

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 629**

51 Int. Cl.:

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2004 E 04791361 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 1681097**

54 Título: **Procedimiento para preparar nanopartículas metálicas, y materiales obtenidos por el procedimiento**

30 Prioridad:

15.10.2003 ES 200302396

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

02.07.2015

73 Titular/es:

**TOLSA S.A. (100.0%)
Núñez de Balboa, 51 Nº. 4
E-28001 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**SANTAREN ROME , JULIO;
LIMPO OROZCO, FRANCISCO JAVIER;
AGUILAR DÍEZ, EDUARDO;
ÁLVAREZ BERENGUER, ANTONIO;
MOYA CORRAL, JOSÉ y
PECHARROMÁN GARCÍA, CARLOS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 539 629 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

Procedimiento para preparar nanopartículas metálicas, y materiales obtenidos por el procedimiento

- 5 La presente invención se engloba en el sector de las nanopartículas, particularmente en el campo de las nanopartículas metálicas, y especialmente en el área de las nanopartículas homogéneamente dispersas sobre soportes.

Técnica anterior

- 10 Los nanomateriales o materiales nanoestructurados son sistemas heterogéneos constituidos por partículas de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm (10^{-9} a 10^{-7} m). Estos sistemas presentan propiedades físicas que pueden ser muy diferentes de las encontradas en sistemas equivalentes pero de tamaño de grano micrométrico. Entre las propiedades físicas más importantes que aparecen a escala nanométrica podemos destacar los fenómenos de
- 15 cuantización (de carga, de niveles electrónicos...), de confinamiento (electrónico, dieléctrico [Flytzanis, C., Hache, F., Kellin, M. C., Ricard, D., y Roussignol, Ph., "Nonlinear Optics in Composite Materials", Prog. Optics, 29, 322 (1991)]), presencia de monodominios (cristalinos, ferromagnéticos [B. D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, California, 1972, 117-119 and 309-311], ferroeléctricos), efecto de magnetorresistencia gigante [J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Phys. Rev. B 5 3609 (1972)] efecto Hall-Petch o supresión de
- 20 dislocaciones [H. Gleiter, Progress in Mater. Sci., 33, 223 (1989), V. G. Gryaznov y L. I. Trusov, Progress Mater. Sci., 37 289 (1993)], etc.

Actualmente, se está realizando un importante esfuerzo en I+D global enfocado tanto a la producción como a la

25 caracterización de estos materiales nanoparticulados con el fin de fabricar nuevos productos y dispositivos.

- En particular, las nanopartículas metálicas son uno de los nanomateriales más estudiados puesto que presentan propiedades físicas singulares y/o mixtas entre las de los aislantes y conductores [H. Gleiter, Progress in Mater. Sci., 33, 223 (1989), V. G. Gryaznov y L. I. Trusov, Progress Mater. Sci., 37 289 (1993)]. En la actualidad, estos materiales ya se están utilizando en procedimientos químicos coloidales y de catálisis. Por otro lado se espera que
- 30 en un futuro próximo, los nanomateriales metálicos puedan ser utilizados para la fabricación de dispositivos "opto" y/o electrónicos.

- Actualmente la síntesis de nanopartículas se consigue a través de diferentes métodos, tales como: activación mecánica [Eric Gaffet, Frédéric Bernard, Jean-Claude Niepce, Frédéric Charlot, Christophe Gras, Gérard Le Caër, Jean-Louis Guichard, Pierre Delcroix, Alain Mocellin and Olivier Tillement, Some Recent Development in Mechanical Activation and Mechanochemistry, Journal of Material Chemistry, 9, 305-314 (1998)], métodos en vía húmeda (hidrotermal y descomposición térmica de precursor), sol-gel [D. G. Morris, Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials, Vol. 2 of Materials Science Foundations, Trans Tech Publications Ltd, (1998)], síntesis en fase gaseosa, métodos electroquímicos [Ebrahimi, F. Bourne, G.R. Kelly, M.S. and Matthews, T.E., Nanostruct. Mater., 1999, 11
- 35 343], crecimiento epitaxial químico [Veprek, S. J. Vac. Sci. Technol. A, 1999 17 2401] (CVD (Chemical Vapor Deposition) o por haces moleculares [Philip Moriarty, Nanostructured Materials, Reports on Progress in Physics, 64, 297-381 (2001)] (MBE, Molecular Beam Epitaxy), procedimientos de Sputtering de iones [J. Musil, I. Leipner, M. Kolega, Surf. Coat. Tech, 115, 32-37, (1999)], etc.

- 45 En función del tipo de material obtenido estas técnicas se agrupan en las de tipo epitaxial (MBE, CVD y ablación) y masivas (resto). Sin embargo, uno de los principales problemas encontrados en la preparación de estos materiales es su tendencia a la aglomeración, y como consecuencia de ello, muchas de las propiedades inherentes a las dimensiones nanométricas desaparecen. En los únicos casos en los que se ha logrado un buen control de la microestructura (por ejemplo MBE) la cantidad de material que se prepara es muy reducida incrementando
- 50 notablemente los posibles costes de fabricación y haciendo inviable una explotación industrial. Esta es la razón que ha llevado a diversos grupos a dedicar notables esfuerzos para conseguir nanocristales perfectamente dispersos en matrices oxídicas [K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposites", J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (1991) 974; S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara, "Mechanical and magnetic properties of Ni-Co dispersed Al₂O₃ nanocomposites", J. Mater. Sci. 36 (2001) 1817; T. Sekino and K. Niihara, "Microstructural characteristics and mechanical properties for Al₂O₃/metal nanocomposites", Nanostructured Materials, vol. 6 (1995) 663; T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, "Reduction and Sintering of a Nickel-Dispersed-Alumina Composite and its Properties", J. Am. Ceram. Soc. 80, 5 (1997) 1139; M. Nawa, T. Sekino and K. Niihara, "Fabrication and mechanical behaviour of Al₂O₃/Mo nanocomposites", J. Mater. Sci. 29 (1994) 3183; S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara, "Fabrication and Mechanical Properties of 5 vol% Copper Dispersed Alumina Nanocomposite", J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 31; R. Z. Chen and W. H. Tuan, "Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites", J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 463; K. Niihara, T. Sekino, Y. H. Choa, T. Kusunose, Y. Hayashi, K. Akamatsu, N. Bamba, T. Hirano and S. Ueda, "Nanocomposite structural ceramics with advanced properties" Proc. 4th Japan International SAMPE. (1995); K. Niihara, T. Sekino, Y. H. Choa, T. Kusunose, Y. Hayashi, K. Akamatsu, N. Bamba, T. Hirano and S. Ueda, "Nanocomposite structural ceramics with advanced properties" Proc. 4th Japan International SAMPE. (1995)]. El documento JP-7-173022 A desvela un Agente Antimicrobiano que usa partículas ultrafinas de metal sobre un soporte. El documento ES 8500571 A1 desvela un procedimiento para
- 65

preparar un catalizador metálico soportado obtenido depositando níquel sobre sepiolita natural, sintética o activada. M. A. Aramendia et al. desvelan en Journal of Catalysis, 172, 46-52 (1997) catalizadores de paladio soportados para hidrogenación selectiva en fase líquida de citral.

- 5 Es en este ámbito en donde el desarrollo de un método sencillo, eficaz y barato de preparación de nanopartículas metálicas tiene un notable interés desde el punto de vista industrial, pues permitiría fabricar nuevos dispositivos basados en las propiedades de los nanomateriales a un precio muy competitivo.

Descripción de la invención

- 10 El objetivo de la presente invención es el de superar la mayoría de los inconvenientes del estado de la técnica mediante un procedimiento simple, económico y viable a escala industrial para preparar nanopartículas metálicas soportadas sobre un material de soporte a escala industrial. Este objeto se resuelve con el procedimiento de la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 9, así como en la descripción. La presente invención proporciona además un material compuesto definido en la reivindicación 10. Las realizaciones preferidas de este material se definen en las reivindicaciones dependientes 11 a 16, así como en la descripción.

- 20 De acuerdo con la presente invención, la arcilla se selecciona de sepiolita de grado reológico (comercializada, por ejemplo, por TOLSA, S.A., Madrid, España, bajo la marca PANGEL y obtenida a partir de sepiolita natural mediante procedimientos especiales de micronización que sustancialmente evitan la rotura de las fibras descritos p.ej. en las solicitudes de patente EP-A-0170299 y EP-A-0454222), y atapulgita de grado reológico (como por ejemplo la gama de productos ATTAGEL fabricada y comercializada por Engelhard Corporation, Estados Unidos, y la gama MIN-U-GEL de Floridin Company, o las obtenidas tratando atapulgita con el procedimiento descrito en la patente EP-A-0170299). El soporte es un polvo con un tamaño de partícula inferior a 44 μm y preferentemente inferior a 5 μm .

