

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 962**

21 Número de solicitud: 201001240

51 Int. Cl.:

H01F 1/42 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.09.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.04.2012

Fecha de la concesión:

23.11.2012

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:

05.12.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DA CORUÑA
OTRI- EDIFICIO DE INVESTIGACIÓN-CAMPUS DE
ELVIÑA
15071 A CORUÑA, (A Coruña), ES**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ ANDUJAR, Manuel;
SEÑARIS RODRIGUEZ, Maria Antonia;
CASTRO GARCIA, Socorro;
PRESEDO TABOADA, Sara y
YAÑEZ VILAR, Susana**

54 Título: **USO DE UNA COMPOSICIÓN HÍBRIDA INORGÁNICA-ORGÁNICA.**

57 Resumen:

Uso de una composición híbrida inorgánica-orgánica representada por la fórmula $[M_2(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_2(\text{diazobiciclo}[2,2,2]\text{ octano})] \cdot 4\text{dimetilformamida} \cdot H_2O$ donde M es un metal seleccionado entre Co, Ni o Zn, como material dieléctrico.

ES 2 378 962 B1

DESCRIPCIÓN

Uso de una composición híbrida inorgánica-orgánica.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se engloba dentro del campo de los materiales dieléctricos, y más en concreto, en los materiales dieléctricos de alta permitividad.

10 **Antecedentes de la invención**

La obtención de materiales con alta permitividad dieléctrica constituye hoy en día un reto muy importante de las nuevas tecnologías debido a su aplicación en el desarrollo de condensadores de alta capacidad que tienen interés tanto como almacenadores de energía, además de como elementos capacitivos en circuitos miniaturizados. Los sistemas capacitivos fabricados con materiales dieléctricos de permitividades elevadas tienen una importante cuota de mercado y son siempre elementos claves en el desarrollo de muchos componentes competitivos de los dispositivos de gran consumo de las industrias eléctricas y electrónicas actuales. Además, son elementos imprescindibles en la fabricación de transductores y actuadores, y en aplicaciones de memoria, cuando la alta constante dieléctrica va acompañada de la existencia de propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, respectivamente, como es muy frecuente. Actualmente también existe una gran demanda de este tipo de materiales para resonadores y filtros en las nuevas tecnologías de las comunicaciones sin hilos.

Actualmente los materiales que presentan las más altas permitividades dieléctricas pertenecen a la familia de los denominados "ferroeléctricos", sustancias que muestran un momento dipolar eléctrico permanente incluso en ausencia de un campo eléctrico exterior. En estos materiales, el estado ferroeléctrico aparece porque el centro de cargas positivas de la red atómica no coincide con el centro de las cargas negativas. Es decir, el origen último del estado ferroeléctrico es estructural. Usualmente los materiales ferroeléctricos pueden clasificarse en dos grupos principales: orden-desorden y de "desplazamiento". Los primeros incluyen materiales con enlaces de hidrógeno como el KH_2PO_4 y sales isomórficas; y los segundos, los más importantes actualmente desde el punto de vista de las aplicaciones, incluyen las cerámicas ferroeléctricas con estructura perovskitas del tipo BaTiO_3 , y compuestos relacionados.

En búsqueda de dieléctricos alternativos con propiedades optimizadas se están investigando nuevos materiales basados tanto en compuestos inorgánicos oxídicos como en otros tipos de materiales entre ellos: polímeros, cristales líquidos y muy recientemente se están empezando a estudiar híbridos inorgánicos-orgánicos.

Los materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, comúnmente conocidos como MOFs (metal organic frameworks) han sido descubiertos y desarrollados en los últimos 12 años y constituyen hoy en día una amplísima familia de compuestos.

