relación molar empleada entre agente reductor y la sal metálica es de 1 a 2, adicionándose el reductor en estado sólido, preferentemente. Esta reacción en todo momento deberá mantenerse con una agitación fuerte, producida por un agitador magnético, por ejemplo, y con un burbujeo continuo de gas inerte para mantener la atmósfera de la reacción controlada.

En una última etapa, las nanopartículas metálicas se extraen con una mezcla de disolventes adecuada, seleccionada por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, una mezcla de cloroformo y metanol en una proporción 50:50 en volumen.

Finalmente, las nanopartículas metálicas se separan, se lavan y se secan mediante cualquier técnica apropiada seleccionada por el experto. Así, en el caso de nanopartículas magnéticas de hierro BCC (con estructura cúbica centrada en el cuerpo), la disolución que las contiene se añade a un embudo de decantación al que se le ha incorporado un imán, de tal modo que estas nanopartículas de hierro en forma de polvo sólido negro son atraídas por el mismo. Posteriormente, este sólido se limpia varias veces mediante lavado con un disolvente orgánico adecuado, como puede ser el metanol, se recoge con ayuda del imán y se seca a vacío. Este polvo sólido formado por nanopartículas metálicas es estable en ambientes oxidativos como el aire y se puede usar sin un excesivo control en su manipulación.

En otro aspecto de la invención, se proporcionan las nanopartículas metálicas obtenibles mediante el procedimiento previamente descrito, en adelante "nanopartículas de la invención". El tamaño de las mismas es del orden de 5-50 nm, con una distribución estrecha de tamaños y forma esencialmente esférica, obteniéndose los mismos resultados para los casos de otros metales como Co y Ni. Tal y como se ha indicado, estas nanopartículas metálicas son estables frente a la oxidación a lo largo del tiempo con lo que conservan sus propiedades físico-químicas.

El procedimiento de la invención es especialmente adecuado para sintetizar nanopartículas de hierro BCC ya que la preparación de este tipo de nanopartículas entraña una gran dificultad debido a que son altamente pirofóricas y fácilmente oxidables.

En una realización particular, las nanopartículas de la invención son nanopartículas de hierro con forma esférica, comportamiento superparamagnético, un tamaño de partícula de 5-50 nm y una imanación de saturación de 50-170 emu/g.

En una realización preferida, son nanopartículas de hierro con forma esférica, comportamiento superparamagnético, un tamaño de partícula de 11 nm y una imanación de saturación de 120 emu/g a 300 K.

En otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de las nanopartículas de la invención previamente descritas en nanoelectrónica, en nanobiotecnología y en nanomateriales.

Así por ejemplo, en el sector de la nanoelectrónica las nanopartículas de la invención se utilizan para dispositivos electrónicos diminutos, para disminuir el tamaño del disco duro de un ordenador y aumentar en gran medida la capacidad de almacenamiento de estos dispositivos. En el campo de la nanobiotecnología se pueden utilizar como vehículos para dirigir fármacos mediante campos magnéticos externos los medicamentos a la zona una zona en particular, para tratamientos contra el cáncer mediante hipertermia producida por campos magnéticos alternos, etc. En el campo de los nanomateriales en general, se aplican en ferrofluidos para ser utilizados como precinto, cojinetes, amortiguamientos, altavoces, sensores, etc. Por otro lado, también pueden actuar como retardantes de llama, emisores y receptores de ondas de radio, etc.

El ejemplo siguiente ilustra la invención y no debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Preparación de nanopartículas de hierro BCC mediante el procedimiento de la invención

Se empleó un matraz de 500 ml de tres bocas con agitación magnética. En una de las bocas se incorporó un adaptador para permitir la entrada y salida de gas inerte (nitrógeno), otra boca se mantuvo cerrada con un tapón hasta el momento de la adición del agente reductor sólido (borohidruro sódico), y en la tercera boca se incorporó un embudo de adición con un dispositivo de entrada y salida de gas para añadir la mezcla de disolventes orgánicos (metanol y cloroformo).