La sepiolita y la atapulgita pertenecen al grupo de las arcillas filosilicatos pseudolaminares, también conocido como el grupo paligorskita-sepiolita, cuya estructura determina una morfología microfibrosa o acicular.

- 30 Así, la sepiolita es un silicato magnésico hidratado aunque también existen sepiolitas aluminicas (con un 19 % de las posiciones octaédricas ocupadas por iones aluminio), férricas (denominadas *xylotilo*), níqueloférricas (*falcondoita*) y sódicas (*loughlinita*). La paligorskita o atapulgita es un silicato aluminico-magnésico hidratado, con una estructura semejante a la sepiolita. Según Brauner y Preisinger, estructuralmente la sepiolita está formada por cintas tipo talco, compuestas por dos capas de tetraedros de sílice unidos mediante átomos de oxígeno a una capa central de octaedros de magnesio. Estas cintas tipo talco se disponen de forma que la capa tetraédrica de sílice es continua pero con los tetraedros de sílice invertidos cada seis unidades. Esta estructura determina una morfología acicular de las partículas de sepiolita, elongadas a lo largo del eje c, y la presencia de canales, denominados zeolíticos, orientados en la dirección del eje c de las partículas aciculares, con unas dimensiones de 3,7 Å x 10,6 Å, donde puede penetrar agua y otros líquidos. Como consecuencia de esta estructura, la sepiolita tiene una superficie específica muy alta, que se debe no sólo a la elevada superficie externa, sino también a la superficie interna originada por los canales zeolíticos. La superficie específica total teórica de la sepiolita, calculada a partir de los modelos estructurales, es de 900 m²/g, de los que 400 m²/g corresponden al área externa y 500 m²/g al área interna. Sin embargo, no toda la superficie de la sepiolita es igualmente accesible a todas las moléculas. La superficie accesible de la sepiolita depende del adsorbato utilizado, de su tamaño y polaridad, lo que determina la accesibilidad de la molécula de adsorbato a los microporos de la arcilla y en los canales zeolíticos. La superficie BET accesible a N₂ es de más de 300 m²/g, que es una de las superficies más elevadas para un compuesto natural.

- 50 La atapulgita tiene una estructura similar, aunque en este caso la inversión de los tetraedros de sílice se produce cada cuatro tetraedros, en lugar de cada seis como en el caso de la sepiolita. Como consecuencia, los canales zeolíticos que se encuentran en la atapulgita tienen una sección de 3,7 Å x 6,4 Å, más pequeña que la de los canales de la sepiolita. Como consecuencia la superficie específica de la atapulgita, aunque alta, es inferior a la de la sepiolita, siendo alrededor de 150 m²/g.

- 55 Las partículas microfibrosas de la sepiolita y atapulgita se encuentran, en su estado natural, aglomeradas formando grandes haces de partículas aciculares dispuestas al azar con una estructura análoga al de un almiar de heno. La estructura formada de esta manera es muy porosa con un elevado volumen de mesoporos y macroporos. Utilizando procedimientos de molienda y micronización especiales, como los descritos en la patente EP-A-0170299, es posible desaglomerar estos haces de microfibras en partículas individuales microfibrosas, manteniendo el elevado "relación de aspecto", es decir la relación longitud/diámetro. Estos procedimientos permiten un acceso más fácil a la superficie externa por parte de las moléculas adsorbidas e incrementan por tanto la superficie accesible a la adsorción. El tratamiento térmico de la sepiolita y atapulgita para eliminar el agua adsorbida sobre la superficie, y en particular el agua unida por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua de cristalización que completan la coordinación de los átomos de magnesio, en el caso de la sepiolita, o de magnesio y aluminio, en el caso de la atapulgita, situados en el borde de la estructura, tanto en los canales zeolíticos internos como en los canales abiertos en los bordes de la estructura, incrementa también la capacidad de adsorción de estas arcillas.

A su vez, el precursor metálico es al menos una sal seleccionada entre cloruros, nitratos y sulfatos de un elemento metálico está seleccionado entre Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y combinaciones de los mismos, que son elementos metálicos susceptibles de reducción a temperaturas inferiores a la temperatura de colapso de la red de silicato de la arcilla.

5 El procedimiento de la presente invención comprende además una etapa de deposición en la que el precursor se deposita sobre el soporte, y cuando el precursor está seleccionado entre sales e hidróxidos, una etapa de descomposición térmica en atmósfera controlada en la que el precursor se descompone en un óxido del elemento metálico correspondiente. Posteriormente, se lleva a cabo una etapa de reducción en la que el óxido del elemento metálico se somete a procedimiento de reducción completa en condiciones de presión parcial de oxígeno (pO_2) y temperatura controladas para obtener finalmente nanopartículas metálicas depositadas sobre el soporte.

10 El procedimiento se realiza a temperaturas inferiores a la temperatura de destrucción de la red de silicato de la arcilla y, preferentemente, inferiores de 850 °C ya que a temperaturas superiores la sepiolita y atapulgita sufren profundas transformaciones estructurales que conducen a la destrucción de la red de silicato pudiendo aparecer otras fases, tales como la clinosteata en el caso de la sepiolita o fases vítreas.

15 La etapa de deposición comprende disolver el precursor en agua para obtener una disolución del precursor, dispersar el soporte en la disolución del precursor para obtener una dispersión precursor/soporte, y secar la dispersión precursor/soporte para obtener partículas precursor/soporte secas. Para mejorar el grado de dispersión de la arcilla, preferentemente se efectúa una agitación mecánica de alta cizalla.

20 Preferentemente y en dependencia de los resultados que se desea obtener, la dispersión del soporte en agua o disolución del precursor se ajusta a una concentración del 5 al 15 %. Asimismo, convenientemente la dispersión soporte/precursor puede ajustarse a una relación elemento metálico/soporte de 0,1:100 a 100:100 en función de la densidad de nanopartículas que se quiera obtener sobre la superficie, y más preferentemente de 5:100 a 50:100 en peso.

25 Cuando se desea precipitar el precursor sobre el soporte mediante elevación del pH de la dispersión soporte/precursor se añade una base antes de la etapa de secado. La precipitación de los precursores debe hacerse de forma controlada para que se depositen homogéneamente sobre la superficie de la arcilla.

30 Asimismo, la dispersión precursor/soporte se filtra antes de la etapa de secado, y/o se separa mediante técnicas de separación sólido/líquido antes de la etapa de secado. Preferentemente se realiza una filtración o separación sólido/líquido para separar la arcilla con los precursores metálicos depositados sobre la superficie de la solución que contiene el anión de la sal metálica utilizada, aunque se puede realizar incluso un secado directo para evaporar toda el agua de la dispersión. En algunos casos, cuando se realiza un filtrado para separar la arcilla de los precursores metálicos depositados, es recomendable lavar la arcilla para eliminar restos de sal soluble. La siguiente etapa es el procedimiento de tratamiento térmico en condiciones de atmósfera controlada para realizar la descomposición de las sales o hidróxidos de metal en el correspondiente óxido, siempre y cuando el precursor depositado sobre la arcilla no sea dicho óxido, y posteriormente tiene lugar la reducción del óxido metálico en el metal correspondiente. Las condiciones de reducción (temperatura y presión parcial de oxígeno) dependerán del elemento metálico utilizado.

35 Mediante las técnicas anteriormente descritas, es posible obtener nanopartículas metálicas monodispersas depositadas sobre el soporte y que además tengan siempre un tamaño inferior a 30 nm, siendo muy frecuente obtener tamaños controlados entre 10 nm y 5 nm, formándose así un material nanoparticulado útil en diversas aplicaciones. Así, cuando el elemento metálico está seleccionado entre Cu, Ag, Au, Rh, Pd, Ir, Ni, Pt, y combinaciones de los mismos, el material nanoparticulado "nanocompuesto" es útil como tal o como componente de un catalizador mientras que cuando el elemento metálico es Ag, el material nanoparticulado es útil como biocida o como componente de biocidas. A su vez, cuando el elemento metálico es Cu, el material nanoparticulado "nanocompuesto" es útil como fungicida o como componente de productos fungicidas.

40 Asimismo, cuando el elemento metálico está seleccionado entre Cu, Ag, Au, y combinaciones de los mismos, el material nanoparticulado es útil como componente en materiales optoelectrónicos, mientras que, cuando el elemento metálico está seleccionado entre Fe, Ni, Co y combinaciones de los mismos, el material nanoparticulado es útil como componente de fluidos ferromagnéticos.