Estos materiales MOF suelen contener cavidades y canales que les proporcionan interesantes propiedades como divulgan O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, "Reticular synthesis and design of new materials", *Nature* 423, 705-714 (12 de junio de 2003) y A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, "Flexibility in metal-organic framework materials: impact on sorption properties", *J. Solid State Chem.* 178(8), 2491-2510 (28 de agosto de 2005). Dichas propiedades tienen gran interés para su utilización, por ejemplo en catálisis y almacenamiento de gas, técnicas de separación etc.

Más recientemente, se está investigando también la posibilidad de que presenten otras propiedades funcionales interesantes (magnéticas, electrónicas, fotoluminiscentes, óptica no lineal, etc.) como divulgan A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, "There's room in the middle", *Science* 318, 58-59 (5 de octubre de 2007); C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. J. Thirumurugan, "Hybrid inorganic-organic materials: a new family in condensed matter physics", *J. Phys.: Condens. Matter* 20(8), 083202 (27 de febrero de 2008) y G. Férey, "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chem. Soc. Rev.* 37(1), 191-214 (enero de 2008).

Por otro lado los materiales híbridos de fórmula $[\text{M}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M: Co, Ni, Zn), bdc = 1,4-benzenodicarboxilato y dabco = diazobis(2,2,2)octano, DMF: dimetilformamida, son compuestos conocidos de los cuales el compuesto de cinc fue obtenido y caracterizado por Dybtsev y colaboradores [Ref: H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, "Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials", *Chem. Eur. J.* 11(12), 3521-3529 (6 de junio de 2005)] quienes estudiaron su posible capacidad de absorción de gases (CO_2 , N_2 , CH_4 , O_2 , etc.) [Ref: H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, "Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials", *Chem. Eur. J.* 11(12), 3521-3529 (6 de junio de 2005)], tema que sigue teniendo interés [Ref: Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, "CO₂ adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks", *Micropor. Mesopor. Mater.* 132(3), 305-310 (agosto de 2010)]. Por su parte el compuesto de cobalto fue obtenido y caracterizado por Wang y colaboradores [Ref: H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkowska, S. Kaskel, "Structural transformation and high pressure methane adsorption of $\text{CO}_2(1,4\text{-bdc})_2\text{dabco}$ ", *Micropor. Mesopor. Mater.* 116(1-3), 653-657 (diciembre de 2008)] que además estudiaron su capacidad de absorción de gases (H_2 , N_2 , CH_4), y el compuesto de níquel fue obtenido previamente por Arstad y colaboradores [B. Arstad, H. Fjellvag, "Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for

carbón dioxide”, *Adsorption* 14(6), 755-762 (diciembre de 2008)], quienes elucidaron su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Este compuesto está siendo objeto de estudio por su posible capacidad de absorción de gases (H_2 , N_2 , CH_4) [Ref: Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, “ CO_2 adsorption, selectivity and water tolerante of pillared-layer metal organic frameworks”, *Micropor. Mesopor. Mater.* 132(3), 305-310 (agosto de 2010)].

5

Descripción de la invención

En búsqueda de dieléctricos alternativos con propiedades optimizadas la presente invención se refiere al uso de los híbridos inorgánicos-orgánicos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ (M: Co, Ni, Zn), bdc = 1,4-bencenodicarboxilato y dabco = diazobicyclo [2,2,2] octano, DMF: dimetilformamida, como material dieléctrico en condensadores de alta capacidad, de gran interés práctico para el almacenamiento de energía y para dispositivos eléctricos y electrónicos de uso común en la tecnología y la vida diaria, y que hasta ahora nunca se habían estudiado sus propiedades dieléctricas ni nada hacía pensar que estos materiales pudiesen presentar a temperatura ambiente (300 K) valores de permitividad dieléctrica muy superiores a la de los dieléctricos convencionales.

15

La baja densidad de estos materiales los hace muy adecuados para desarrollar condensadores con elevada capacitancia específica y por tanto elevada energía específica.