En dicho matraz se disolvieron 13,86 g de NP5 en 105 ml de ciclohexano. Esta disolución clara se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno durante un tiempo de entre 10 y 15 minutos con el fin de desgasificar la disolución. Mientras transcurrían estos minutos, se preparó aparte la disolución acuosa disolviendo 0,4 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en 6 g de agua que se hizo pasar después por el ultrasonido para que la sal metálica se disolviera correctamente en el agua.

Una vez transcurrido el periodo de desgasificación, la disolución acuosa se añadió de forma rápida a la disolución desgasificada de surfactante, para que no diera tiempo a que el ambiente exterior entrara en la reacción.

Una vez preparada la disolución micelar se dejó un total de 10 minutos burbujeando con nitrógeno, de tal forma que se formaran correctamente las micelas. Transcurrido este tiempo se añadieron 0,2 g de $NaBH_4$ sólido a la disolución micelar que contenía la sal metálica de hierro. Una vez añadido el reductor, la disolución transparente e incolora pasó a tener un color negro, indicativo de la formación de hierro. El tiempo de reacción fue de 20 minutos. En este tiempo se prepararon 100 ml de una mezcla 50:50 (v/v) de cloroformo:metanol que se desgasificó durante 10 minutos. Transcurridos los 20 minutos de reacción se añadieron 100 ml de la disolución de cloroformo y metanol a la disolución micelar que contenía las nanopartículas.

Finalmente, esta disolución se añadió a un embudo de decantación provisto de un imán que atrajo las nanopartículas magnéticas de Fe BCC obtenidas. Posteriormente, este sólido de color negro se lavó al menos 2 veces con metanol, se recogió con la ayuda del imán y se secó a vacío. Se obtuvieron 0,6 g de nanopartículas de Fe BCC.

Dichas nanopartículas se sometieron a diversos ensayos a fin de caracterizarlas.

Difracción de rayos X

En el difractograma de rayos-X obtenido (Figura 1) se observan una serie de picos de difracción cuyas posiciones concuerdan con los picos característicos del hierro BCC, cuyo material tiene el pico más intenso entorno a 45º 2θ.

Análisis de termogravimetría

El análisis de TGA fue llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno y en el rango de temperaturas desde 50ºC a 900ºC con una velocidad de calentamiento de 10ºC/min. En la Figura 2 se observa una pérdida de masa de un 1% desde los 50ºC hasta los 200ºC debida a la pérdida de agua, que proviene de los grupos OH presentes en el surfactante. Entre 250ºC y 600ºC se observa una ganancia de peso debida a la formación de Fe_3O_4. Esta oxidación que sufre el hierro BCC es debida a la presencia de trazas de oxígeno que hay en el nitrógeno gas utilizado, junto al pequeño tamaño y su gran relación superficie/volumen hace que la partícula tenga una gran facilidad de sufrir oxidación en estas condiciones tan severas. En torno a los 600ºC sufre un incremento en la ganancia de masa, que se observa como un escalón, debido a la probable formación de un complejo del hierro como es el FeN. Las nanopartículas obtenidas, por tanto, son nanopartículas de Fe BCC puro sin oxidar.

Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 3 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión a distinta escala de una muestra de las nanopartículas de hierro BCC preparadas, en las que se observa que las nanopartículas presentan geometría esférica.

Mediante microscopia electrónica de transmisión se obtuvo también la distribución de tamaños de una muestra de las nanopartículas de hierro BCC preparadas, que se muestra en la Figura 4. En ella se observa un tamaño medio de 11 nm y una distribución estrecha de tamaños de partícula de entre 7 y 14 nm.