45 En este procedimiento la arcilla puede usarse con cualquier tamaño de partícula, aunque al formarse las nanopartículas sobre la superficie de la partícula de arcilla, es recomendable utilizar un producto de arcilla con tamaño de partícula lo más pequeño posible, para que la superficie de la partícula accesible para la formación de nanopartículas sea máxima. De esta forma, la arcilla puede añadirse en forma de polvo molido, con un tamaño de partícula inferior a 44 μm . También se pueden utilizar productos de grado reológico tales como los productos de grado reológico definidos en la reivindicación 1, tal como la sepiolita de grado reológico, obtenidos por un procedimiento de micronización en vía húmeda como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0170299, donde se han obtenido partículas aciculares libres manteniendo la elevada "relación de aspecto" de las partículas y donde la desaglomeración realizada ha dejado más superficie libre accesible para la deposición. Además, las propiedades

coloidales de las arcillas tratadas de acuerdo a este procedimiento de micronización tienen mayor estabilidad y se dispersan mejor en la disolución de la sal metálica, lo que permite un recubrimiento más homogéneo.

De lo anteriormente descrito, se desprende que el procedimiento descrito en la presente invención comprende un tratamiento de reducción para la obtención de los correspondientes metales. El procedimiento de reducción se realiza por tratamiento térmico en atmósfera controlada. Puede observarse que en este procedimiento, se forman nanopartículas con un tamaño de partícula inferior a 30 nm y, normalmente de alrededor de 3 nm, con una distribución homogénea sobre la superficie y no aglomeradas. Las nanopartículas se distribuyen con una distribución lineal orientadas a lo largo del eje longitudinal de las partículas microfibrosas. Una posible explicación para la formación de las partículas metálicas nanométricas con esta disposición puede ser las transformaciones que sufren la sepiolita y atapulgita cuando se tratan térmicamente. A 350 °C la sepiolita pierde dos de las cuatro moléculas de agua de hidratación lo que produce un plegamiento de la estructura de la sepiolita, y un colapso de los canales zeolíticos, para que los cationes de los bordes de la capa octaédrica del silicato puedan completar su coordinación con los oxígenos de la capa tetraédrica de sílice adyacente. Este cambio es reversible, y se puede recuperar la estructura original por rehidratación de la sepiolita. A 500 °C la sepiolita pierde las dos moléculas de agua de cristalización restantes, y aunque no se produce ningún cambio estructural adicional, el plegamiento de la estructura de la sepiolita se hace irreversible. La atapulgita sufre un cambio estructural análogo durante el tratamiento térmico. Se cree que durante el tratamiento térmico para la descomposición de las sales o hidróxidos de metales en los correspondientes óxidos y la posterior reducción de las partículas de óxidos metálicos, éstas quedan atrapadas durante el plegamiento y cierre de los canales abiertos en los bordes de la estructura, impidiendo la migración de las nanopartículas metálicas y su coalescencia y crecimiento para dar lugar a partículas de mayor tamaño. Como consecuencia, es posible obtener nanopartículas monodispersas con un tamaño inferior a 30 nm, que se puede controlar en función de las condiciones de impregnación de las sales metálicas, y de las condiciones de reducción, para tener un tamaño controlado que se puede mantener entre 10 nm y 5 nm, e incluso por debajo de los 5 nm. Este mecanismo, explica la disposición lineal de las nanopartículas a lo largo del eje de la partícula microfibrosa, siguiendo los canales abiertos en el borde de la estructura sobre la superficie de la partícula acicular.

Breve descripción de los dibujos

Esta sección contiene la descripción de algunos ejemplos de realizaciones de la invención en las que se hará referencia a las siguientes figuras:

la **figura 1a** es una microfotografía de nanopartículas de cobre soportadas sobre sepiolita obtenidas de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1;

la **figura 1b** es otra microfotografía con menos aumento de las nanopartículas soportadas sobre sepiolita obtenidas de acuerdo con el método del ejemplo 1;

la **figura 2a** es un difractograma de rayos X que muestra cobre precipitado en forma de gerhardita sobre el soporte de sepiolita de acuerdo con el ejemplo 1;

la **figura 2b** es un difractograma de rayos X del producto final del ejemplo 1;

la **figura 3** es un espectro de absorbancia en unidades Kulbeka-Munk medido mediante reflectancia difusa del producto final del ejemplo 1;

la **figura 4a** es una microfotografía de nanopartículas de plata soportadas sobre sepiolita obtenidas de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2;

la **figura 4b** es otra microfotografía con más aumento de las nanopartículas soportadas sobre sepiolita obtenidas de acuerdo con el método del ejemplo 2;

la **figura 5a** es un difractograma de rayos X que muestra óxido de plata precipitado sobre el soporte de sepiolita de acuerdo con el ejemplo 2;

la **figura 5b** es un difractograma de rayos X del producto final del ejemplo 2; y

la **figura 6** es un espectro de absorbancia en unidades Kulbeka-Munk medido mediante reflectancia difusa del producto final del ejemplo 2.

la **figura 7a** es una microfotografía de nanopartículas de cobre soportadas sobre atapulgita obtenidas de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 3;

la **figura 7b** es otra microfotografía con menos aumento de las nanopartículas soportadas sobre atapulgita obtenidas de acuerdo con el método del ejemplo 3;

la **figura 8a** es un difractograma de rayos X que muestra cobre precipitado en forma de sulfato hidróxido de cobre sobre el soporte de atapulgita de acuerdo con el ejemplo 3;

la **figura 8b** es un difractograma de rayos X del producto final del ejemplo 3;

Ejemplos de diferentes realizaciones de la invención

Ejemplo 1

El procedimiento comienza preparando un litro de la disolución de cobre (28,51 g de nitrato de cobre por litro), para un nivel de impregnación teórico del 5 %. Posteriormente se acidifica a pH 2, para asegurar la disolución de la sal de cobre.

En una mezcladora se prepara una dispersión de sepiolita micronizada con un tamaño de partícula con un 99,9 % inferior a 44 μm y un 95 % inferior a 5 μm , en agua con una concentración del 10 % en sólidos (150 g sepiolita base seca para 1.500 g de pregel), mezclando durante 5 minutos utilizando un agitador mecánico. Esta predispersión de arcilla, cuyo pH es alrededor de 9,0, se acidifica a pH 2 y se le añade la disolución de cobre, mezclando durante 5 minutos más, para asegurar que el contacto de la disolución y de la sepiolita es completo. La dispersión de sepiolita en la disolución de cobre tiene una concentración en sepiolita del 6 %.

Posteriormente, se produce la precipitación del cobre en forma de gerhardita ($\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$) (Fig. 2a), mediante la adición de hidróxido sódico 1 M hasta el pH final de 5,3. La disolución de hidróxido sódico se añade lentamente mientras se agita mecánicamente. Una vez realizada la precipitación del hidróxido de cobre, la dispersión se filtra a vacío, se lava y se seca en estufa a 150 °C. Durante este procedimiento se observó que la superficie específica BET de la sepiolita se vio reducida de 439 a 121 m^2/g .

La sepiolita con el precursor se somete a un procedimiento de reducción en un horno de cámara de sección tubular, con atmósfera controlada de 10 % $\text{H}_2/90$ %Ar. El horno se encuentra equipado con un programador para el control de temperatura (± 1 °C). El ciclo de reducción llevado a cabo consiste en un calentamiento a 10 °C/min hasta 500 °C con 2 horas de mantenimiento y seguido de un enfriamiento libre dentro del horno.

Como resultado de este procedimiento se obtienen pequeñas nanopartículas de cobre soportadas sobre fibras de sepiolita. Las nanopartículas aparecen monodispersas y dispuestas paralelamente a la dirección de las fibras de la sepiolita tal y como puede observarse en las micrografías adjuntas (figs 1a y 1b).

Finalmente, el procedimiento de calcinación en atmósfera de H_2 disminuyó más aún la superficie hasta un valor de 87 m^2/g .

El difractograma de rayos X de la muestra reducida demuestran que efectivamente, el material se compone de sepiolita y cobre metálico. (figs 2b).

Una prueba adicional de la naturaleza metálica de las nanopartículas así como de su dispersión fue realizada mediante el análisis de los espectros de reflectancia difusa en el rango visible ultravioleta. Cuando un metal finamente dividido (con tamaño menor que la longitud de onda) y disperso interacciona con la radiación electromagnética, presenta a una frecuencia bien definida, un fenómeno colectivo de excitación de sus electrones, conocido como plasmón de superficie [C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Spheres", Ed. John Wiley and Sons, New York, 1983, páginas 325 y siguientes]. En la frecuencia a la que se produce este fenómeno se verifica que la parte real de la constante dieléctrica del metal es igual a menos dos veces la constante dieléctrica de la matriz ($\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$). Dado que esta frecuencia, que se reconoce experimentalmente mediante un máximo de absorción, es característica de cada metal, nos ha servido como identificación de la naturaleza metálica de las nanopartículas. En el caso de cobre, el espectro experimental presenta un máximo de absorción en 2.2 eV (Fig 3) en buen acuerdo con lo que le correspondería a nanopartículas de cobre en aire ["Handbook of Optical Constants of Solids", Editado por. E. D. Palik, Academic Press, 1985 Orlando, USA].