Breve descripción de los dibujos

20

A continuación se pasa a describir de manera muy breve una serie de dibujos que ayudan a comprender mejor la invención y que se relacionan expresamente con una realización de dicha invención que se presenta como un ejemplo no limitativo de ésta.

25

La Figura 1 muestra dos gráficos que representan (a) la constante dieléctrica y (b) tangente de pérdidas del compuesto $[Co_2(bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ en función de la temperatura.

30

La Figura 2 muestra dos gráficos que representan (a) la constante dieléctrica y (b) tangente de pérdidas del compuesto $[Ni_2(bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ en función de la temperatura.

35

La Figura 3 muestra dos gráficos que representan (a) la constante dieléctrica y (b) tangente de pérdidas del compuesto $[Zn_2(bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ en función de la temperatura.

Descripción detallada de un modo de realización

35

Para preparar los compuestos $[M_2(bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ se empleó el método solvotermal, modificando ligeramente las indicaciones dadas en la bibliografía [Ref: H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, “Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials”, *Chem. Eur. J.* 11(12), 3521-3529 (6 de junio de 2005) y H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkowska, S. Kaskel, “Structural transformation and high pressure methane adsorption of $Co_2(1,4-bdc)_2(dabco)$ ”, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116(1-3), 653-657 (diciembre de 2008)]. Se utilizaron como reactivos de partida nitratos de cobalto o de zinc (según el compuesto) hexahidratados ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich 98%+ A.C.S. reagent, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich 99.999%) ó $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich 99%) según el caso), ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2bdc Aldrich, 98%), diazobicyclo[2,2,2]octano (dabco, Fluka 97%+ purum) y N,N-dimetilformamida (DMF, Panreac 99.8% ps).

50

En el caso del compuesto de cobalto se añadieron 30 ml de DMF, 0,349 g de H_2bdc , 0,117 g de dabco y 0,458 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en un recipiente de teflón de 45 ml. Dicho recipiente se introdujo en un autoclave y se sometió a tratamiento térmico a $120^\circ C$ durante 48 horas, que fue seguido de un enfriamiento lento durante aproximadamente 12 horas.

55

Para preparar los compuestos de níquel y de zinc se añadieron 30 ml de DMF, 0,424 g de H_2bdc , 0,145 g de dabco y 0,727 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ó 0,752 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, según corresponda en un recipiente de teflón de 45 ml. Dichos recipientes se introdujeron en un autoclave y se sometieron a tratamiento térmico a $130^\circ C$ durante 60 horas, que fue seguido de un enfriamiento lento durante aproximadamente 12 horas.

60

Se obtuvieron así en los tres casos cristales de tamaño regular, que se filtraron y lavaron rápidamente con DMF y se guardaron ligeramente húmedos, para evitar la eliminación indeseada de moléculas ocluidas en las cavidades.

Dichos cristales son de color verde oscuro en el caso del compuesto de cobalto, verdes los del compuesto de níquel, y blancos en el caso del compuesto de zinc.

65

La estructura de estos compuestos está formada por un esqueleto de cationes M^{2+} unidos por grupos bdc y dabco. En ella se distinguen las capas 2D formadas por unidades binucleares M_2 unidas a través de dianiones bdc que actúan como puente. Estas capas 2D forman una red 3D mediante la coordinación de las posiciones axiales de las unidades binucleares M_2 con los átomos de N del ligando dabco, que se encuentra desordenado entre varias posiciones

Esta estructura presenta cavidades en su interior en las que se alojan las moléculas de DMF y H_2O .

La respuesta dieléctrica de los materiales en función de la temperatura y en función de la frecuencia es una propiedad fundamental para el futuro desarrollo de dispositivos prácticos.

En general, un medio dieléctrico sometido a un campo electromagnético sinusoidal se caracteriza por la permitividad dieléctrica compleja:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$$

Donde ϵ_r es la permitividad dieléctrica relativa del medio en notación compleja; ϵ_r' es la componente real de esta permitividad y ϵ_r'' es la componente imaginaria (con $j = \sqrt{-1}$).