Magnetometría SQUID

Mediante la magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interferente Devices o Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica) se obtuvieron los ciclos de histéresis a una temperatura de 300 K (27ºC) y de 5 K (-268ºC) de una muestra de las nanopartículas de hierro BCC preparadas, que se muestran en la Figura 5. En ella se observa un comportamiento superparamagnético, típico de las nanopartículas de hierro BCC, y una gran imanación (imanación de saturación de 120 emu/g a 300 K).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis de nanopartículas metálicas estables a la oxidación que comprende las etapas de:

(a) preparar una disolución de un surfactante no iónico en un disolvente apolar;

(b) preparar una disolución acuosa de una sal del metal;

(c) mezclar las disoluciones obtenidas en las etapas previas (a) y (b) para obtener micelas inversas;

(d) añadir un agente reductor para obtener nanopartículas metálicas dentro de las micelas inversas; y

(e) extraer las nanopartículas metálicas obtenidas en (d) con una mezcla de disolventes orgánicos;

caracterizado porque se efectúa totalmente en atmósfera inerte, y porque se emplea un único surfactante no iónico que es un nonilfenol polietoxilado con cuatro o cinco grupos etoxilados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el surfactante no iónico empleado en la etapa (a) es un nonilfenol polietoxilado con cinco grupos etoxilados en la cadena hidrófila.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el surfactante no iónico empleado en la etapa (a) se emplea en una concentración de 0,05-1 M.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la sal de metal empleada en la etapa (b) es una sal de un metal seleccionado del grupo formado por hierro, cobalto y níquel.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la sal de metal empleada en la etapa (b) es una sal seleccionada del grupo formado por cloruros, sulfatos y nitratos.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la sal es cloruro ferroso.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el disolvente apolar se selecciona del grupo formado por ciclohexano, hexano, heptano y tolueno.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente reductor se selecciona del grupo formado por un compuesto de fórmula MBH_4, siendo M un metal alcalino, e hidracina.

9. Nanopartículas metálicas obtenibles por el procedimiento de las reivindicaciones 1-8.

10. Nanopartículas metálicas según la reivindicación 9, **caracterizadas** porque son nanopartículas de hierro con forma esférica, comportamiento superparamagnético, un tamaño de partícula de 5-50 nm y una imanación de saturación de 50-170 emu/g.

11. Nanopartículas de hierro según la reivindicación 10, **caracterizadas** porque tienen forma esférica, comportamiento superparamagnético, un tamaño de partícula de 11 nm y una imanación de saturación de 120 emu/g.

12. Uso de las nanopartículas según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11 en nanoelectrónica, en nanobiotecnología y en nanomateriales.

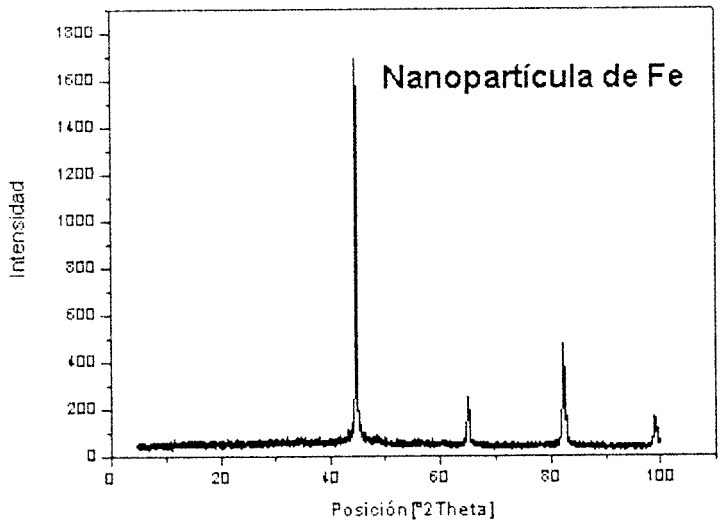

Nanopartícula de Fe
Intensidad
Posición [°2Theta]
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100