Ejemplo 2

Se prepara una dilución de plata conteniendo 35,45 g de nitrato de plata por litro, que se acidifica a pH 2, con NO_3H . Sobre la dilución de nitrato de plata se añade una predispersión de sepiolita con una concentración del 10 % en sólidos. La predispersión de sepiolita se prepara dispersando 5 minutos en una agitadora mecánica de alta cizalla para asegurar una buena dispersión de las partículas de arcilla. La sepiolita utilizada es una sepiolita de grado reológico PANGEL de TOLSA, S.A. Una vez añadida la predispersión de sepiolita sobre la disolución de nitrato de plata para que la relación Ag/sepiolita sea de 15/100, se agita a alta cizalla durante 5 minutos más y se adiciona lentamente bajo agitación una disolución de NaOH 1 M hasta un pH 12. El aumento de pH produce la precipitación del precursor de plata que se deposita homogéneamente sobre la superficie de la sepiolita. Posteriormente, la dispersión, se filtra a vacío y se seca en estufa a 150 °C.

Durante este procedimiento, la superficie específica BET de la sepiolita se vio reducida de 439 a 204 m^2/g .

La sepiolita con el precursor de plata (Ag_2O en este caso) (Fig. 5a) se somete a un procedimiento de reducción en un horno de cámara de sección tubular similar al descrito en el caso anterior pero a una temperatura de 400 °C.

Como resultado de este procedimiento se obtienen partículas alargadas de sepiolita sobre las cuales aparecen pequeñas nanopartículas de plata siguiendo la dirección paralela a la dimensión larga de las fibras de la sepiolita. Una imagen de estas partículas puede verse en la figura 4a y 4b. En este caso se ven algunas partículas de unos 15 nm junto con pequeñas nanopartículas de pocos nm.

Una vez reducidas las partículas de óxido de plata, la superficie específica final del polvo se disminuyó hasta 112 m^2/g .

El difractogramas de rayos X de la muestra reducida demuestran que efectivamente, el material se compone de sepiolita y plata (figs 5b).

5 Del mismo modo que en el caso anterior, se midió la absorción óptica en unidades Kulbeka Munk de muestras de sepiolita con plata mediante reflectancia difusa en el rango visible ultravioleta. En este caso también se apreció el plasmón pero a una frecuencia más alta (3,4 eV) y de aspecto irregular tal y como le corresponde a las nanopartículas de plata (Fig 6).

10 Ejemplo 3

10 Se prepara en primer lugar una disolución de sulfato de cobre conteniendo 79,11 g de sulfato de cobre por litro y se acidifica con SO_4H_2 hasta un pH de 2. Posteriormente se añade una predispersión de atapulgita con una concentración del 10 % en sólidos. La predispersión de atapulgita se prepara dispersando 5 minutos en una
15 agitadora mecánica de alta cizalla para asegurar una buena dispersión de las partículas de arcilla. La atapulgita utilizada es una micronizada en húmedo de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente EP-A-0170299. Una vez añadida la predispersión de atapulgita sobre la disolución de sulfato de cobre para que la relación Cu/atapulgita sea de 15/100, se agita a alta cizalla durante 5 minutos más y se adiciona lentamente bajo agitación una disolución de NaOH 1 M hasta un pH 5,5. El aumento de pH produce la precipitación de una fase de sulfato hidróxido de cobre (figura 8a) que se deposita homogéneamente sobre la superficie de la atapulgita. Posteriormente, la dispersión se
20 filtra a vacío y se seca en estufa a 150 °C.

La atapulgita con el precursor se somete a un procedimiento de reducción en un horno de cámara de sección tubular, con atmósfera controlada de 10 % H_2 /90 %Ar. El ciclo de reducción llevado a cabo consiste en un
25 calentamiento a 10 °C/min hasta 500 °C con 2 horas de mantenimiento y seguido de un enfriamiento libre dentro del horno.

Como resultado de este procedimiento se obtienen nanopartículas de cobre soportadas sobre fibras de atapulgita. En este caso, aparecen nanopartículas aciculares, paralelamente dispuestas de acuerdo con la dirección de la fibra de atapulgita. Su tamaño es de aproximadamente 30 nm de longitud por unos pocos nanómetros de anchura (figura
30 7b). Cuando se observan con detalle estas nanopartículas se comprueba que están formadas por aglomerados de nanopartículas de un tamaño aproximado de 3 nm.

El difractograma de rayos X de la muestra reducida demuestran que efectivamente, el material se compone de atapulgita y cobre metálico (figs 8b).
35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar nanopartículas metálicas homogéneamente dispersas sobre un soporte poniendo en contacto dicho soporte con un precursor metálico, **caracterizado por que**
- 5 el soporte es un polvo con un tamaño de partícula menor de 44 μm de al menos una arcilla con una red de silicato, seleccionada entre sepiolita de grado reológico y atapulgita de grado reológico;
- y el precursor metálico es una sal hidrosoluble seleccionada entre cloruros, nitratos y sulfatos de un elemento metálico seleccionado entre Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y combinaciones de los
- 10 mismos, que son elementos metálicos susceptibles de reducción a temperaturas inferiores a la temperatura de colapso de la red de silicato de la arcilla;
- y **caracterizado por que** el procedimiento comprende además,
- una etapa de deposición en la que el precursor se deposita sobre el soporte, comprendiendo dicha etapa de deposición:
- 15
- disolver la sal hidrosoluble del elemento metálico en agua para obtener una disolución de la sal hidrosoluble,
 - dispersar el soporte en la disolución de la sal hidrosoluble del elemento metálico para obtener una dispersión precursor/soporte,
- 20
- precipitar el precursor sobre el soporte elevando el pH de la dispersión precursor/soporte mediante la adición controlada de una base, y
 - secar la dispersión para obtener partículas secadas del soporte que tienen el precursor precipitado sobre las mismas;
- 25
- una etapa de descomposición térmica, que se realiza en condiciones de atmósfera controlada y en la que las partículas secadas se someten a un tratamiento de descomposición donde el precursor precipitado sobre el soporte se transforma en un óxido del elemento metálico, siempre y cuando el precursor depositado sobre la arcilla no sea dicho óxido, y
- 30
- una etapa de reducción térmica realizada en condiciones controladas en las que el óxido del elemento metálico se somete a un proceso de reducción para obtener nanopartículas del elemento metálico depositado sobre el soporte,
- realizándose el procedimiento a temperaturas inferiores a la temperatura de destrucción de la red de silicato de la arcilla.
- 35
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de descomposición térmica y la etapa de reducción se realizan a temperaturas inferiores de 850 °C.
- 40
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión precursor/soporte se filtra antes del secado.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión soporte/precursor se separa mediante técnicas de separación sólido/líquido antes del secado.
- 45
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión se ajusta a una concentración del soporte que varía del 5 al 15 %.
- 50
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión se ajusta a una relación elemento metálico/soporte que varía de 0,1:100 a 100:100 en peso.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la dispersión se ajusta a una relación elemento metálico/soporte que varía de 5:100 a 50:100 en peso.
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el soporte tiene una concentración superior al 50 % de al menos una de dichas arcillas.
- 55
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el soporte tiene una concentración superior al 85 % de al menos una de dichas arcillas.
- 60
10. Un material compuesto que comprende nanopartículas metálicas depositadas en la superficie de un soporte, que puede obtenerse por el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las nanopartículas metálicas se dispersan homogéneamente sobre el soporte y el tamaño de dichas nanopartículas metálicas es menor de 30 nm.
- 65
11. El material compuesto según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el tamaño de las nanopartículas metálicas varía entre 10 nm y 3 nm.

12. El material compuesto según se define en las reivindicaciones 10 u 11 para un catalizador, **caracterizado por que** el elemento metálico está seleccionado entre Cu, Ag, Au, Rh, Pd, Ir, Ni, Pt, y combinaciones de los mismos.
- 5 13. El material compuesto según se define en las reivindicaciones 10 u 11 para un material biocida, **caracterizado por que** el elemento metálico es Ag.
14. El material compuesto según se define en las reivindicaciones 10 u 11 para un material fungicida, **caracterizado por que** el elemento metálico es Cu.
- 10 15. El material compuesto según se define en las reivindicaciones 10 u 11 para un material optoelectrónico, **caracterizado por que** el elemento metálico está seleccionado entre Cu, Ag, Au, y combinaciones de los mismos.
- 15 16. El material compuesto según se define en las reivindicaciones 10 u 11 para un fluido ferromagnético, **caracterizado por que** el elemento metálico está seleccionado entre Fe, Ni, Co y combinaciones de los mismos.

