

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 581**

51 Int. Cl.:

C04B 35/111 (2006.01)

C04B 35/26 (2006.01)

C04B 35/453 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2011 PCT/DE2011/000282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO2011116751**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2011 E 11724360 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2550241**

54 Título: **Material de óxido de cinc**

30 Prioridad:

22.03.2010 DE 102010012385

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

29.06.2017

73 Titular/es:

**CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL
(100.0%)**

**Olshausenstrasse 40-60
24118 Kiel, DE**

72 Inventor/es:

**ADELUNG, RAINER;
KAPS, SÖREN;
MISHRA, YOGENDRA KUMAR;
CLAUS, MARIA;
PREUSSE, THOMAS y
WOLPERT, CHARLINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 620 581 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

Material de óxido de cinc

- 5 La invención se refiere a un material con un espacio de poro salvado a nivel de partícula mediante nanopuentes entre partículas según el preámbulo de la reivindicación principal.

10 Los materiales flexibles son habitualmente compuestos orgánicos u organosilícicos con grandes longitudes de cadena molecular. Si además de flexibilidad también se requiere resistencia al calor, entonces se usan generalmente poli(organo)siloxanos, más conocidos como siliconas, por ejemplo en una forma más reticulada, la resina de silicona. Las resinas de silicona muestran elasticidad hasta algunos 100°C y pueden permanecer estables hasta aproximadamente 600°C. Sin embargo, a temperaturas más altas tiene lugar su degradación con formación de ácido silícico.

15 El documento WO 2009/054995 A1 enseña que determinadas mezclas de resina de silicona y partículas de cerámica son adecuadas para garantizar tanto la elasticidad como la resistencia al calor en el denominado intervalo de "calor rojo (*red heat*)" (600 - 1000°C). Sin embargo, a este respecto se pierde de manera duradera la flexibilidad de los materiales compuestos a temperaturas por encima de los 600°C. El material compuesto se convierte entonces mediante pirólisis en una cerámica sólida.

20 Al parecer en el estado de la técnica aún no se conoce un material que presente una flexibilidad que se mantenga aproximadamente igual en el intervalo entre temperatura ambiente y 1000°C y más, y la conserve también en el caso de un calentamiento y enfriamiento múltiple.

25 Sin embargo, los expertos en ciencias de los materiales conocen micro- y nanoestructuras, que son completamente inorgánicas, pero al mismo tiempo presentan propiedades elásticas, que no pierden tampoco a temperaturas muy altas. En particular se conocen micropartículas, en las que se produce la formación de estructuras (cristalinas o amorfas) inorgánicas a partir de la superficie de las partículas, que pueden denominarse "púas" o "whiskers".

30 Un ejemplo conocido es una micropartícula de cinc, desde la que crecen púas de óxido de cinc que se alejan de la superficie de la partícula (figura 1). Las púas son monocristalinas, pero a este respecto absolutamente flexibles debido a sus relaciones de aspecto, comparables aproximadamente con las fibras de vidrio. Las púas pueden moverse y flexionarse de manera correspondiente, sin que se rompan (M. Riaz, A. Fulati, G. Amin, N. H. Alvi, O. Nur, M. Willander, "Buckling and elastic stability of vertical ZnO nanotubes and nanorods", J. Appl. Phys. 034309 (2009) y Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005)).

40 El documento DE 689 26 494 T2 describe material aislante acústico, a base de tetrápodos de óxido de cinc. A este respecto, se menciona una mezcla o dispersión de dichas partículas de whisker de óxido de cinc con una carga o una pieza portante con partículas de whiskers de ZnO, que desde el punto de vista espacial están soportadas por la pieza portante.

45 HSU Y ET AL: "Dye-sensitized solar cells using ZnO tetrapods", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NUEVA YORK, US, tomo 103, n.º 8, 24 de abril de 2008 (24-04-2008), páginas 83114-83114, XP012110499, DOI: 10.1063/1.2909907 muestran la producción de células solares, que contienen sustratos recubiertos. El recubrimiento es una capa de tetrápodos de ZnO porosa. A este respecto se generan tetrápodos individuales y se mezclan con una disolución de acetato de cinc y etanol, y a continuación se calientan hasta 200°C.

50 Un modo de producción para tetrápodos de ZnO se describe en KITANO M ET AL: "Growth of large tetrapods-like ZnO crystals - I. Experimental considerations on kinetics of growth", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL TOMO 102, n.º 4, 1 de junio de 1990 (01-06-1990), páginas 965-973, XP024473572, DOI: 10.1016/0022-0248(90)90867-K.

55 En las publicaciones J.Y. Lao ET AL: "Hierarchical oxide nanostructures", Journal of Materials Chemistry, tomo 14, n.º 4, 1 de enero de 2004 (01-01-2004), página 770, XP055252911, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b311639e y DU G P ET AL: "Synthesis of tetrapod-shaped ZnO whiskers and microrods in one crucible by thermal evaporation of Zn/C mixtures", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, CN, tomo 18, n.º 1, 1 de febrero de 2008 (01-02-2008), páginas 155-161, XP022936158, ISSN: 1003-6326, DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60028-X [consultado el 01-02-2008] se trata de trabajos científicos con respecto a micropartículas de ZnO y sus propiedades. A respecto, se han observado también penetraciones individuales de púas.

