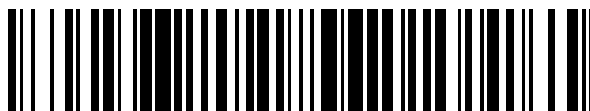


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 829**

51 Int. Cl.:

C01B 13/14	(2006.01)
C01B 13/18	(2006.01)
C04B 38/06	(2006.01)
C01G 53/00	(2006.01)
C01G 1/02	(2006.01)
C01G 25/00	(2006.01)
C01G 3/02	(2006.01)
C01F 17/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2005 PCT/AU2005/000081**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2005 WO05070819**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2005 E 05700113 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 1716076**

54 Título: **Método para hacer óxidos metálicos**

30 Prioridad:

23.01.2004 US 538867 P
25.06.2004 US 582905 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2017

73 Titular/es:

VERY SMALL PARTICLE COMPANY PTY LTD
(100.0%)
31 WESTGATE STREET
WACOL QLD 4076, AU

72 Inventor/es:

EDWARDS, GEOFFREY ALAN;
TALBOT, PETER CADE y
ALARCO, JOSE ANTONIO

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 628 829 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).

Método para hacer óxidos metálicos**Descripción**5 **1. Campo de la invención**

10 **[0001]** La presente invención se refiere en general a materiales de óxido de complejos. Los óxidos complejos son óxidos que contienen dos o más elementos metálicos diferentes. Son útiles para una variedad de propósitos, incluyendo como catalizadores y una amplia gama de materiales electrónicos. En realizaciones preferidas, la invención se refiere a un método para fabricar óxidos complejos porosos con una estabilidad mejorada a alta temperatura. En otro aspecto, la presente invención se refiere también a un método para fabricar óxidos no refractarios porosos

15 **2. Descripción de la técnica relacionada**

[0002] En general, las estructuras cristalinas de óxidos que contienen varios elementos metálicos diferentes son más complejas que los de óxidos simples, tales como Al_2O_3 y SiO_2 . Además, típicamente es muy difícil conseguir la pureza de fase (es decir, la presencia de una fase o fases cristalinas deseadas y la ausencia de fases no deseadas) en estos compuestos complejos. Esto se debe a que estas estructuras cristalinas complejas son muy sensibles a variaciones en la composición química.

20 **[0003]** Por lo tanto, sigue que para lograr propiedades uniformes y consistentes críticas para muchas aplicaciones, es necesario asegurar una dispersión homogénea de elementos que conducen a la pureza deseada del óxido complejo. Una dificultad que surge al lograr tal distribución homogénea de los elementos son las diferentes maneras en que los elementos individuales pueden comportarse durante el procesamiento.

30 **[0004]** Por ejemplo, las tasas de precipitación y de reacción pueden variar ampliamente para cada elemento, causando la segregación en métodos tales como co-precipitación y el procesamiento sol-gel. Diferentes elementos también pueden responder de manera muy diferente a la temperatura y la atmósfera. Por ejemplo, muchos elementos metálicos usados para formar óxidos complejos tienen puntos de fusión relativamente bajos. Si una atmósfera suficientemente reductora está presente durante el tratamiento térmico, estos elementos pueden estar presentes en forma metálica en lugar de óxido y fundirse. Dicha fusión puede conducir a una severa segregación, a la formación extensa de fases de impureza y a la pérdida de área superficial.

35 **[0005]** A pesar de estas dificultades, se conocen en la técnica diversos procedimientos para la producción de óxidos complejos.

[0006] Tales métodos incluyen:

- 40
- 'Batir y hornear'
 - Coprecipitación
 - Técnicas de evaporación térmica y pulverización
 - Métodos de complejamiento de polímeros
 - Sol-gel
- 45

[0007] Métodos de 'batir y hornear' son los más crudos y más simples. Un ejemplo se describe en la Patente US 5.932.146. Diferentes polvos de óxido, cada uno conteniendo uno o más elementos requeridos, simplemente se mezclan, se molturan y después se disparan a altas temperaturas para permitir la mezcla homogénea de diferentes elementos por difusión. El problema con este método es que el material de partida es muy heterogéneo; por lo tanto, se requieren temperaturas de sinterización muy altas para obtener homogeneidad. A menudo también son necesarias las moliendas intermedias. Las altas temperaturas de sinterización disminuyen considerablemente el área superficial, y los tiempos de sinterización largos, las altas temperaturas y las moliendas intermedias llevan a costes de procesamiento muy altos. Puede que incluso no sea posible obtener algunas fases deseadas y purezas de fase utilizando este método.

50

55 **[0008]** Métodos de coprecipitación pueden proporcionar un precursor más homogéneo de óxidos de metal relativamente simples. Los ejemplos se describen en Applied Catalysis A: General, 235, pp 79-92, 2002 (Zhang-Steenwinkel, Beckers y Bliiek) y J. of Power Sources, 86, pp 395-400, 2000 (Morie, Sammes & Tompsett). Estos métodos tienen la desventaja de ser muy problemáticos con múltiples elementos. Es común que los diferentes elementos se precipiten a velocidades diferentes, por lo tanto, para algunos materiales, la inhomogeneidad es un problema importante y se requieren temperaturas de sinterización razonablemente altas. Por ejemplo, el método de Zhang-Steenwinkel et al. Las temperaturas requeridas en exceso de 800°C para formar fases cristalinas apropiadas, y la de Morie et al. requirió 1000°C . Además, los agentes de precipitación que son necesarios para lograr una precipitación apropiada y una homogeneidad química son a menudo costosos.

60

65

[0009] La mayoría de evaporación térmica y técnicas de pulverización tienen más relevancia para la producción de películas de óxido o recubrimientos. Estos incluyen técnicas tales como procesamiento de condensación de gas, condensación de vapor químico, pulverización de plasma y pirólisis por pulverización. La más importante de estas técnicas para el procesamiento a granel es la pirólisis por pulverización (Messing et al., 1994).