La componente imaginaria refleja las pérdidas asociadas al medio dieléctrico y suelen representarse en términos de la tangente del ángulo de pérdidas, definido por:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

En el presente ejemplo de realización, se han medido, para los materiales antes reseñados, la permitividad dieléctrica efectiva a temperatura ambiente (y temperaturas próximas) en función de la frecuencia.

Para ello se ha utilizado un condensador de caras plano-paralelas acoplado a un Analizador de impedancia Solartron SI 1260 capaz de medir en frecuencias entre 10 μ Hz y 32 MHz. El condensador está montado en un portamuestras que se acopla a un criostato modelo SuperVariTemp de Janis Research Company que incorpora calefactores y termopares para ajustar la temperatura mediante un controlador de temperatura Lakestore. Todo el dispositivo está controlado por el programa informático Smart de Solartron que permite programar rampas en temperatura y frecuencia y seleccionar el formato de salida de los datos. Por otra parte, las muestras se prepararon en forma de pastilla, con caras planas y aproximadamente paralelas. Sobre sus caras planas se depositaron sendas capas de pintura de plata, lo que aseguró un buen contacto con los electrodos del condensador.

En las Figuras 1a, 1b, 2a, 2b, 3a y 3b se muestran los resultados de las medidas realizadas en estos materiales. En concreto, en las figuras 1a, 2a, 3a muestran la parte real de la permitividad compleja (la constante dieléctrica) de los tres compuestos, y en las figuras 1b, 2b, 3b se muestran las correspondientes tangentes del ángulo de pérdidas en función de la temperatura medida a varias frecuencias.

Tal y como se puede observar, en los tres compuestos el valor de ϵ_r' presenta un máximo centrado en 300 K cuya posición es independiente de la frecuencia, alcanzándose valores máximos de ϵ_r' de 5000 en el caso del compuesto de cobalto (fig. 1a), de 531 en el compuesto de níquel (fig. 2a) y de 157 (fig. 3a) en el compuesto de zinc, en medidas realizadas a 100 Hz. Dichos valores disminuyen a medida que aumenta la frecuencia, pero en cualquier caso se mantienen bastante elevados para frecuencias intermedias.

Estos altos valores de constante dieléctrica, que son muy superiores a los de los dieléctricos convencionales (que poseen valores de constante dieléctrica ϵ_r' : 1-10), combinado con la baja densidad de estos compuestos, que son muy ligeros, hace que estos materiales sean muy apropiados para el desarrollo de condensadores de elevada energía específica (energía por unidad de masa).

Y sus tangentes de pérdidas se mantienen entre 1-10 en el caso de los compuestos de cobalto y zinc y entre 1-100 en el caso del compuesto de níquel. En concreto en medidas realizadas a 100 Hz los valores de las tangentes del ángulo de pérdidas a 300 K son de 3.5 (compuesto de cobalto, fig. 1b), de 7.5 (compuesto de zinc, fig. 3b) y más elevadas, de 92 en el caso del compuesto de níquel (fig. 3b).

Es decir, el comportamiento dieléctrico de estos compuestos combina a temperatura ambiente: valores relativamente elevados de la constante dieléctrica con valores relativamente bajos de la tangente de pérdidas y elevada capacitancia específica, y por tanto elevada energía específica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una composición híbrida inorgánica-orgánica representada por la fórmula $[M_2(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_2(\text{diazobiciclo}[2,2,2]\text{octano})]\cdot 4\text{dimetilformamida}\cdot H_2O$ donde M es un metal seleccionado entre Co, Ni o Zn, como material dieléctrico.