60 Entonces pueden esperarse partículas de núcleo-púas siempre que pueda tener lugar un crecimiento cristalino rápido. Una posibilidad de forzar la generación de partículas de núcleo-púas para prácticamente cualquier material metálico o semiconductor radica en el recubrimiento con partículas de catalizador (normalmente: metales nobles, preferiblemente oro). En el denominado proceso vapor-líquido-sólido (VLS) (véase http://en.wikipedia.org/wiki/Vapor-Liquid-Solid_method) se forman entonces estructuras cristalinas en el lado inferior de una gota de catalizador

líquido, que a este respecto se eleva del sustrato sobre el que se colocó previamente (Dae-Ho Rho, Jae-Soo Kim, Dong-Jin Byun, Jae-Woong Yang, Jae-Hoon Lee, Na-Ri Kim, "Growth and Characterization of SiO_x nanowires by VLS and SLS growth mechanism" Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 832, F7.17.1 (2005)). En particular micropartículas metálicas pueden dotarse de nanopartículas catalíticamente eficaces, para dejar que crezcan púas sobre las micropartículas.

El objetivo de la invención es indicar un material flexible y resistente al calor.

El objetivo se alcanza mediante un material con las características de la reivindicación principal. La reivindicación dependiente indica una configuración.

El material según la invención se caracteriza porque está compuesto por núcleos, que presentan en cada caso estructuras longitudinales, flexibles, inorgánicas, que parten del núcleo en diferentes direcciones espaciales (en lo sucesivo púas), estando los núcleos separados entre sí mediante las púas y unidos entre sí de manera flexible. Una púa es flexible en el sentido de la invención, cuando su relación de aspecto (longitud/diámetro máximo) es mayor de 10.

El material según la invención expresamente no comprende ninguna matriz, en la que estén incrustados los núcleos. El espacio de poro del material está formado por el espacio intermedio entre los núcleos, interrumpido o soportado únicamente por las púas flexibles y es completamente coherente. Aplicando presión, el espacio de poro es compresible, pero vuelve a su estado de partida en cuanto termina la aplicación. Esto constituye la flexibilidad del material, que se mantiene también en el intervalo entre 600°C y 1000°C o incluso por encima.

Preferiblemente, el espacio de poro en ausencia de una aplicación de presión (a presión normal) asciende al menos al 50% del volumen de material.

La cohesión del material según la invención se genera durante la producción mediante el entrelazado o la penetración de púas durante el crecimiento cristalino. Las uniones entre los núcleos son muy estables, el material es resistente al rayado y al desgaste. La cohesión se caracteriza porque las púas longitudinales, flexibles, que parten de diferentes núcleos (en la mayoría de los casos directamente adyacentes), están unidas entre sí por penetración durante el crecimiento cristalino. Igualmente puede suceder que la púa de un núcleo haya crecido directamente hasta el siguiente núcleo.

El material según la invención puede compararse con una cota de malla a escala microscópica. Los eslabones rígidos (en este caso: los núcleos) están unidos con sus vecinos a través de las púas longitudinales de manera móvil entre sí pero al mismo tiempo de manera resistente a la tracción.

En principio el diámetro de los núcleos no es importante, siempre que las púas sean suficientemente largas (en particular una relación de aspecto mayor de 10), para asegurar una separación flexible de los núcleos. Así, los núcleos pueden ser, por ejemplo, micropartículas de un óxido de metal (dado el caso con un núcleo metálico) de 5 µm de diámetro, o sin embargo los núcleos están reducidos en su diámetro al de las púas. Un núcleo caracteriza que varias púas flexibles confluyen en el mismo desde diferentes direcciones espaciales o parten del mismo.

El material según la invención muestra para núcleos con el diámetro de las púas la mayor flexibilidad. En este caso, la pluralidad de los núcleos presenta exactamente cuatro púas, que en cada caso forman entre sí por pares el mismo ángulo (tetrápodos).

Las siguientes fotografías de microscopio electrónico sirven para ilustrar la invención. A este respecto:

la Fig. 1 muestra una fotografía de una partícula de núcleo-púas de ZnO. Los filamentos que sobresalen son púas de ZnO cristalinas, que pueden flexionarse sin romperse;

la Fig. 2 muestra dos fotografías de laminillas de ZnO sobre un sustrato de cinc en diferentes ampliaciones. La penetración mutua puede reconocerse en las laminillas marcadas con flechas. Las laminillas se generaron con un procedimiento VLS;

la Fig. 3 muestra una capa del nuevo material en tres ampliaciones. Los núcleos de ZnO no entran en contacto unos con otros, el espacio intermedio se soporta mediante púas de ZnO;

la Fig. 4 muestra un fragmento de un material, en el que los núcleos presentan el mismo diámetro que las púas. Este material forma una red que se extiende por varios milímetros. El hilo en la imagen tiene un diámetro de 100 µm y se ha usado para las pruebas de elasticidad;

la Fig. 5 muestra representaciones esquemáticas de 'core spike particles' (CSP, partículas de núcleo-púas);

la Fig. 6 muestra una representación esquemática en partículas, cuyo diámetro supera el grosor de los propios nanopuentes en de cinco a 15 veces,

5 la Fig. 7 muestra un diagrama esquemático de la generación por medio de '*flame transport synthesis*' (síntesis de transporte de llama);

la Fig. 8 muestra estructuras de tipo clavo con 'cabezas' hexagonales generadas por medio de 'síntesis de transporte de llama'; y

10 la Fig. 9 muestra una estructura de tetrápodos de ZnO.

En la generación del material según la invención, las púas de partículas adyacentes pueden penetrar sin más unas en otras durante su crecimiento, como muestra la figura 2 en el ejemplo de estructuras de laminillas de ZnO. En la zona de los puntos de penetración, las dos laminillas que penetran mutuamente una en la otra se reparten el material que se encuentra allí, es decir debe atribuirse a la estructura cristalina de ambas laminillas. Una posibilidad adicional es que estructuras que discurren aproximadamente en paralelo "se adhieran durante el crecimiento".

15 Esta penetración o una adhesión durante el crecimiento une los nanopuentes o las laminillas de manera duradera y es muy resistente, también frente a fuerzas mecánicas. Las laminillas son elásticamente flexibles, en particular también a altas temperaturas, siempre que éstas permanezcan a una temperatura tal, a la que el óxido de cinc se descomponga térmicamente.