[0010] Pirólisis por pulverización es un proceso para la producción de polvos de metales o de óxidos por la descomposición térmica de sales metálicas o soluciones organometálicas. Las soluciones se convierten primero en aerosoles pasando a través de boquillas atomizadoras de pulverización o a través de transductores ultrasónicos. El aerosol se pulveriza a continuación en una zona calentada o sobre una superficie calentada suficientemente caliente para provocar la evaporación del disolvente y la posterior precipitación del metal u óxido.

[0011] Generalmente, en un proceso de pirólisis por pulverización, el cambio de parámetros de descomposición aerosol mediante la variación de temperatura composición y gas portador de reacción son variables de funcionamiento básicos. Además, las propiedades de la solución tales como la composición del precursor, la concentración o la adición de un co-disolvente pueden ser cruciales para conseguir la composición del producto y la morfología deseadas. Las limitaciones del proceso de pirólisis por pulverización incluyen dificultad en el control de proporciones de fase, bajas tasas de producción y formación de partículas huecas de baja densidad.

[0012] Métodos de complejos de polímero también pueden proporcionar distribuciones razonablemente homogéneas de elementos para óxidos relativamente simples. Un ejemplo para perovskitas basadas en La se describe en Key Engineering Materials, 206-213, pp. 1349-52, 2002 (Popa y Kakihana). El problema principal con tales métodos es que los polímeros utilizados pueden ser propensos a la cocción exotérmica. Esto puede dificultar el procesamiento. Además, para compuestos multi-elementos, algunos elementos no pueden complejarse con el polímero, y por lo tanto no se puede obtener una distribución homogénea de elementos.

[0013] Los métodos de sol-gel generalmente requieren condiciones de procesamiento cuidadosamente controladas para formar precursores homogéneos. Ejemplos de métodos sol-gel para perovskitas La-Ca-Mn se describen en J. Sol-Gel Science and Technology 25, páginas 147-157, 2002 (Mathur y Shen), y Chemistry of Materials 14, pp 1981-88, 2002 (Pohl y Westin). Sol-gel puede llegar a ser extremadamente difícil a medida que aumenta la complejidad de los compuestos, y algunos elementos simplemente no son adecuados para los métodos sol-gel en absoluto. Sol-gel es normalmente difícil de aumentar y las materias primas necesarias pueden ser muy caras.

[0014] La Patente Estadounidense N° 6.752.979 a nombre de los presentes solicitantes describe un método para la producción de óxidos metálicos complejos con elementos homogéneamente distribuidos. Este método ha sido probado para una amplia gama de diferentes óxidos complejos. El método proporciona óxidos de fase pura con superficies altas, usando temperaturas de procesamiento bajas.

[0015] Además de corregir la estructura cristalina de óxido y la distribución homogénea de los elementos, en muchas aplicaciones la porosidad que existe entre los granos sinterizados de óxido es muy importante para el rendimiento. Poros más grandes, interconectados ($> \sim 1 \mu\text{m}$) son típicamente deseables para aplicaciones que requieren buen fluido (gas o líquido) de transferencia. Por ejemplo, se conocen métodos que pueden proporcionar grandes poros en óxidos para electrodos de pilas de combustible de óxido sólido (por ejemplo, patentes de Estados Unidos 4,883,497 y 6,017,647). La mayoría de estos métodos utilizan varios formadores de poros, es decir, materiales que pueden ser lixiviados o quemados del material cerámico. Los formadores de poros son típicamente mayores que $1 \mu\text{m}$ para permitir que formen los poros de este tamaño. Los poros de este tamaño son demasiado grandes para aumentar significativamente el área superficial de un material.

[0016] Los materiales con un número sustancial de poros pequeños ($< \sim 7 \text{ nm}$) generalmente muestran áreas superficiales altas. Las superficies altas pueden ser útiles en aplicaciones que utilizan propiedades superficiales tales como catálisis. Los poros pequeños y áreas de gran superficie se pueden obtener si la estructura se compone de numerosas partículas muy pequeñas que se juntan flojamente. También se pueden usar varios formadores de poros orgánicos para formar poros muy pequeños. Por lo general, los poros pequeños no sobreviven a temperaturas más elevadas y, por lo tanto, típicamente dan como resultado una baja estabilidad a altas temperaturas.

[0017] Los poros en el rango de tamaño 'intermedio' ($\sim 7 \text{ nm}$ a $\sim 250 \text{ nm}$) también pueden ser útiles para mejorar el flujo de fluido, y son lo suficientemente pequeños para contribuir significativamente a la superficie. Se ha pensado que mejoran la estabilidad a altas temperaturas de algunos óxidos metálicos simples. Patente de Estados Unidos 6.139.814 describe un método para la fabricación de óxidos basados en Ce con una mejor estabilidad a alta temperatura. Si bien la razón de la estabilidad térmica no se conoce con certeza, la patente especula que la estabilidad se debe, al menos en parte, a la presencia de tamaños medios de poro que se encuentran en el intervalo 'mesoescala' (el ejemplo muestra el tamaño promedio de poro alrededor de 9 nm). El método de '814 implica la absorción de una solución líquida de iones metálicos en los poros de un material celulósico estructurado, por ejemplo papel de filtro. El líquido se seca y el material se dispara para eliminar la celulosa. Así, el sólido se forma en los poros de la celulosa y los poros de la celulosa modelan el sólido. Este método, sin embargo, tiene varias desventajas. Se utilizan relaciones muy altas de óxido orgánico: metal (hasta $> 100: 1$), lo que, junto con el coste relativamente alto de materiales de celulosa adecuados, resulta en un procesamiento costoso. La absorción de

líquido en sólidos como el papel es también un proceso difícil de escalar. Por último, el simple secado de soluciones de iones metálicos para formar sólidos no es ideal para crear las distribuciones homogéneas de los diferentes elementos que se requieren para materiales más complejos.