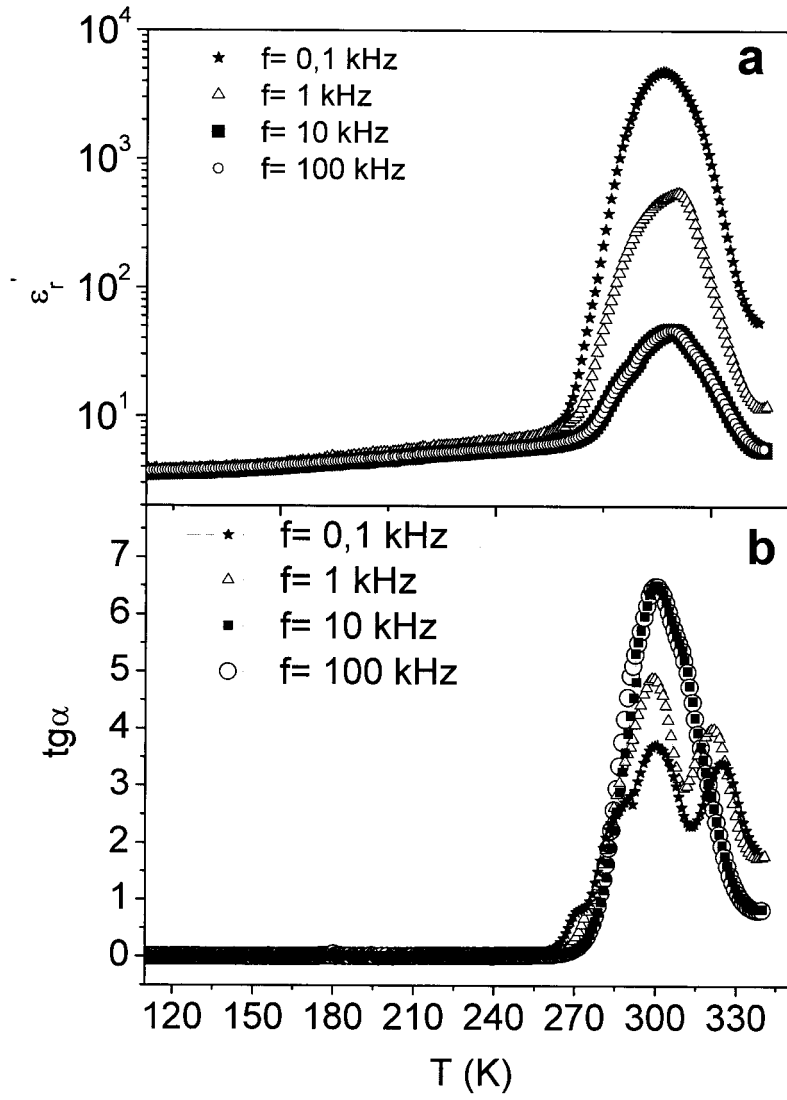


FIG. 1

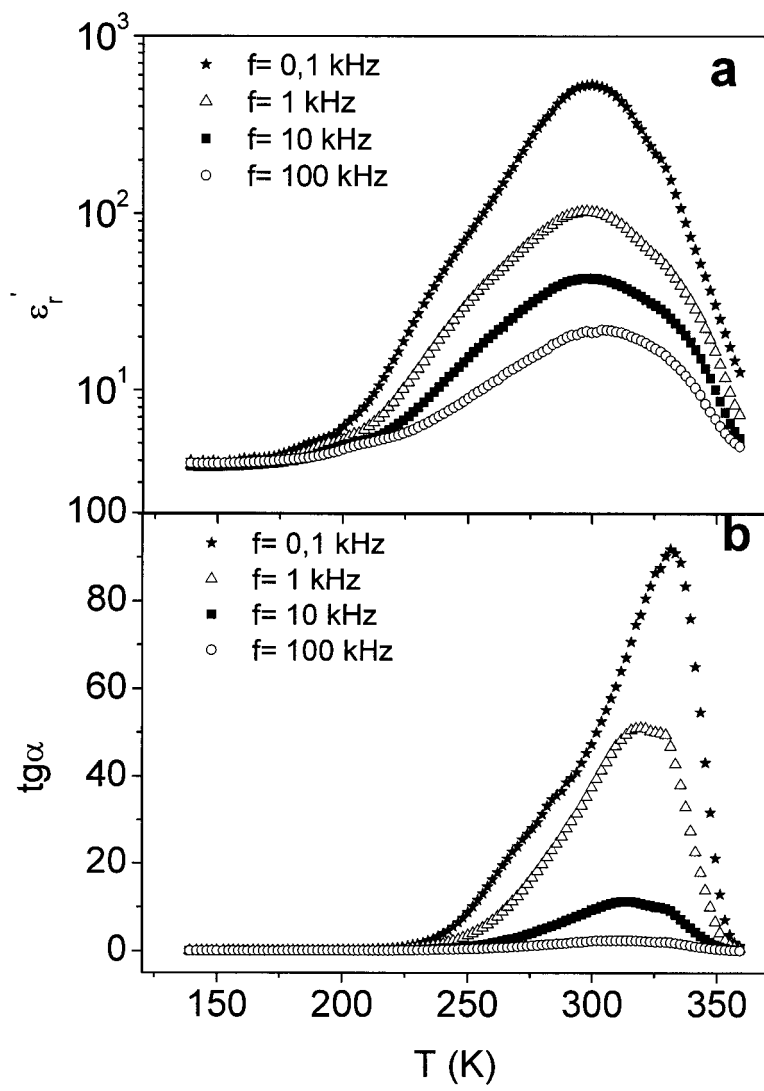


FIG. 2

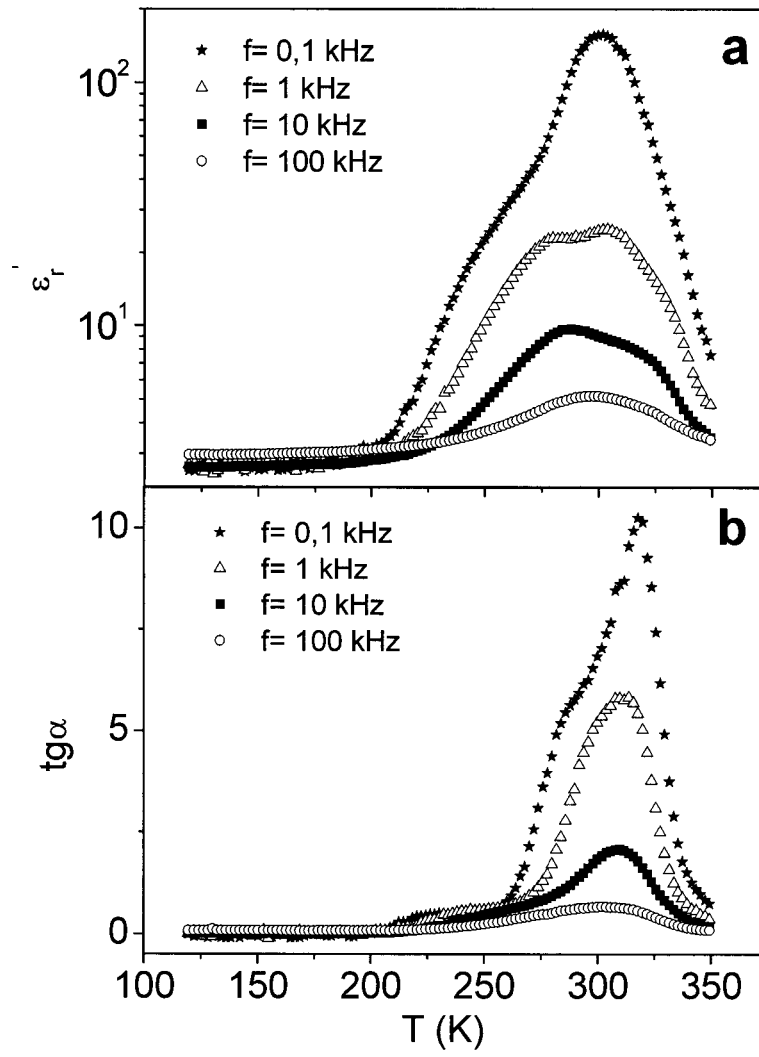


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001240

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.09.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YONG-TAO WANG et al. "One new nonlinear optical and ferroelectric one-dimensional chain constructed by an unsymmetric bridging ligand" Inorganic Chemistry Communications 25.09.2009 [online] Vol. 12, páginas 1164-1167; todo el documento.	1
A	ZHENGANG GUO et al. "A Multifunctional 3D Ferroelectric and NiO-Active Porous Metal-Organic Framework" J.AM.CHEM.SOC. 06.05.2009 [online] Vol. 131 páginas 6894-6895; todo el documento.	1
A	WEN ZHANG et al. "Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics" Coordination Chemistry Reviews. 10.03.2009. Vol. 253 páginas 2980-2997; apartado 1.	1
A	QIONG YE et al. "Ferroelectric Metal-Organic Framework with a High Dielectric Constant" JACS COMMUNICATIONS 2006 Vol. 128, páginas 6554-6555; todo el documento.	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
15.04.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01F1/42 (2006.01)
C07F15/00 (2006.01)