20 La penetración mutua de nanopuentes o púas puede aparecer, por ejemplo, cuando hay condiciones homoepitácticas, es decir cuando las direcciones de crecimiento de las púas inciden con ángulos, que permiten la incorporación de la estructura cristalina de una en la estructura cristalina de la otra de manera compatible con la orientación del cristal.

25 Sin embargo, medido en función de la frecuencia de observación de tales penetraciones, parece haber en este caso tolerancias, que favorecen la penetración. En particular es posible que durante el crecimiento cristalino en el caso de contacto se produzcan variaciones de dirección adecuadas. El crecimiento cristalino y el proceso de penetración son difíciles de observar y son actualmente objeto de investigación. La penetración tiene lugar en diferentes formas de las excrecencias (laminillas, púas, filamentos, etc.), pero no siempre puede reconocerse fácilmente.

30 Además puede esperarse que también púas sin una estructura cristalina sólida (púas amorfas, vidrios, o similares) puedan penetrar unas en otras durante el crecimiento. Pero todavía no se ha aclarado si esto es más probable que la penetración homoepitáctica.

35 Es concebible que púas individuales de un núcleo avancen hasta un núcleo adyacente y allí crezcan directamente al interior de la superficie del núcleo. Esto no ha podido observarse directamente hasta la fecha, lo que sin embargo podría deberse sólo a las limitaciones de la observación. En cualquier caso, la probabilidad de que una púa de un núcleo entre en contacto con la púa de un vecino y penetre en la misma aumenta cuando se aproxima a este vecino.

40 A pesar de los procesos físicos mencionados anteriormente, que son difíciles de observar, el hecho de conseguir un producto final estable no es problemático. El producto final presenta siempre un número muy grande de partículas de núcleo-púas, mostrando las púas flexibles de núcleos adyacentes la penetración descrita y no tocándose entre sí los propios núcleos. Por tanto, los núcleos pueden moverse unos respecto a otros al flexionarse las púas. Sin embargo sólo pueden alejarse unos de otros de manera limitada, dado que la unión micromecánica sólo puede soltarse mediante un corte de las púas.

45 La figura 3 muestra una capa del material según la invención en tres ampliaciones diferentes. En particular, las dos imágenes de la derecha recuerdan a una acumulación de bucles, sin embargo la unión de los núcleos entre sí en este caso se produce a través del mero "enganche" de las púas generadas (no se forman los correspondientes "ganchos"). La penetración de las púas crecidas provoca la cohesión.

50 Una capa relativamente gruesa (varios milímetros, prácticamente una muestra de volumen) puede verse en dos ampliaciones en la figura 4. Con la aguja mostrada igualmente en la misma puede presionarse el material. Cede ante la presión mecánica y distribuye la fuerza a un entorno mayor alrededor de la punta de la aguja. Los movimientos de las estructuras son comparables a los de una zarza, que se presiona con un palo. La estructura en la figura 4 está formada por núcleos, cuyo diámetro corresponde a los de las púas.

55 El material según la invención es evidentemente altamente poroso. El porcentaje del espacio de poro en el volumen asciende al menos al 50% del volumen de material, siempre que no se aplique presión (mayor que la presión normal) al mismo. Sin embargo, entonces el espacio de poro puede reducirse considerablemente.

60 La estructura cerámica generada se diferencia del estado de la técnica por sus uniones flexibles unidimensionales. Las cerámicas porosas hasta la fecha se caracterizan por un volumen libre de tipo burbuja, que está compuesto por

uniones bidimensionales y por tanto no flexibles en todas las direcciones espaciales y por consiguiente no presenta una elasticidad destacable distinta a la de una muestra de volumen de cerámica o de semiconductor.

Los grosores de capa conseguidos hasta la fecha sobre sustratos de vidrio u obleas de silicio oxidadas se encuentran a varios milímetros. En el caso de separarla del sustrato, la capa es por consiguiente un cuerpo macroscópico autoportante. Sin embargo, las capas se adhieren de manera excelente sobre el sustrato y sólo pueden levantarse del mismo con un uso masivo de fuerza. A este respecto se destruyen ligeramente. Todavía no se han realizado capas más gruesas, porque el control de proceso todavía no ha dado resultados satisfactoriamente buenos. Sin embargo, no se ven obstáculos básicos para esto.

A continuación aparece la descripción de un procedimiento para la producción de la capa de la figura 3.

Se mezclan partículas de cinc (por ejemplo, diámetro = 5 μm) con un polímero sacrificial (por ejemplo PVB, polivinilbutiral) en un disolvente del polímero sacrificial (por ejemplo etanol), siendo posibles diferentes razones de mezcla, preferiblemente de 1:1 hasta 1:5. A este respecto, la cantidad de cinc se selecciona de tal manera que se genera una suspensión de vertido, que puede extenderse o verterse sobre un sustrato. El polímero sirve como separador, para impedir la aglomeración de las partículas de cinc y crear espacio de poro para compresiones del material. Calentando en un horno en aire ambiente (a más de 400°C, normalmente 700°C - 900°C durante tiempos de 20 minutos a 2 horas), el polímero se descompone prácticamente sin residuos, mientras que de las partículas de cinc crecen púas micrométricas de óxido de cinc (ZnO), que se unen con las púas de partículas adyacentes o crecen directamente al interior de una partícula adyacente. El material está compuesto después de esto por partículas de ZnO (dado el caso con cinc metálico en el interior), que están unidas entre sí de manera firme mediante sus púas.

La adición de un proveedor de oxígeno, por ejemplo perclorato de amonio, al polímero sacrificial puede acelerar la reacción. En el caso extremo, el calentamiento del material puede producirse incluso a partir de la propia reacción, dado que la oxidación de cinc transcurre de manera exotérmica.