5 **[0018]** Un método para la preparación de sílice con poros de todo el rango de tamaño de 10 nm se describe en J. Porous Materials 7, p435-441, 2000 (Ermakova et al.). Se impregnaron varias matrices de carbono con un gel de sílice y se secaron y luego se quemaron. Se obtuvieron tamaños de poro incrementados usando este método. Se obtuvieron estabildades térmicas mejoradas cuando se usó carbono filamentosos catalítico como fuente de carbono. Los poros de otras partículas de carbono más esféricas no se ensayaron en cuanto a la estabilidad térmica. Desafortunadamente, el método sol-gel usado no es deseable para formar muchos materiales de perovskita, particularmente a escala comercial. Además, la impregnación de sólidos es un método incómodo para escalar. Otro problema es que la relación de material de carbono a óxido es bastante alta (hasta 30). Esto aumenta el gasto de producción, disminuye las tasas de producción y exacerba los problemas con elementos de impurezas en el carbono.

10
15 **[0019]** Patente de Estados Unidos 4.624.773 describe un procedimiento para el craqueo catalítico de material de alimentación hidrocarbonado. Parte del proceso consiste en preparar materiales de aluminosilicato con poros preferiblemente de 100 a 600 nm para mejorar el flujo de gas en el catalizador. El método consiste en hacer un gel de alúmina y sílice, y mezclarse en partículas de carbono reticuladas que tienen una longitud de aproximadamente 50 a 3000 nm. Después de que se forma el sólido de alumino-silicato, las partículas de carbono se queman para formar poros en el intervalo de tamaño deseado. Este método requiere que los poros más pequeños en las estructuras de zeolita de alumino-silicato, que proporcionan áreas superficiales elevadas, no se vean afectados por el agotamiento.

20
25 **[0020]** La técnica de gel utilizada en este método para formar el alumino-silicato sólido no es adecuado para materiales más complejos que requieren mayor homogeneidad química, particularmente a escala comercial. Además, los poros creados para maximizar el flujo de gas son mayores que los requeridos para crear un área de superficie estable térmicamente. Por último, el carbono es un agente reductor fuerte y se utiliza ampliamente en el procesamiento de minerales para reducir los óxidos a metal. Si bien esto no puede ser un problema con los óxidos de aluminio y silicio, ya que estos óxidos son muy estables y difíciles de reducir, los óxidos de muchos otros metales, incluidos los metales comúnmente utilizados en los óxidos complejos, son más propensos a ser reducidos por el carbono. La reducibilidad de los diferentes elementos se representa comúnmente en los Diagramas de Ellingham. Los óxidos hacia la parte inferior del diagrama, como Al son difíciles de reducir, mientras que los de arriba son mucho más fáciles de reducir. Los metales tales como hierro, níquel, cobalto, manganeso, cromo y potasio son mucho más reducibles que Al. Los diagramas de Ellingham también muestran los efectos reductores del carbono, y particularmente del monóxido de carbono en la atmósfera de tratamiento térmico.

30
35 **[0021]** En el procesamiento de óxidos complejos, en particular el tratamiento térmico, la presencia de metales puede crear dificultades graves debido a la segregación y/o la incapacidad para formar fases de óxido requeridas con otros elementos. Por lo tanto, no está claro si las mezclas íntimas de partículas de carbono y óxidos u óxidos precursores a mesoescala permitirán el desarrollo adecuado de las fases requeridas. Además, la presencia de metales u otras formas reducidas de óxido puede aumentar considerablemente la sinterización, conduciendo a una pérdida severa de área superficial y a una mala estabilidad térmica.

40
45 **[0022]** Un ejemplo de los problemas asociados con la incorporación de material a base de carbono en precursores de óxido se describe en J. of Materials Science 35 (2000), p5639-5644, que describe un método para formar material de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ usando Celulosa quemada. Se encontró que si no se eliminaba el dióxido de carbono con suficiente rapidez, se formarían carbonatos en la masa y por lo tanto se necesitarían temperaturas de calcinación mucho más altas para obtener la pureza de fase. El documento GB 2 093 816 de Asia Oil Company Ltd y Mitsubishi Chemical Industries Ltd describe un método para producir un producto de óxido inorgánico refractario poroso. El documento GB 2 093 816 proporciona un producto de óxido inorgánico refractario poroso que tiene una distribución de poros que tiene un pico claro entre 10 nm y 100 nm de diámetro y una capacidad de poros (porosidad) de 0,11 cc/g o más entre 10 nm y 50 nm de radio que se obtiene mediante la formación de una mezcla de negro de humo y un óxido inorgánico refractario y/o un precursor de óxido inorgánico refractario, secar un producto, cocinarlo en un flujo de gas que contiene oxígeno mientras se quema dicho negro de carbono.

50
55 **[0023]** Es evidente que el documento GB 2 093 816 se limita a la producción de productos de óxidos inorgánicos refractarios. Los óxidos inorgánicos refractarios típicos utilizados en GB 2 093 816 incluyen óxidos inorgánicos tales como alúmina, sílice, titanía, zirconia, toria, boria, zeolita y arcilla. Los ejemplos reales dados en el documento GB 2 093 816 solo muestran la formación de óxidos inorgánicos refractarios que incorporan alúmina, sílice, titanía, sílice alúmina, boria, zeolita, caolina y sepiolita.

60
65 **[0024]** Los ejemplos dados en el documento GB 2 093 816 usaron materiales en partículas de partida sólidos para obtener los productos de óxido mixto, excepto para el Ejemplo 10, que utiliza tetracloruro de titanio como un precursor para una reacción de precipitación para formar óxido de titanio. El producto del ejemplo 10 era titanía, no un óxido mixto.