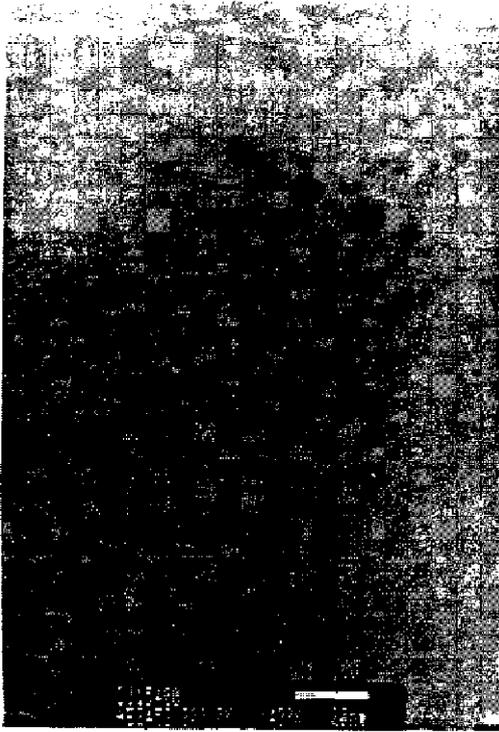


FIG. 1A

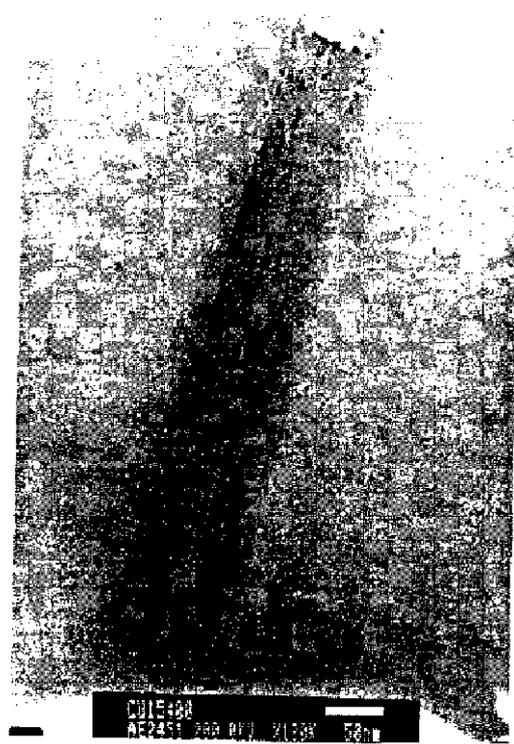
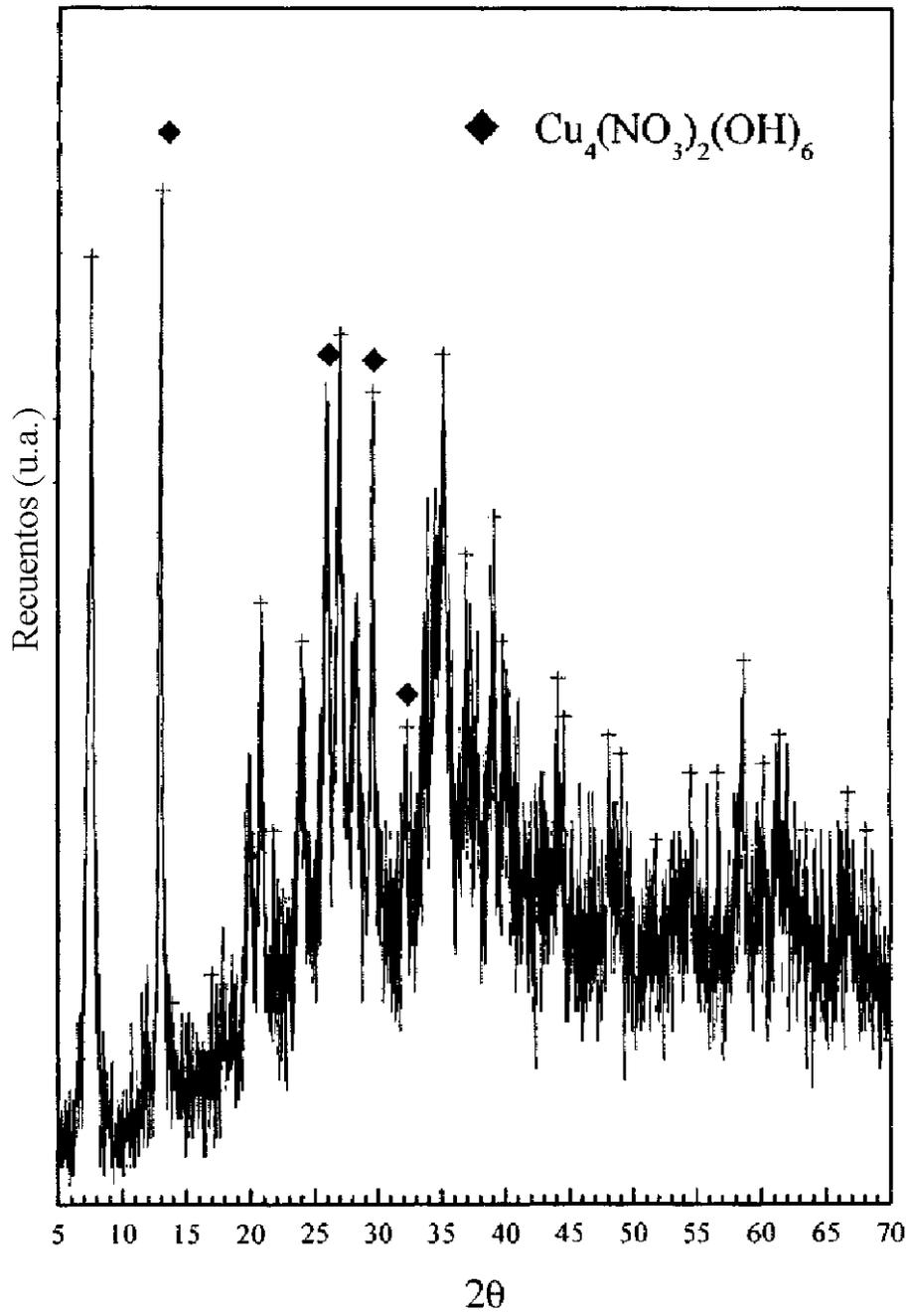