FIG. 1

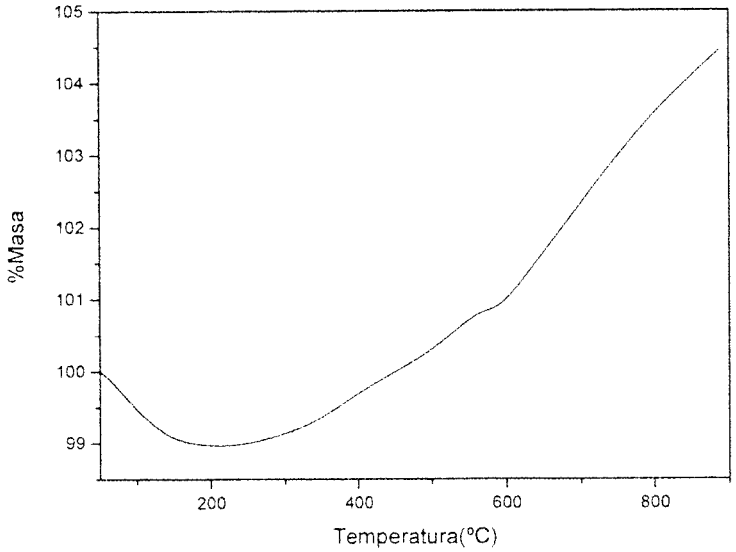

%Masa
Temperatura(°C)
105
104
103
102
101
100
99
200
400
600
800

FIG. 2

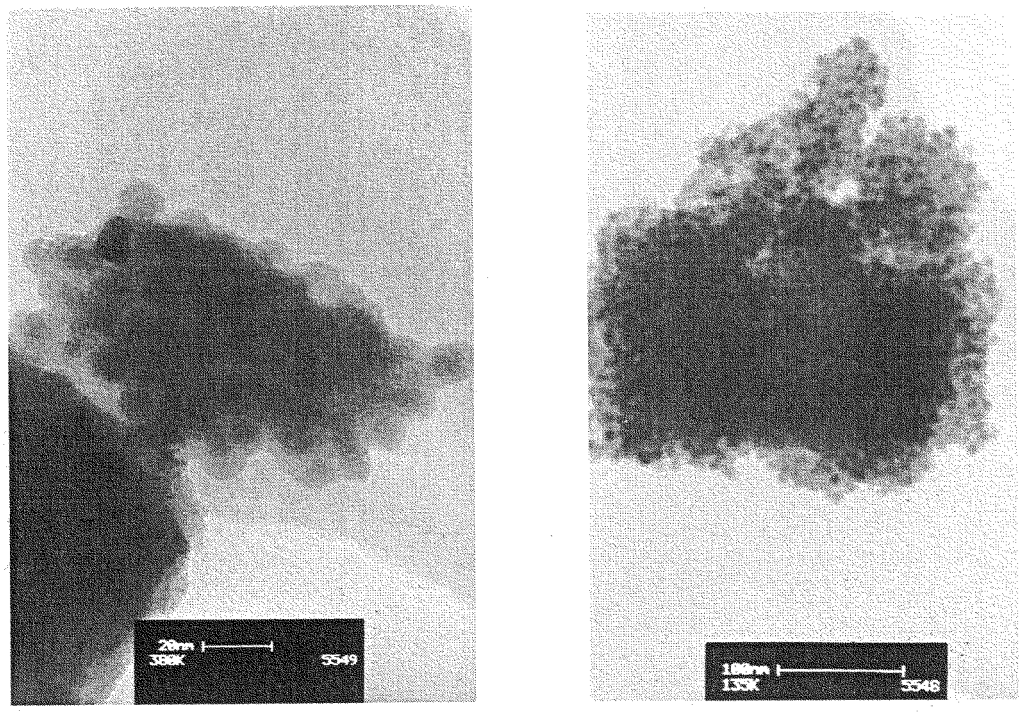

20nm
5549
100nm
5548

FIG. 3

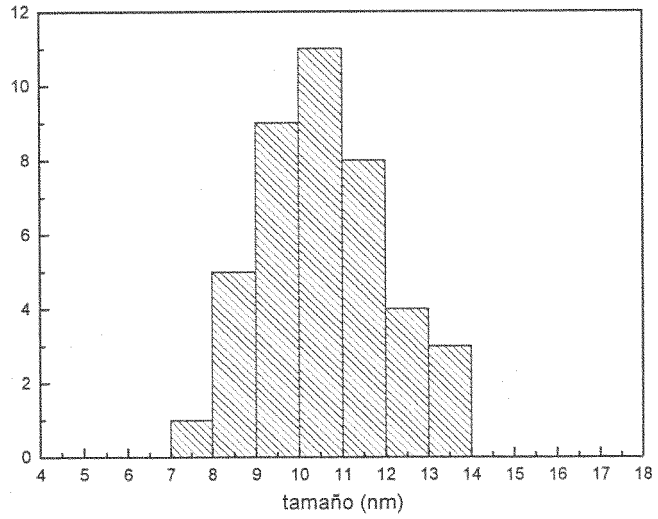

12
10
8
6
4
2
0
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
tamaño (nm)

FIG. 4

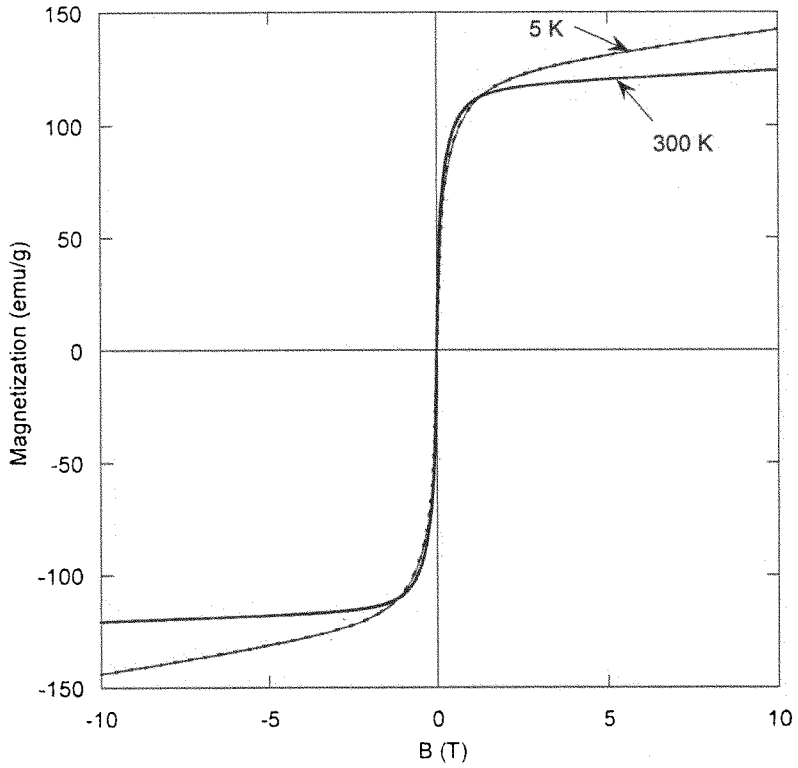


FIG. 5

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 340 122

(21) Nº de solicitud: 200801296

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **06.05.2008**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2003190475 A (CARPENTER et al.) 09.10.2003, resumen; párrafos [3],[8],[19]-[33]; figura 3.	1-12
A	CALDARARU, H et al. Structure of reversed micelles in the cyclohexane/polyoxyethylene(4)nonylphenol/water system, as studied by the spin probe technique. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 96, Nº 17, 1992, página 7109. [en línea] [recuperado el 11.05.2010] Recuperado de Internet: <URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100196a051?journalCode=jpchax> <DOI: 10.1021/j100196a051>	1

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	Examinador	Página
03.05.2010	A. Figuera González	1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 13/02 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
A61K 9/51 (2006.01)