[0025] GB 2 093 816 utiliza negro de carbono que tiene un diámetro medio de 15-300nm. El documento GB 2 093 816 también indica que la temperatura de cocción final en la etapa de quemar el negro de carbón es de aproximadamente 500°C o superior, pero el límite superior no es crítico en la medida en que el producto de óxido inorgánico refractario poroso no pierda la actividad para el soporte o catalizador.

[0026] Las condiciones de procesamiento y los materiales de partida utilizados en el documento GB 2 093 816 requerirían temperaturas relativamente altas de procesamiento para obtener una matriz de óxido complejo que incluya una mezcla de metales. Tales condiciones de procesamiento no se revelan claramente en el documento GB 2 093 816, lo que confirma que no se formarán fases complejas de óxido metálico. En consecuencia, los presentes inventores creen que los denominados óxidos inorgánicos mezclados formados en el documento GB 2 093 816 estarían, de hecho, constituidos por una mezcla de granos separados o partículas de los materiales de alimentación, incorporando cada grano o partícula separada solamente uno de los materiales alimenticios. Por lo tanto, el documento GB 2 093 816 no produce fases complejas de óxido metálico que incluyen dos o más de los metales separados de los diferentes ingredientes precursores utilizados para formar las partículas.

[0027] EP 1106575A (Topsoe Haldor AS [DK] 13 de junio de 2001) describe el uso de carbono en forma de filamento con un diámetro de 5-200nm como porógeno en la producción de un óxido complejo inorgánico poroso de vidrio soluble (silicato de sodio) y sales de aluminio precipitando un hidrato de sílice-alúmina de la solución acuosa. Se lleva a cabo una etapa de calcinación subsiguiente a temperaturas suficientes para eliminar el porógeno de carbono y proporcionar un óxido complejo de sílice-alúmina porosa (véase el ejemplo 3).

[0028] En el documento D2 (Base de datos WPI, Sección Ch, Semana 200210, Thomson Scientific, Londres GB; Clase H04, AN 2002-069212 y JP 2001 212467 A (Sumitomo Metal Mining Co) 7 agosto de 2001) describe la formación de las zeolitas a partir de una precursora usando negro de humo como porógeno que se quemó con éxito para proporcionar el óxido compuesto poroso.

[0029] Examen de la técnica anterior pone de manifiesto la ausencia de un método probado y comercialmente viable para la producción de materiales de óxido metálico complejo con poros en el intervalo de tamaños de aproximadamente 7 nm a 250 nm.

[0030] También hay una gran necesidad de materiales de óxido de complejos con estabilidad térmica mejorada, y un método de fabricación de tales materiales.

Breve descripción de la invención

[0031] En un primer aspecto la presente invención proporciona un método de producción de óxidos complejos porosos, incluyendo el método la proporción de una mezcla de

- a) elementos precursores adecuados para producir el óxido complejo; o
- b) uno o más elementos precursores adecuados para producir partículas del óxido complejo y una o más partículas de óxido metálico; y
- c) un material formador de poros en partículas que contiene carbono seleccionado para proporcionar tamaños de poro en el intervalo de aproximadamente 7 nm a 250 nm,

En el que al menos uno de los elementos precursores está presente en forma de una solución y el tratamiento de la mezcla para

- i) formar el óxido complejo poroso en el que dos o más de los elementos precursores (a) anteriores o uno o más de los elementos precursores y uno o más de los metales en las partículas de óxido metálico de b) anteriores se incorporan en una Fase del óxido metálico complejo y el óxido metálico complejo tiene tamaños de grano en el intervalo de aproximadamente 1 nm a 150 nm; y
- ii) eliminar el material formador de poros en condiciones tales que la estructura porosa y la composición del óxido complejo se conserven sustancialmente.

[0032] A diferencia del método descrito en el documento GB 2 093 816 que conduce a la formación de fases de óxido de metal que refleja simplemente las fases de las partículas de óxido metálico usadas como partículas de alimentación en el proceso o que produce una fase de óxido de metal que contiene solo un metal refractario de un elemento precursor, el proceso de la presente invención produce una fase compleja de óxido metálico que incorpora dos o más metales (y en algunas realizaciones, más de dos metales) a partir de los precursores o de los precursores y partículas de óxido metálico utilizadas como materiales de alimentación en la fase de óxido metálico. Se entenderá que la fase de óxido metálico comprende una matriz del óxido metálico, comprendiendo la matriz una estructura de óxido que incorpora los dos o más metales. Convenientemente, los dos o más metales están distribuidos homogéneamente a lo largo de la fase de óxido metálico complejo.