FIG. 1B

**FIG. 2A**

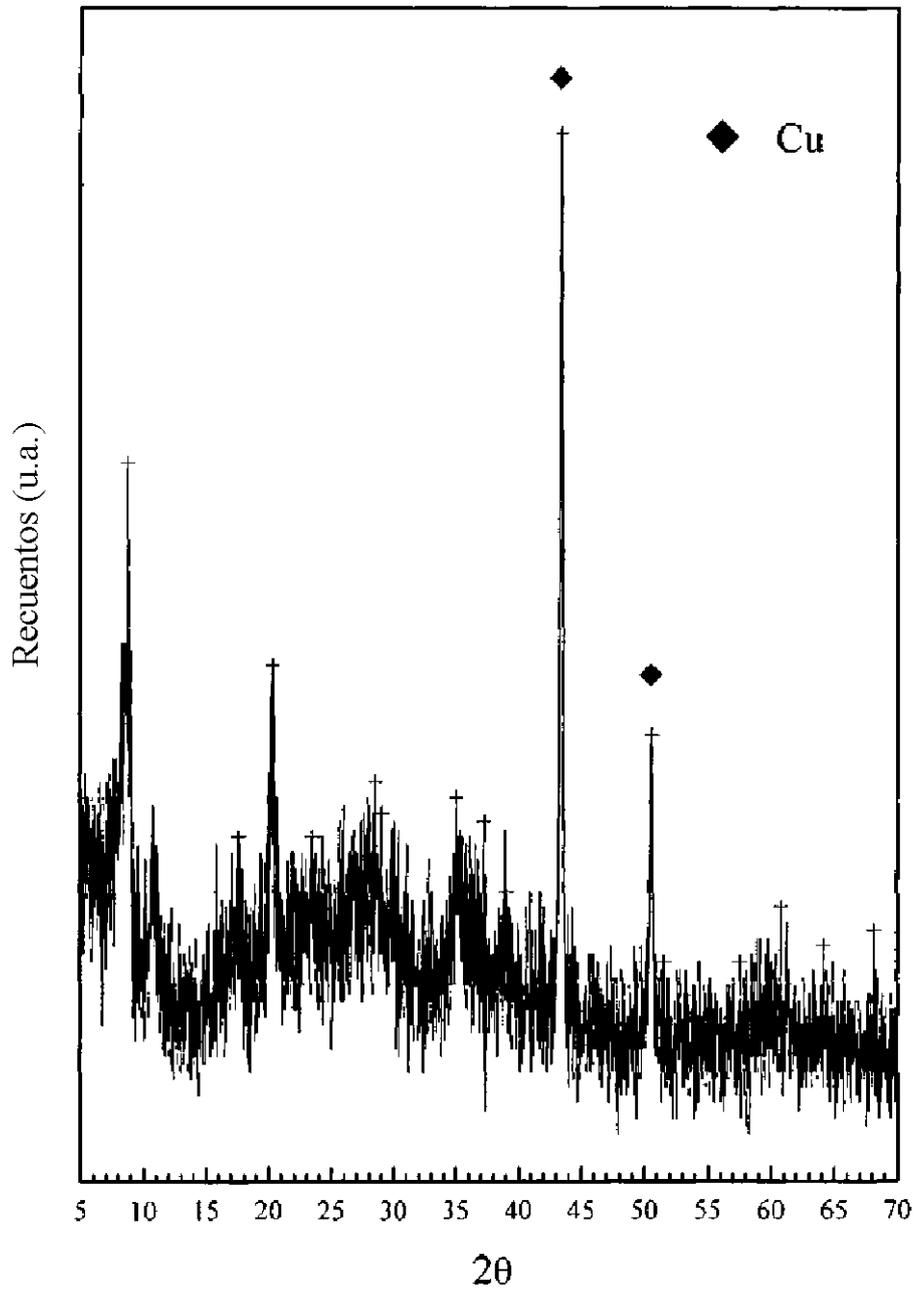


FIG. 2B

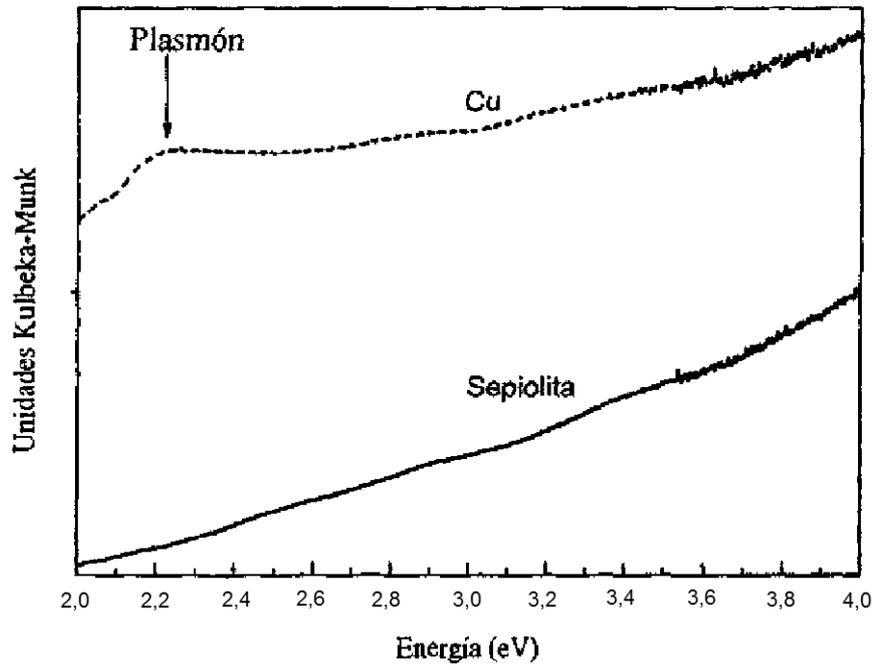


FIG. 3

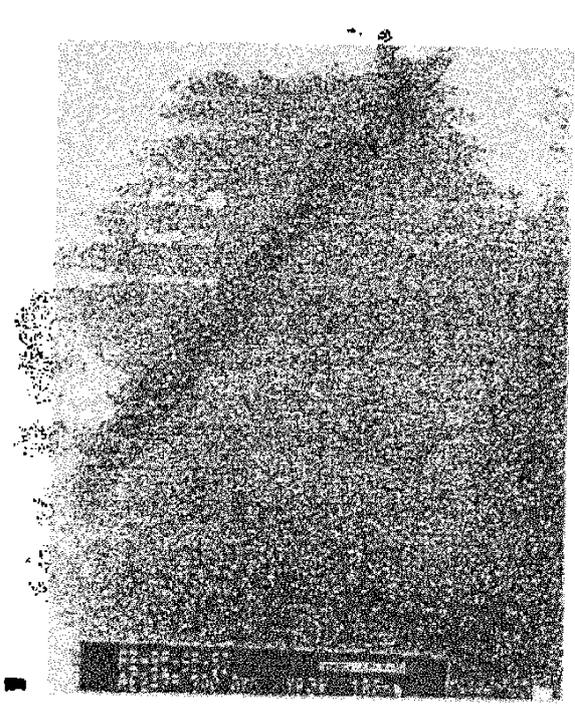


FIG. 4A