El hecho de si las partículas de cinc se convierten completamente a ZnO o si el cinc metálico permanece en el interior de las partículas depende principalmente del tiempo de permanencia del material en el horno. Éste controla en particular la duración del crecimiento cristalino de las púas y por consiguiente la conversión de la sustancia. Si al final de la producción hay todavía cinc metálico presente en la partícula, entonces éste se encuentra de todos modos encapsulado en una cubierta de ZnO.

El procedimiento para generar el material de la figura 4 parte de la misma mezcla que para la figura 3. Sin embargo, en este caso la mezcla se enciende en el horno a aproximadamente 400°C en un crisol, de modo que se genera una llama que llena prácticamente el horno. Si se colocan sustratos a los lados o por encima de la llama, se forman sobre los mismos las redes flexibles descritas mediante el transporte de las partículas de las púas en el flujo de gas de la combustión y su adherencia durante el crecimiento a temperaturas de cultivo.

Resumiendo, ha demostrado ser sorprendentemente simple producir las estructuras descritas con medios sencillos como capas. También, las operaciones físicas que forman la red flexible y al mismo tiempo cristalina son muy complicadas y todavía no se han estudiado completamente. Esto ofrece sin embargo un margen considerable para optimizaciones de proceso futuras.

Como posibilidades de aplicación del nuevo material pueden mencionarse dos ejemplos:

El material se adhiere de manera excelente al vidrio, porque puede anclarse mediante el propio crecimiento de púas en superficies microporosas (en particular cerámicas). Además, partículas metálicas en estado líquido pueden unirse directamente con el sustrato, cuando durante el vertido de la suspensión entran en contacto directamente con el sustrato y entonces se funden en el horno. Por tanto puede usarse como adhesivo termoestable. Durante el calentamiento de materiales adheridos se producen a menudo tensiones de cizallamiento por diferentes coeficientes de dilatación. Este adhesivo es flexible y puede absorber sin problemas las considerables fuerzas.

Además, a partir de tal material pueden realizarse recubrimientos o piezas mecánicas elásticas, estables a altas temperaturas. Por ejemplo una pinza o un dispositivo de agarre, cuyas superficies internas están recubiertas con el material según la invención, muestra un buen agarre también en el caso de superficies lisas, sin arañarlas. Aunque el recubrimiento tiene un tacto de papel de lija, cede cuando se aprieta, de modo que tiene lugar una adaptación al contorno superficial microscópico del objeto que debe sostenerse.

El material elástico según la invención con un espacio de poro salvado a nivel de partícula mediante nanopuentes entre partículas, presenta en particular una parte predominante de nanopuentes, que presenta una longitud de más de diez veces el diámetro de los nanopuentes, interconectándose las partículas mediante una unión de los nanopuentes para dar un material macroscópicamente elástico, termoestable en el intervalo de 'calor rojo', en particular porque durante el crecimiento cristalino inicial se entrelazan los nanopuentes o whiskers.

5 Las partículas individuales, que pueden presentar núcleos metálicos, forman núcleos, que presentan una pluralidad de estructuras longitudinales, flexibles, inorgánicas, que parten en cada caso en diferentes direcciones espaciales desde el núcleo, que mantienen los núcleos a una distancia, tales como púas, pero uniendo las púas y/o nanopuentes las partículas y/o los núcleos también de manera flexible entre sí. Esta unión permite que las púas y/o nanopuentes restablezcan al volumen original el espacio de poro tras una aplicación de presión, que comprime el espacio de poro, al finalizar la aplicación de presión.

10 Preferiblemente, las púas y/o nanopuentes pueden devolver elásticamente al estado original el espacio de poro tras una aplicación de presión, que comprime el espacio de poro, al finalizar la aplicación de presión a una temperatura del material elástico de 600°C y 1000°C, ascendiendo en una calidad preferida del material el espacio de poro en ausencia de una aplicación de presión (a presión normal) a al menos el 50% del volumen de material.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Material de óxido de cinc, formado por partículas de núcleo-púas, en el que cada partícula de núcleo-púas presenta un núcleo y en cada caso púas que parten del núcleo en diferentes direcciones espaciales, en el que
- la cohesión de las partículas se basa en la penetración mutua de púas de partículas adyacentes durante el crecimiento cristalino,
 - un espacio de poro entre los núcleos únicamente está interrumpido y soportado por las púas flexibles, y el espacio de poro es completamente coherente y
 - el material forma una red macroscópica autoportante y se extiende por varios milímetros.
- 10
- 15 2.- Material de óxido de cinc según la reivindicación 1, caracterizado porque una pluralidad de los núcleos presentan exactamente cuatro púas, que en cada caso forman entre sí por pares el mismo ángulo (tetrapodos).