- 5 **[0033]** De manera adecuada, se forma un óxido metálico complejo de fase única. Sin embargo, la presente invención abarca también la formación de una fase de un óxido metálico complejo y una o más fases de otros óxidos metálicos, o la formación de dos o más fases complejas de óxido metálico, con o sin otras fases de óxido metálico que se forman. Más convenientemente, cada fase de óxido metálico complejo que se forma es una fase pura de fase, es decir, que la fase incluye solamente la fase cristalina deseada y la ausencia de fases cristalinas no deseadas.
- 10 **[0034]** El óxido metálico complejo puede contener dos o más metales, tales como dos o más metales seleccionados de entre el grupo que consiste en metales de número atómico 3, 4, 11, 12, de 19-32, 37-51, 55 a 84 y 87 a 103. En una realización, los dos o más metales en el óxido metálico complejo pueden incluir al menos un metal no refractario, tal como al menos un metal seleccionado entre los metales de los números atómicos 3, 4, 11, 19-21, 23-32, 37-39, 41-51, 55-84 y 87-103. En esta realización, el óxido metálico, además de contener los metales no refractarios especificados anteriormente, también puede contener otros metales tales como Ti, Al, Zr y Mg.
- 15 **[0035]** Sorprendentemente, se ha encontrado que los óxidos complejos porosos formados de esta manera exhiben volumen de poros significativamente aumentado o área de superficie con estabilidad a alta temperatura mejorada, tales como estabilidad a alta temperatura mejorada en el intervalo de temperatura de aproximadamente 750°C a 1000°C. Los óxidos complejos presentan adicionalmente una composición sustancialmente homogénea dentro de cada fase. Los solicitantes han encontrado sorprendentemente que los óxidos complejos formados con tamaños de grano en el intervalo anterior, junto con tamaños de poro en el intervalo anterior, tienen áreas superficiales iniciales altas combinadas con una estabilidad térmica aumentada del área superficial.
- 20 **[0036]** Los solicitantes han encontrado que si el tamaño de grano del óxido complejo es mayor que 150 nm, entonces el material puede no tener suficiente área de superficie. Similarmente si los tamaños de poro son mayores de aproximadamente 250 nm, no se puede obtener una superficie suficiente después de un envejecimiento a alta temperatura. Si el tamaño de poro es inferior a aproximadamente 10 nm, se puede obtener un área superficial alta, sin embargo los poros y por lo tanto el área superficial puede no ser térmicamente estable a temperatura elevada.
- 25 **[0037]** A diferencia de GB 2 093 816, el método de la presente invención se puede utilizar para formar fases de óxido metálico complejo no refractario. Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que el método de la presente invención no tiene que estar restringido a producir óxidos refractarios que son difíciles de reducir. Por el contrario, todos los ejemplos del documento GB 2 093 816 producen fases de óxido de alúmina, sílice, titanía, sílice-alúmina, boria, zeolita, caolina o sepiolita. Todas estas fases de óxido metálico son extremadamente no reactivas y muy difíciles de reducirse con carbono.
- 30 **[0038]** En este aspecto de la presente invención, los óxidos complejos así formados pueden ser de cualquier tipo adecuado. La fase de óxido metálico complejo puede ser una perovskita. La estructura cristalina es la del mineral 'perovskita', fórmula química CaTiO_3 .
- 35 Hay numerosos compuestos diferentes con la estructura de cristal de perovskita, incluido superconductor SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, y muchos perovskitas basados en La que son útiles como catalizadores y como electrodos en pilas de combustible de óxido sólido. Perovskitas con sede en La se compone de LaMnO_3 , LaCoO_3 , LaFeO_3 y LaGaO_3 .
- 40 **[0039]** Diversas sustituciones de diferentes elementos en la red cristalina de óxido se pueden hacer para obtener propiedades físicas deseadas. Por ejemplo, con perovskitas, las sustituciones pueden estar en el sitio A (por ejemplo, Sr para La en LaMnO_3) y/o en el sitio B (por ejemplo, Ni por Mn en LaMnO_3). Se pueden hacer múltiples sustituciones elementales en uno o ambos sitios para adaptar aún más las propiedades físicas para aplicaciones específicas. Por ejemplo, una composición de perovskita $(\text{Ln}_{0,2}\text{La}_{0,4}\text{Nd}_{0,2}\text{Ca}_{0,2})(\text{Mn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_3$, donde Ln es aproximadamente $\text{La}_{0,598}\text{Nd}_{0,184}\text{Pr}_{0,81}\text{Ce}_{0,131}\text{Ca}_{0,002}\text{Sr}_{0,004}$, se describe en la patente US 5.932.146 como útil para los electrodos de pilas de combustible de óxido sólido.
- 45 **[0040]** Existen numerosos otros ejemplos de óxidos complejos que se están desarrollando para una amplia gama de aplicaciones y la presente invención es igualmente aplicable a los mismos.
- 50 **[0041]** Los elementos precursores útiles en la mezcla de la presente invención pueden ser de cualquier tipo adecuado, dependiendo del complejo de óxido de ser formado. Puede utilizarse cualquier fuente adecuada de metales y cationes metálicos. Pueden utilizarse mezclas de metales y compuestos metálicos que incluyen uno o más de óxidos, acetatos, carbonatos, nitratos y similares.
- 55 **[0042]** La mezcla de elementos precursores, o óxido complejo, y material formador de poros puede ser de cualquier tipo adecuado. La mezcla puede ser una solución, o una mezcla o dispersión de una solución y una fase sólida.
- 60 **[0043]** En una realización adicional, las partículas de óxido complejo se pueden formar a partir de elementos precursores adecuados y el material formador de poros se mezcla con las partículas de óxido complejas para formar una mezcla.
- 65

[0044] La mezcla se puede proporcionar alternativamente como una solución o dispersión. Por ejemplo, puede formarse primero una mezcla en fase sólida y luego dispersarse o disolverse en un disolvente adecuado.

[0045] En una realización adicional, la mezcla de elemento precursor puede primero formarse en solución y el material de formación de poros se añade posteriormente a la solución. Alternativamente, los elementos precursores y al menos una porción de material formador de poros pueden mezclarse para formar una mezcla en fase sólida y la mezcla se disuelve en un disolvente adecuado.

[0046] Más adecuadamente, los elementos precursores forman parte de una solución que se mezcla con el material de formación de poros y las partículas de óxido metálico (si se utilizan).

[0047] Donde se forma una dispersión o solución, puede ser utilizado cualquier disolvente adecuado. Aunque pueden usarse disolventes inorgánicos y orgánicos, tales como ácidos (por ejemplo, ácido clorhídrico o nítrico), amoníaco, alcoholes, éteres y cetonas, el agua es el disolvente preferido.

[0048] La mezcla puede incluir preferiblemente un agente tensioactivo. El tensioactivo puede ser de cualquier tipo adecuado. Se ha encontrado que un tensioactivo del tipo descrito en número de publicación de solicitud de patente internacional WO 02/42201, a los solicitantes, cuya descripción completa se incorpora aquí como referencia.