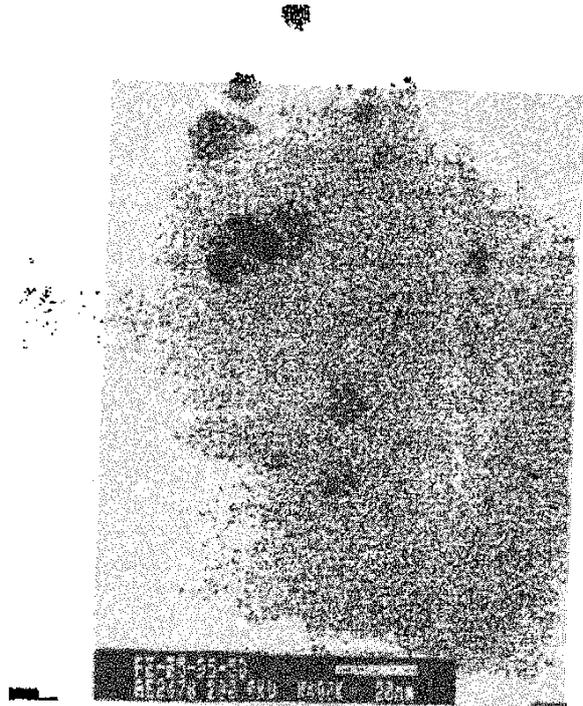


FIG. 4B

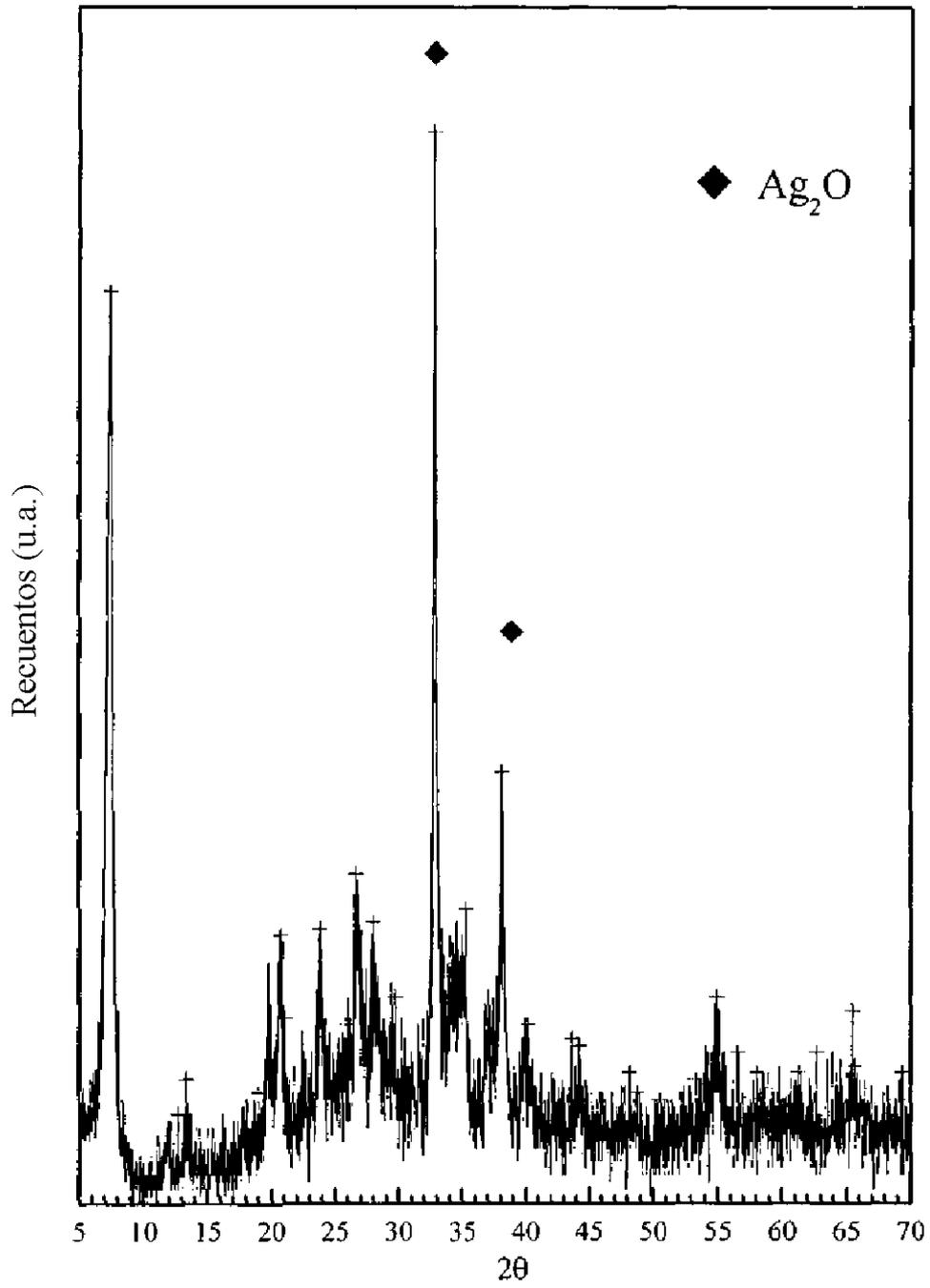


FIG. 5A

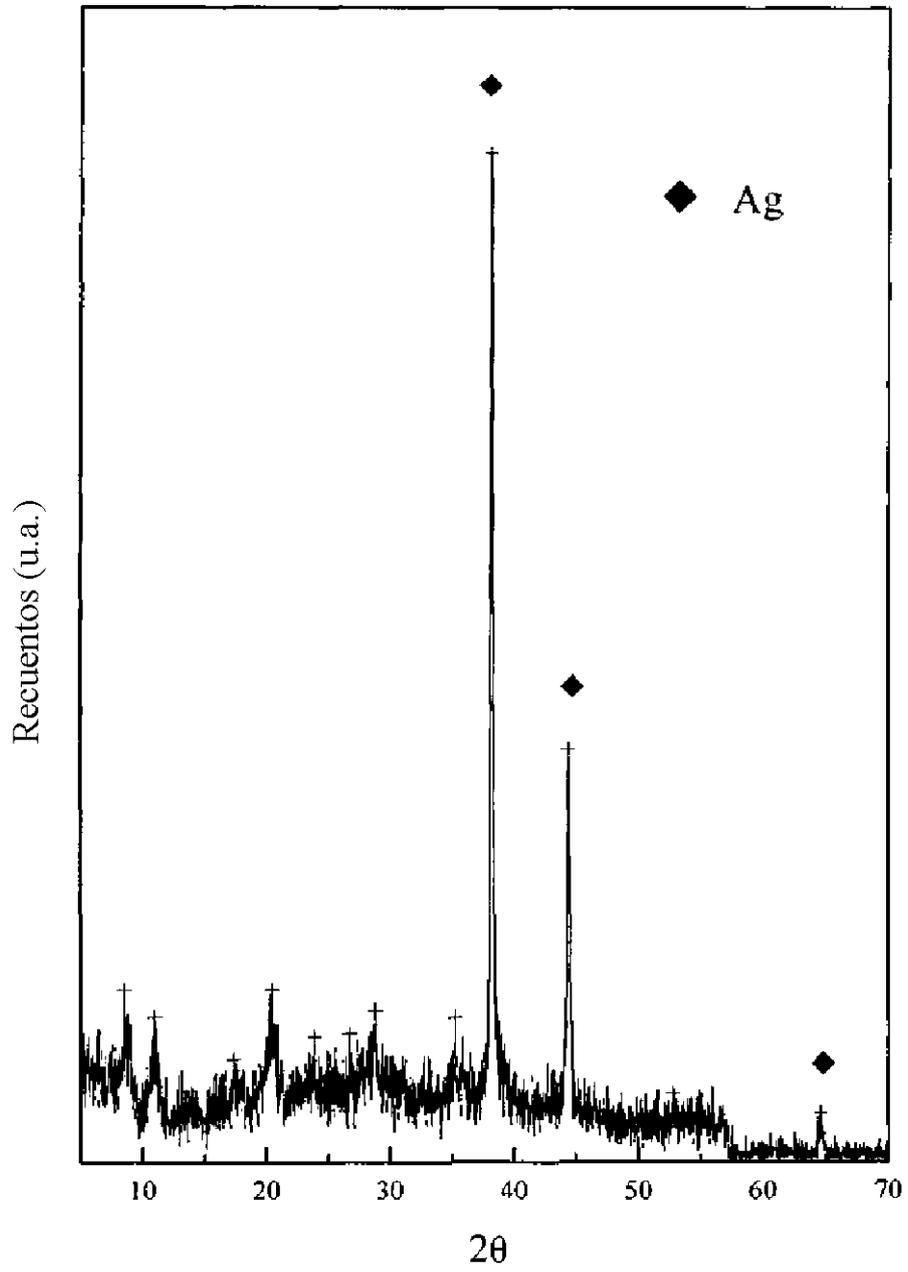


FIG. 5B

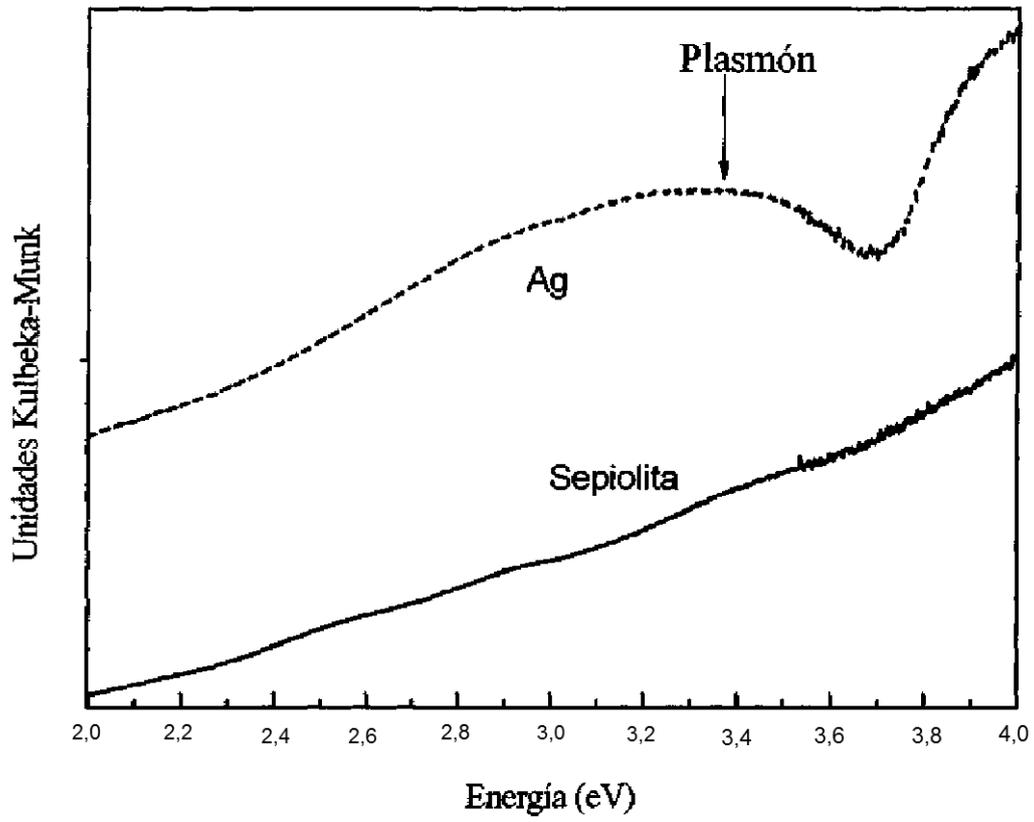