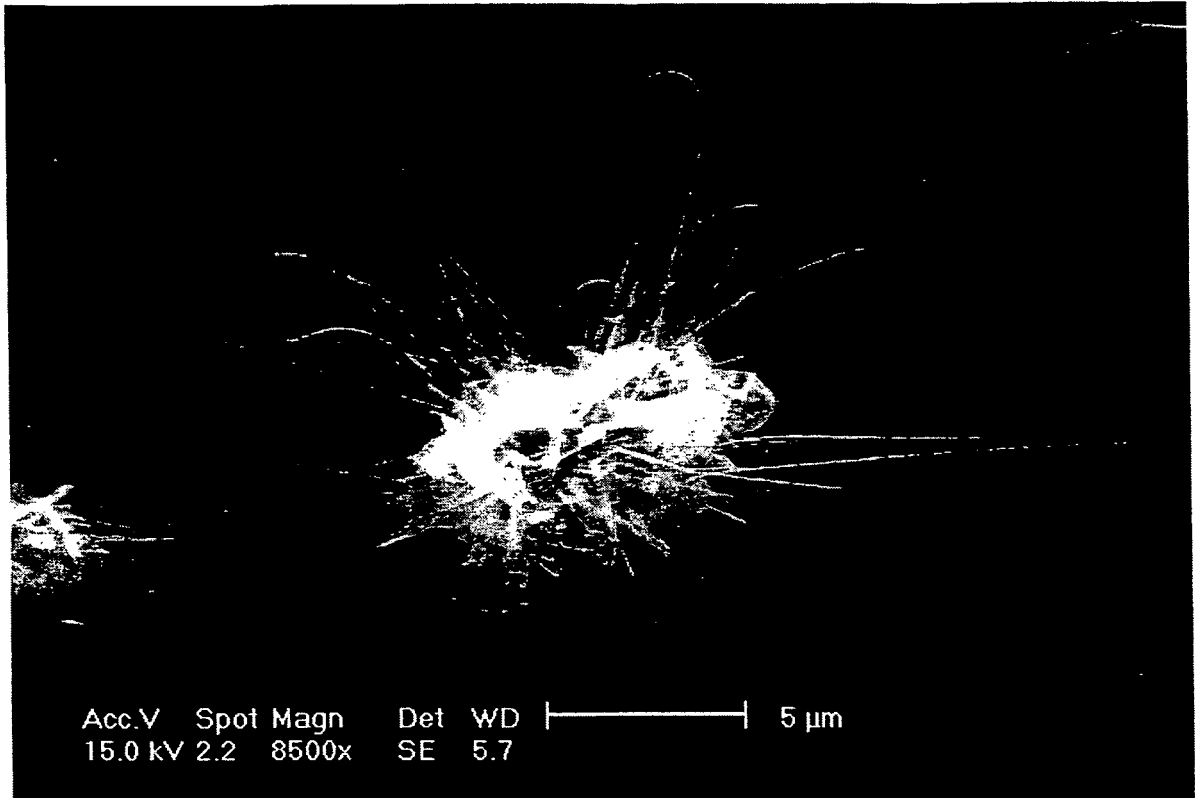


Fig. 1

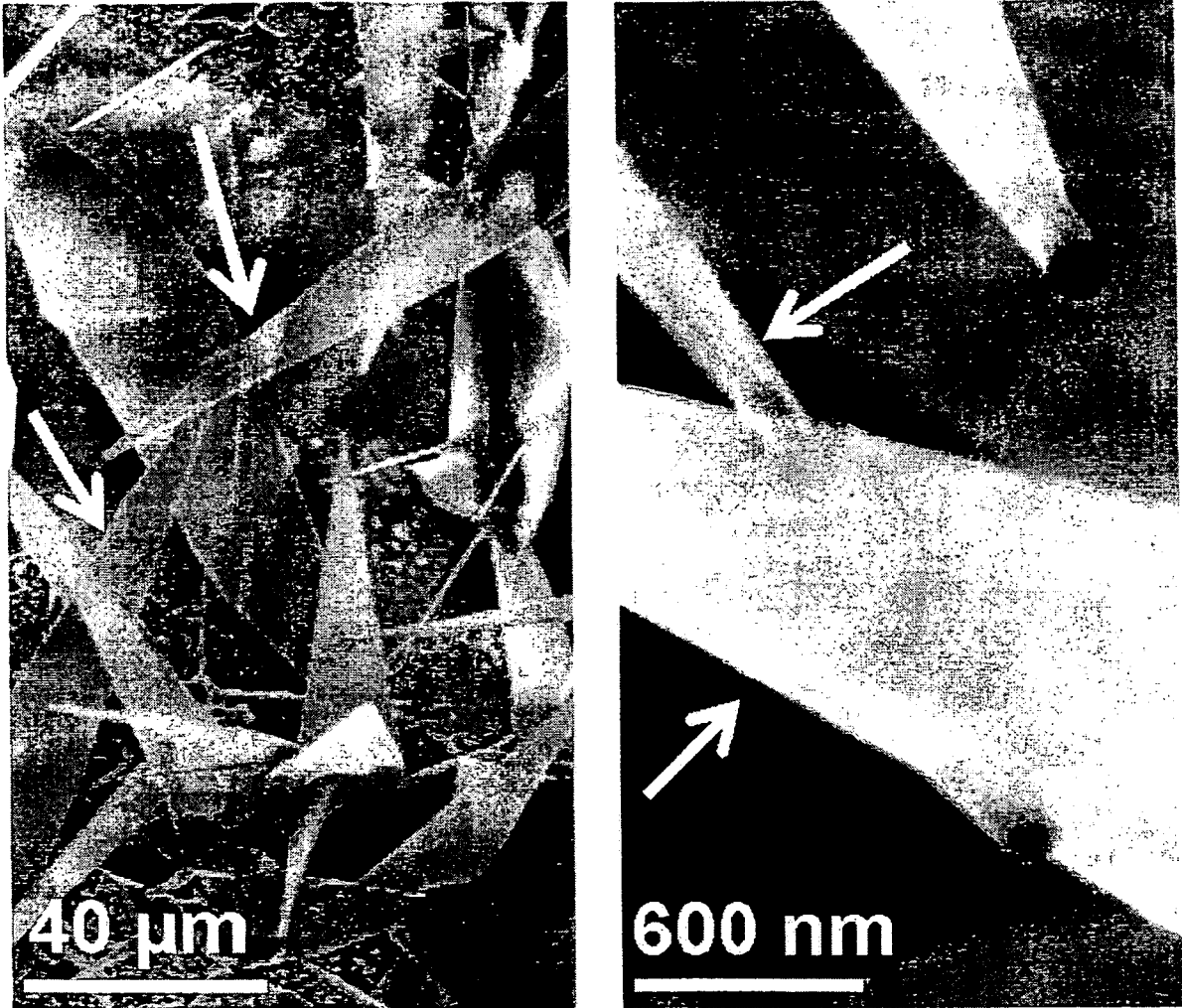


Fig. 2