[0049] Algunos ejemplos incluyen Brij C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂OH, C₁₆EO₂ designada, (Aldrich); Brij 30, C₁₂EO₄, (Aldrich); Brij 56, C₁₆EO₁₀, (Aldrich); Brij 58, C₁₆EO₂₀, (Aldrich); Brij 76, C₁₈EO₁₀, (Aldrich); Brij 78, C₁₆EO₂₀, (Aldrich); Brij 97, C₁₈H₃₆EO₁₀, (Aldrich); Brij 35, C-12EO₂₃, (Aldrich); Triton X-100, CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂C₆H₄(OCH₂CH₂)_xOH, x = 10 (av), (Aldrich); Triton X-114, CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂C₆H₄(OCH₂CH₂)₅OH (Aldrich); Tween 20, poli(óxido de etileno) (20) sorbitán monocairato (Aldrich); Tween 40, poli(óxido de etileno) (20) monopalmitato de sorbitán (Aldrich); Tween 60, monoestearato de poli(óxido de etileno) (20) sorbitano (Aldrich); Tween, monooleato de poli(óxido de etileno) (20) sorbitán (Aldrich); y Span 40, monopalmitato de sorbitán (Aldrich), terital CH₃CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)(OCH₂CH₂)₆OH (Fulka); Tergital CH₃CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)(OCH₂CH₂)₁₀OH (Fulka); Copolímeros de bloques que tienen una secuencia de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (EO-PO-EO) centrada en un núcleo (hidrófobo) de poli(propiloenglicol) terminado por dos grupos hidroxilo primarios; Pluronic L121 (M_{av} = 4400), EO₅PO₇₀EO₅ (BASF); Pluronic L64 (M_{av} = 2900), EP₁₃PO₃₀EO₁₃(BASF); P65 Pluronic (M_{av} = 3400), EP₂₀PO₃₀EO₂₀ (BASF); P85 Pluronic (M_{av} = 4600), EO₂₆PO₃₉EO₂₆(BASF); Pluronic P103 (M_{av} = 4950), EO₁₇PO₅₆EO₁₇(BASF); Pluronic P123 (M_{av} = 5800), EO₂₀PO₇₀EO₂₀, (Aldrich); F68 Pluronic (M_{av} = 8400), EO₈₀PO₃₀EO₈₀(BASF); F127 Pluronic (M_{av} = 12 600), EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆(BASF); F88 Pluronic (M_{av} = 11 400), EO₁₀₀PO₃₉EO₁₀₀(BASF); Pluronic C₂₅R₄ (M_{av} = 3600), PO₁₉EO₃₃PO₁₉(BASF); copolímeros de estrella de dos bloques que tienen cuatro cadenas EO_n-PO_m (o a la inversa, las cuatro cadenas PO_n-EO_m) unido a un núcleo de etiloendiamina, y terminados por grupos hidroxilo secundarios; Tetronic 908 (M_{av} = 25 000), (EO₁₁₃PO₂₂)₂ NCH₂CH₂N(PO₁₁₃EO₂₂)₂ (BASF); Tetronic (M_{av} = 4700) 901, (EO₃PO₁₈)₂ NCH₂CH₂N(PO₁₈EO₃)₂ (BASF); y Tetronic 90R4 (M_{av} = 7240), (PO₁₉EO₁₆)₂ NCH₂CH₂N(EO₁₆PO₁₉)₂ (BASF).

[0050] Los tensioactivos anteriores son los tensioactivos no iónicos. Otros tensioactivos que se pueden utilizar incluyen:

Tensioactivo aniónico:

[0051]

Etoxicarboxilatos de alcohol (R-(O-CH₂-CH₂)_x-O-CH₂-CH₂-OH) (NEODOX AEC)

Ácidos etoixicarboxílicos de alquilo (R-(O-CH₂-CH₂)_x-O-CH₂-CO₂H) (EMPICOL C)

Sulfato de dodecilo de sodio CH₃(CH₂)₁₁OSO₃NA

[0052] Parece que hay varios fabricantes. Sigma es un ejemplo.

Tensioactivos catiónicos:

[0053]

Cetiltrimetilamonio cloruro de CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃C1 Aldrich

Bromuro de cetiltrimetilamonio CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃BT Aldrich

Cloruro de cetilpiridinio C₂₁H₃₈NC1 Sigma.

[0054] Esta lista no debe considerarse exhaustiva.

[0055] Las partículas formadoras de poros pueden ser de cualquier tipo adecuado. Las partículas deben ser de un

tamaño adecuado para generar tamaños de poro en el "intervalo intermedio" (por ejemplo, poros de diámetro de aproximadamente 7 nm a aproximadamente 250 nm, preferiblemente aproximadamente 10 nm a aproximadamente 150 nm). Pueden usarse partículas que forman poros en el intervalo de aproximadamente 7 nm a 300 nm, preferiblemente aproximadamente 10 nm a 150 nm, más preferiblemente aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 nm. Se prefieren partículas de carbono, preferiblemente partículas de negro de humo.

[0056] Las partículas que contienen carbono se utilizan como formadores de poros en el método de la presente invención se cree que facilitar la formación de poros del intervalo de tamaño deseado, proporcionando regiones donde se impedían que los precursores/precusores y partículas de óxido metálico residan mientras que el complejo Se forman fase o fases de óxido metálico, seguido por la eliminación posterior de las partículas que forman los poros. De este modo, se requieren partículas formadoras de poros de nanoescala. Esto debe distinguirse de otros métodos que utilizan sustratos porosos que contienen carbono (tales como papel de filtro o carbón activado) para adsorber mezclas de precursores de fase líquida seguido por eliminación del sustrato. El tamaño de los sustratos usados en esos métodos son típicamente muchos órdenes de magnitud mayores que el tamaño de las partículas que forman poros usados en la presente invención. Tales métodos de la técnica anterior son muy difíciles de escalar más allá de la escala de laboratorio.

[0057] En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el negro de carbono se utiliza como partículas formadoras de poros.

[0058] Las partículas formadoras de poros se eliminan preferentemente por tratamiento térmico.