FIG. 6

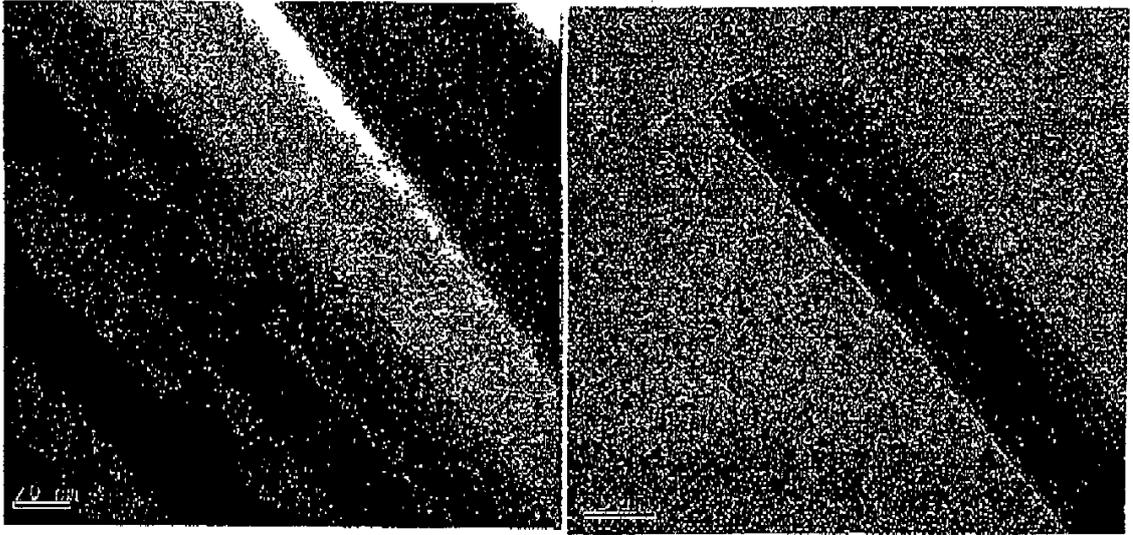


FIG. 7A

FIG. 7B

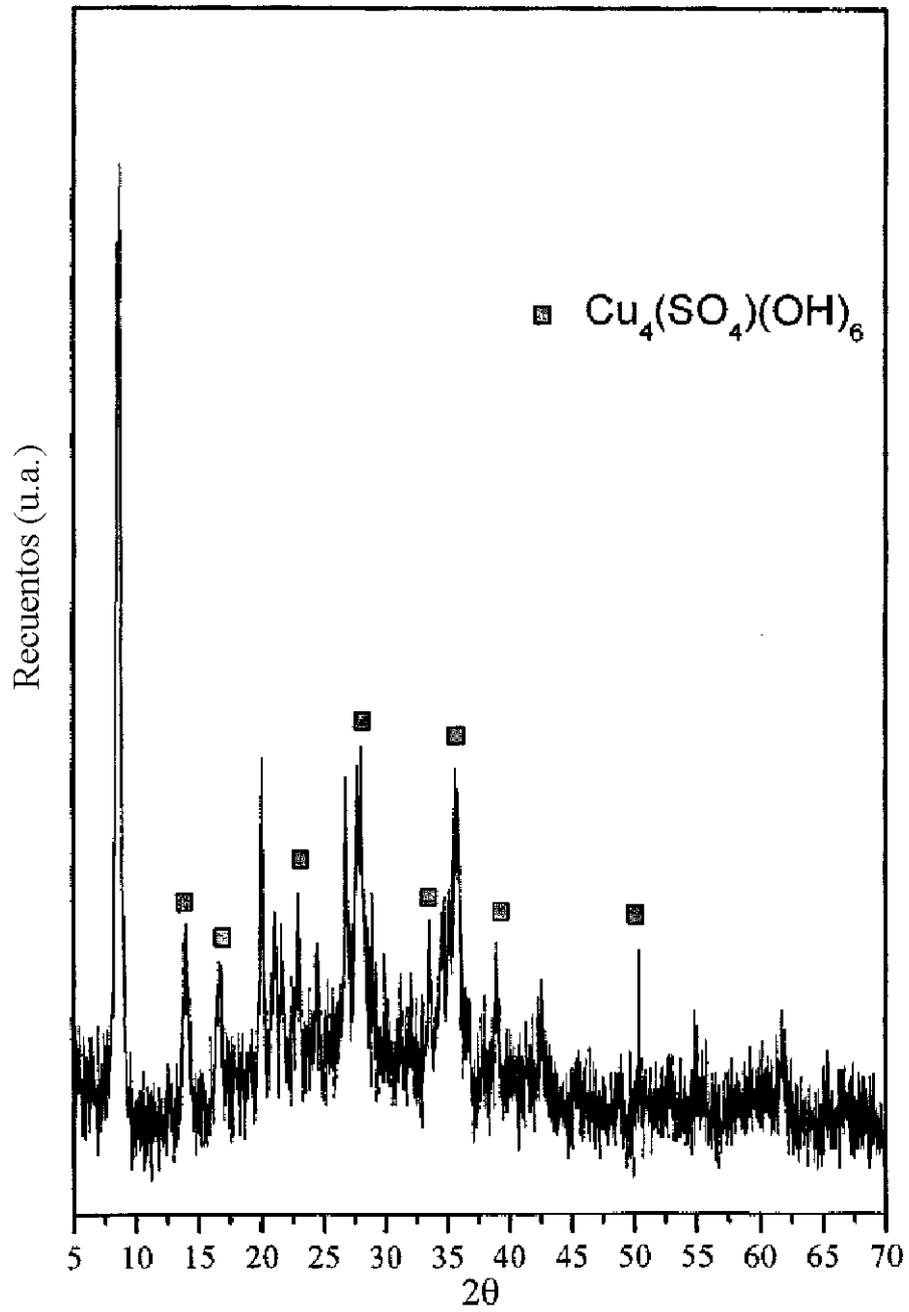


FIG. 8A

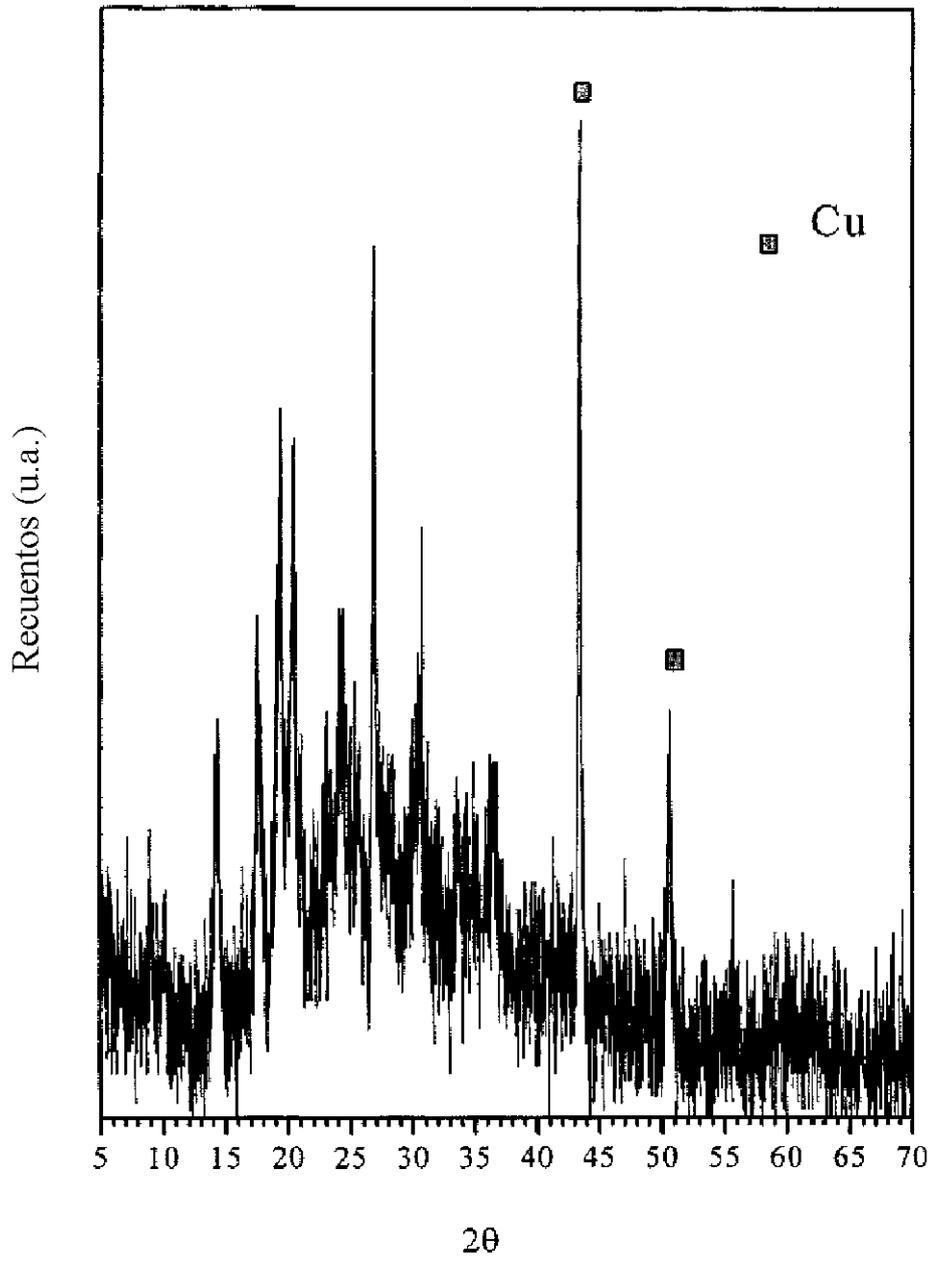


FIG. 8B