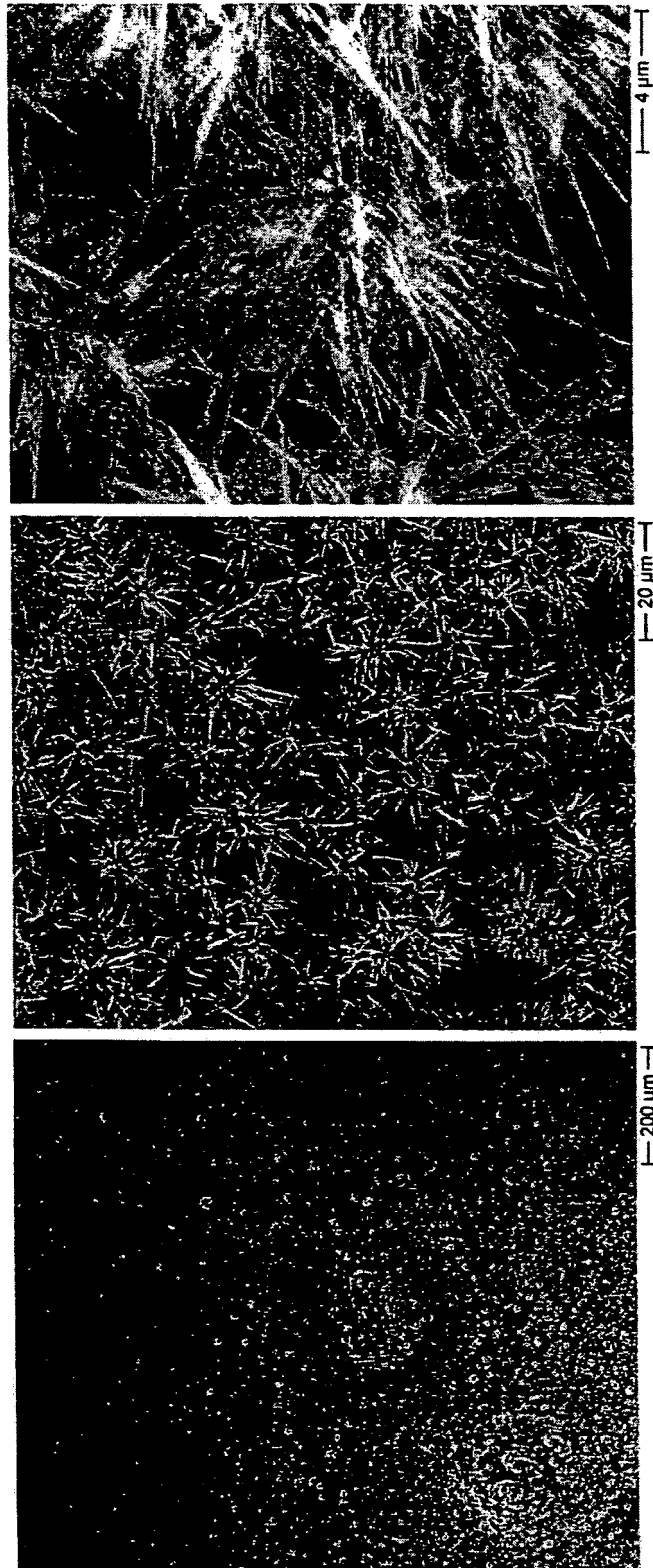


Fig. 3

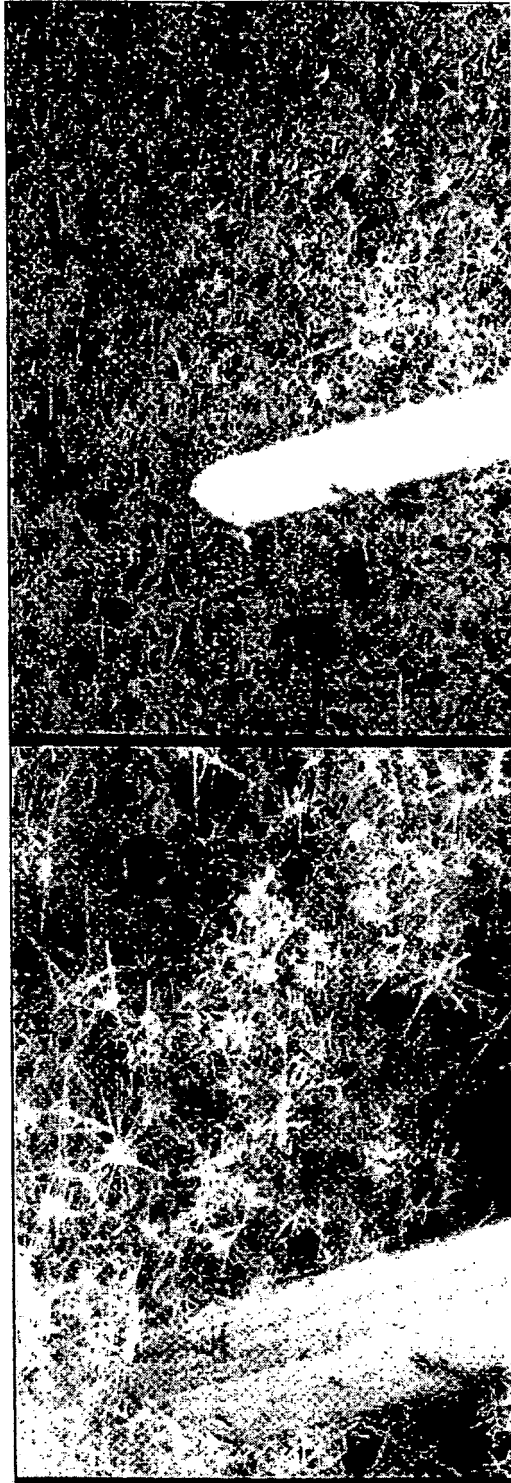


Fig. 4