[0059] Los componentes requeridos para formar el óxido complejo deben dispersarse homogéneamente para formar la mezcla de elementos precursores. Los elementos se pueden mezclar por cualquier método adecuado conocido en la técnica anterior. Las partículas formadoras de poro también deberían dispersarse en la mezcla, utilizando procedimientos conocidos en la técnica anterior incluyendo dispositivos de corte a alta velocidad, equipos de ultrasonidos, laminadores, molinos de bolas, molinos de arena y similares. Los solicitantes han encontrado que una mejor dispersión de partículas que forman poros que contienen carbono en esta etapa da como resultado más partículas formadoras de poros que contienen carbono que se mezclan íntimamente con el precursor y por lo tanto más poros presentes en el intervalo de tamaño deseado. En una realización preferida adicional, el aire se separa de las partículas que forman poro que contienen carbono por vacío, antes de mezclarse con el líquido. El líquido se mezcla entonces con el carbono usando métodos de dispersión. Esto conduce a incluso mejores dispersiones de partículas de carbono en la solución, mezcla íntima de partículas de carbón aún más en el precursor y más poros en el intervalo de tamaños preferido.

[0060] Las partículas formadoras de poros pueden estar, en su totalidad o en parte, incluidas en la mezcla antes de la dispersión.

[0061] El tratamiento de la mezcla para formar el óxido complejo puede ser de cualquier tipo adecuado que proporcionará un óxido complejo que tiene una composición sustancialmente homogénea.

[0062] La formación de óxido complejo poroso puede en consecuencia, en una realización, incluir dos pasos básicos:

1. Producción de partículas que se componen de una mezcla de un óxido complejo o elementos precursores de óxido complejo y partículas de carbono.

2. El tratamiento térmico de las partículas de la etapa (1) para formar la fase de óxido deseada a partir del precursor si se utiliza un precursor, y para eliminar sustancialmente (por ejemplo quemar) las partículas de carbono para crear poros.

Las etapas (1) y (2) pueden tener lugar secuencialmente o simultáneamente.

[0063] En el paso 1, los elementos en el precursor de óxido deben ser dispersados homogéneamente. Si no se dispersan homogéneamente, temperaturas muy altas pueden ser necesarias para dispersar uniformemente los elementos y formar la fase correcta, y tales temperaturas pueden disminuir las cantidades y tamaños de poros, o eliminar poros por completo. Si los elementos son sustancialmente no homogéneos, fases y/o grados de pureza de fase, y los granos en el intervalo de tamaño correcto requerido, no serán alcanzables.

[0064] Al menos algunas de las partículas de carbono deberían ser preferiblemente mezcladas íntimamente con el óxido o precursor de óxido. Si ninguna partícula de carbono se mezcla íntimamente con el óxido o precursor de óxido, y en lugar de las partículas de carbono están presentes meramente como grandes aglomerados sin óxido o precursor de óxido dentro de los aglomerados, a continuación, poros del tamaño correcto no pueden formarse. El tamaño de las partículas de carbono, y el volumen de estas partículas, se pueden elegir para adaptarse al tamaño de poro deseado y volumen de poro.

5 [0065] Cualquier método adecuado para la producción de óxidos o precursores de óxidos con una distribución sustancialmente homogénea de elementos pueden utilizarse en el método de la presente invención, a condición de que las partículas de carbono del tamaño adecuado se puedan añadir con el método, por lo que al menos algunas de las partículas de carbono se mezclan íntimamente con el precursor, y que el método puede producir el óxido con el tamaño de grano correcto.

10 [0066] Por consiguiente, en una realización preferida de la presente invención, el método incluye además las etapas preliminares de proporcionar una solución de elementos de precursor de óxido complejo, incluyendo cationes metálicos, una fuente de partículas de carbono y un agente tensioactivo no iónico, catiónico o aniónico, mezclando las partículas de solución, y de carbono de tal manera que se formen micelas de tensioactivo y la mezcla forme una dispersión sustancialmente homogénea y calentando la mezcla para formar el óxido metálico complejo en condiciones en las que se eliminan sustancialmente las partículas de carbono.

15 [0067] En una realización preferida adicional, un precursor de óxido se puede preparar de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos número 6.752.979 de los solicitantes, toda la descripción de la cual se incorpora aquí por referencia. Este método consta de los siguientes pasos:

20 a) preparar una solución que contiene uno o más cationes de metal;

b) mezclar la solución del paso (a) con surfactante bajo condiciones tales que las micelas de tensioactivo se forman dentro de la solución para formar de este modo un líquido micelar; y

25 c) calentar el líquido micelar de la etapa b) anterior para formar óxido de metal, la etapa de calentamiento se realiza a una temperatura y durante un período de tiempo para eliminar el tensioactivo y formar así partículas de óxido de metal que tiene una estructura de poros desordenada.

30 [0068] En una realización preferida de la presente invención, se añaden partículas de carbón negro, ya sea a la solución de a), o la mezcla de b), y el tratamiento térmico también elimina sustancialmente (se quema) las partículas de carbono. Preferiblemente, las partículas de carbono se añaden a la solución de la etapa a), antes de la mezcla.

35 [0069] En una realización preferida adicional, las partículas de carbono se mezclan íntimamente con la solución de cationes en la etapa a), o con la mezcla de la etapa b), o ambos, por métodos como se discutió anteriormente. Preferiblemente, las partículas de carbón negro se dispersan dentro de la solución inicial y/o la mezcla de solución de agente tensioactivo por cizallamiento ya sea de alta velocidad, sonicación, vacuación de las partículas antes de la adición de líquido, o una combinación de estos.

40 [0070] En una realización preferida adicional, la mezcla de partículas de óxido y de carbono complejas se pueden proporcionar mediante la mezcla de las partículas de carbono con partículas de óxido complejas, las partículas de óxido complejas tienen un intervalo de tamaño similar a o más pequeño que el tamaño de grano objetivo.