C07F19/00 (2006.01)
H01L51/30 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01F, C07F, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	YONG-TAO WANG et al. Inorganic Chemistry Communications 25.09.2009 [online] Vol. 12, páginas 1164-1167.	
D02	ZHENGANG GUO et al. J. AM. CHEM. SOC. 06.05.2009 [online] Vol. 131 páginas 6894-6895.	
D03	WEN ZHANG et al. Coordination Chemistry Reviews. 10.03.2009. Vol. 253 páginas 2980-2997.	
D04	QIONG Y E et al. JACS COMMUNICATIONS 2006 Vol. 128, páginas 6554-6555.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es el uso de la composición $[M_2(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_2(\text{diazobicyclo}[2,2,2]\text{octano})_4 \text{ dimetilformamida } H_2O (M = Co, Ni, o Zn)$ como material dieléctrico.

El documento D01 describe un polímero de coordinación unidimensional $[Zn(BTA)_2(H_2O)]_n$, sintetizado hidrotérmicamente, que presenta un comportamiento ferroeléctrico y propiedades ópticas no lineales (generación de segundo armónico) gracias al uso de un ligando puente asimétrico (HBTA) (todo el documento).

En el documento D02, se estudian las propiedades ferroeléctricas y ópticas no lineales de una estructura tridimensional metalorgánica porosa, en concreto, la composición $[Zn(X)(CH_3CH_2OH)_3H_2O]$ con unidades secundarias de construcción quirales construidas a partir de diferentes conexiones de cuatro grupos carboxilatos a una unidad de Zn (todo el documento).

En el documento D03 se realiza un resumen de los últimos trabajos en la síntesis y caracterización de compuestos o polímeros de coordinación metal orgánicos con propiedades ferroeléctricas basados en su cristalización sobre uno de los 10 grupos puntuales polares (apartado 1).

El documento D04 describe un material híbrido inorgánico-orgánico ferroeléctrico con un valor elevado de la constante dieléctrica que se prepara a partir de la reacción hidrotérmica de la N-(4-cianobencil)-(S)-prolina con CdCl en un exceso de Na_3N (todo el documento).

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga el uso de la composición $[M_2(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_2(\text{diazobicyclo}[2,2,2]\text{octano})_4 \text{ dimetilformamida } H_2O$ como material dieléctrico. Además dicho uso no sería obvio para un experto en la materia dicho a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de la presente invención presenta novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.