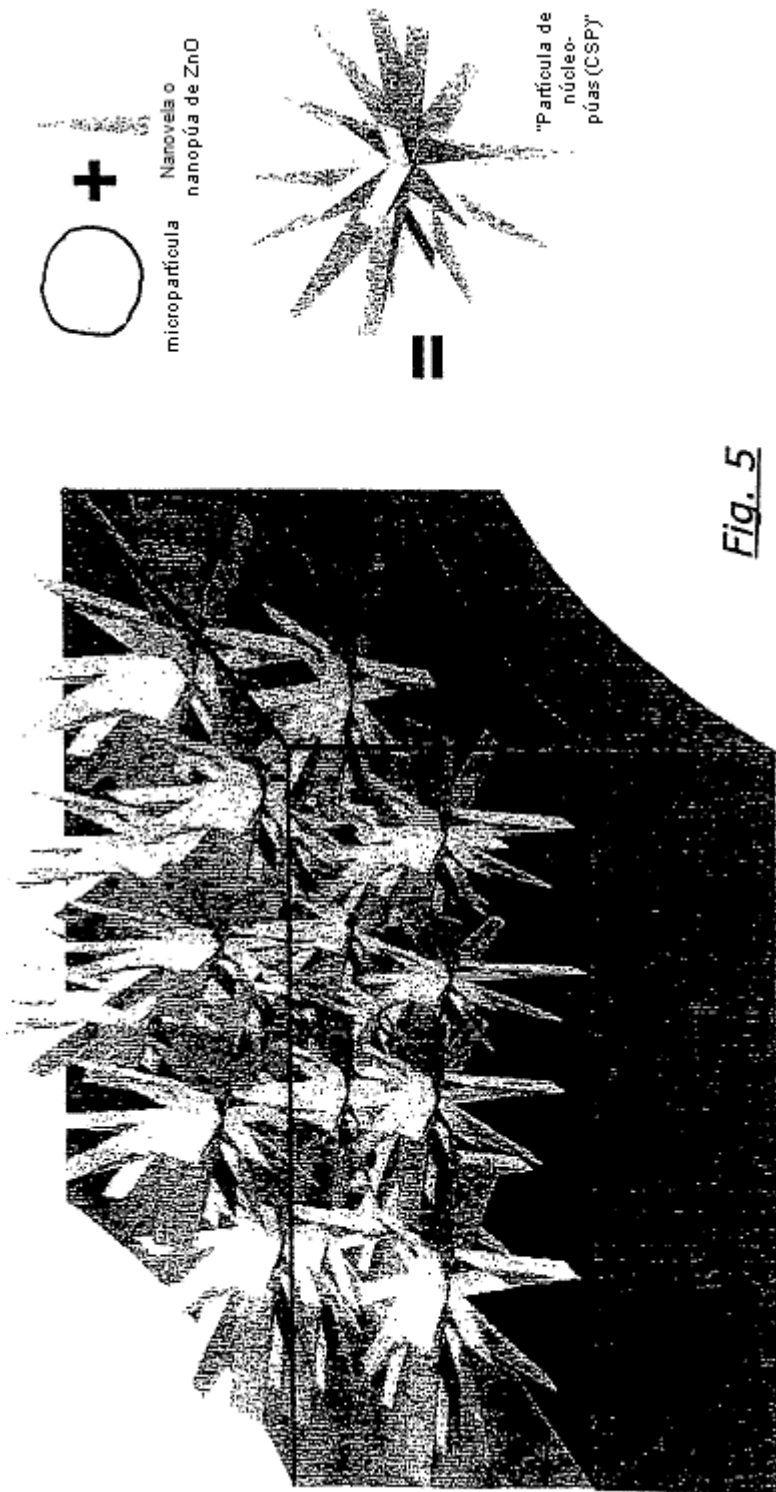


Fig. 5

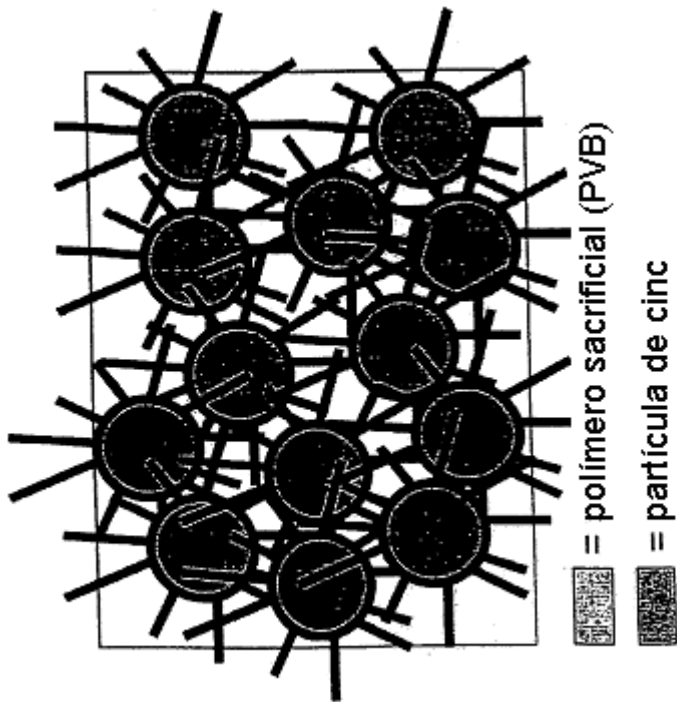


Fig. 6

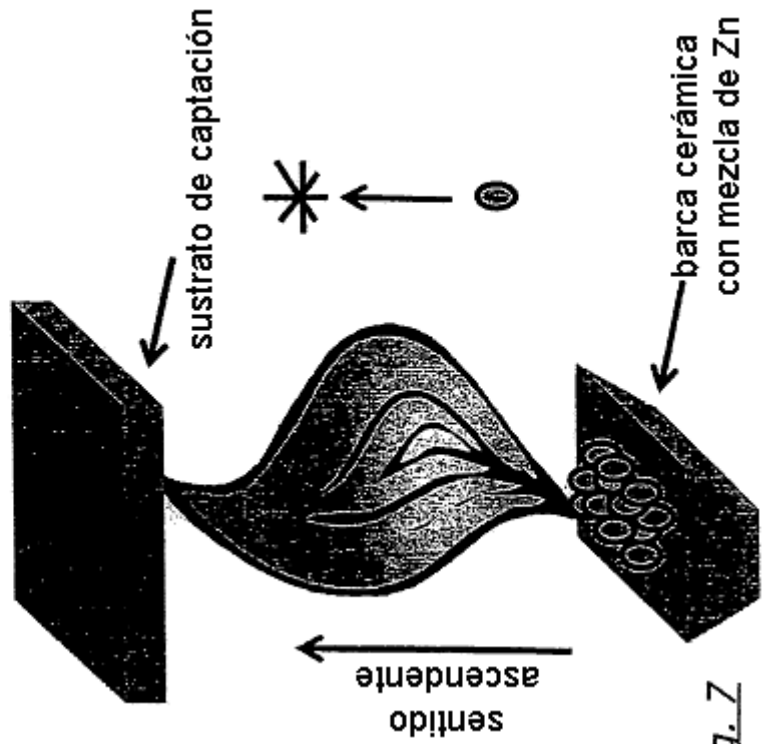


Fig. 7

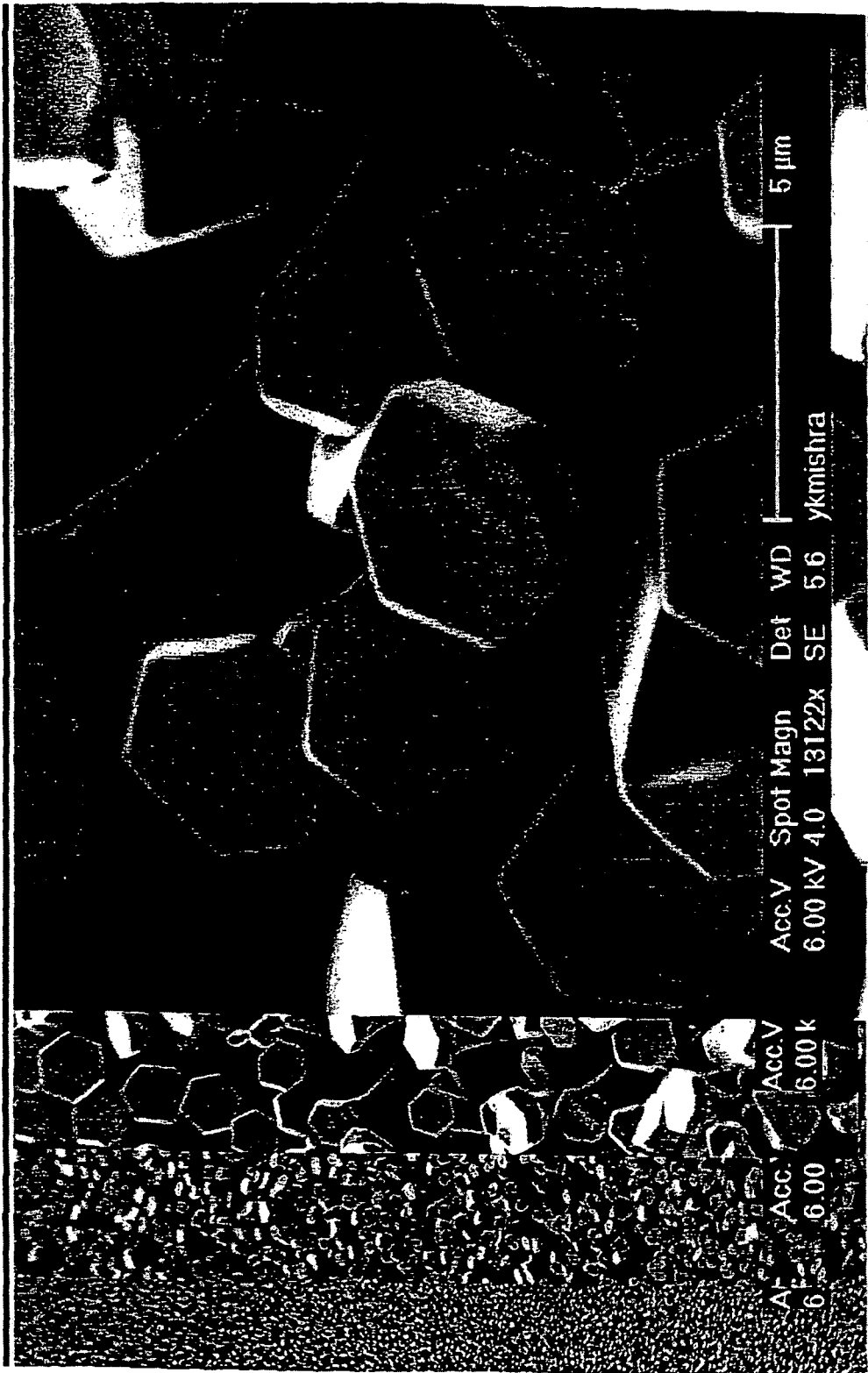


Fig. 8