45 [0071] Alternativamente, o además, el óxido complejo se puede formar utilizando los métodos conocidos en la técnica. El óxido complejo puede ser producido utilizando un método de polímero complejo, un método de co-precipitación o método de sol-gel, método de evaporación térmica, método hidrotérmico o cualquier otro procedimiento adecuado o combinación de los mismos. Ejemplos de tales métodos se dan en la patente de EE.UU. 6.139.816 (Liu et al), la patente de EE.UU. 5.879.715 (Higgins et al), la patente de EE.UU. 5.770.172 (Linehan et al), la patente de EE.UU. 5.698.483 (Ong et al), no la patente de EE.UU. 6328947 (Monden et al), la patente de EE.UU. 5.778.950 (Imamura et al) y la solicitud de patente de Estados Unidos número de publicación 2005/0008777 (McCleskey et al). La descripción completa de las patentes y solicitudes de patente referenciadas anteriormente se incorporan aquí como referencia cruzada. El método del primer aspecto de la presente invención es especialmente adecuada para uso en métodos para la fabricación de óxidos metálicos en los que una solución que contiene uno o más precursores se mezcla con un tensioactivo o un polímero y se trata posteriormente, típicamente por calentamiento, para formar el óxido metálico complejo.

55 [0072] La etapa de tratamiento térmico en el método de la presente invención puede llevarse a cabo utilizando cualquier equipo adecuado conocido en la técnica, por ejemplo: tubo, cinturón o horno de mufla, hornos de lecho fluido, hornos de soleras múltiples, calcinadores rotativos, sustratos calentados, sprays térmicos, calcinadores de pulverización, etc.

60 [0073] Si el óxido o precursor de óxido consta de partículas individuales que no están conectadas, a continuación, el tratamiento térmico debe ser tal que algunas conexiones se forman entre las partículas antes de la quemadura de carbono. Si esta red no se forma antes de la quemadura de carbono, los poros se colapsarán.

65 [0074] El tratamiento térmico a continuación, elimina ("Burn out") el carbono al crear los poros, y transforma el precursor de óxido a la estructura cristalina de óxido deseado.

[0075] El paso de calentamiento da lugar a la formación del óxido metálico y la estructura de poros de las partículas.

A diferencia de los procesos de la técnica anterior para la producción de óxidos metálicos complejos, el método de la presente invención adecuadamente sólo requiere una relativamente baja temperatura aplicada. De hecho, las temperaturas de menos de aproximadamente 350°C aplicada se han encontrado para ser adecuado en el trabajo experimental realizado hasta la fecha. Preferiblemente, la temperatura máxima aplicada alcanzada en la etapa (c) no excede de aproximadamente 750°C, más preferiblemente de aproximadamente 650°C, más preferiblemente de aproximadamente 300°C-350°C.

[0076] La etapa de calentamiento puede implicar un calentamiento rápido a la temperatura máxima deseada, o puede implicar un régimen de tratamiento de calor mucho más estrechamente controlado.

[0077] Por consiguiente, en una realización preferida adicional de la presente invención, la etapa de tratamiento térmico incluye someter la dispersión a un perfil de tratamiento térmico durante un tiempo predeterminado a una temperatura máxima deseada.

[0078] Por ejemplo, la etapa de calentamiento se puede llevar a cabo bajo una atmósfera controlada. La etapa de calentamiento puede implicar el calentamiento a una temperatura de secado (generalmente por debajo de la temperatura de ebullición de la mezcla) para secar la mezcla, seguido por una rampa lenta hasta la temperatura máxima aplicada, o seguido de una serie de aumentos incrementales hasta temperaturas intermedias antes de última instancia de alcanzar la temperatura máxima aplicada. La duración de la etapa de calentamiento puede variar ampliamente, con un tiempo preferente en el paso (c) siendo de 15 minutos a 24 horas, más preferiblemente 15 minutos a 2 horas, incluso más preferiblemente de 15 minutos a 1 hora.

[0079] El perfil de tratamiento térmico puede variar desde aproximadamente 100°C a 750°C, preferiblemente aproximadamente 100°C a 650°C, más preferiblemente 100°C a 300°C. Se apreciará que el perfil de tratamiento térmico seleccionado dependerá de la composición particular del óxido complejo que está siendo tratado.

[0080] La etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones de oxígeno aumento. Esto puede conseguirse proporcionando un flujo de aire adecuado en el entorno de calentamiento.

[0081] En una realización preferida, el tratamiento térmico debe fomentar la penetración de oxígeno en las partículas durante la fase de agotamiento de carbono. El equipo preferido incluye hornos de lecho fluido y similares. Un tamaño de partícula más pequeña de óxido o de precursor de óxido/carbono también fomenta la penetración de oxígeno. Los solicitantes han encontrado que la mejor penetración de oxígeno conduce a estabilidades térmicas mejores. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, los solicitantes creen que una mejor penetración de oxígeno conduce a una eliminación más completa de carbono a una temperatura inferior, y por lo tanto mantiene una atmósfera más oxidante. Menos oxígeno conduce a la retención de carbono a temperatura más alta, y el atrapamiento de gases reductores tales como monóxido de carbono, dando lugar a un ambiente muy reductor. Esto puede conducir a alguna formación de metal y la retención de este metal a temperaturas bastante altas, que puede causar la sinterización y la pérdida de área superficial. La penetración de oxígeno puede fomentarse haciendo que los óxidos se muevan con relación a una atmósfera que contiene oxígeno para reducir de este modo el espesor de la capa límite alrededor de los óxidos y de este modo aumentar la tasa de difusión de oxígeno en el óxido. El procesamiento de los óxidos en un horno de lecho fluidizado o en un horno que tiene una atmósfera que contiene oxígeno que fluye a su través es adecuado.

[0082] Además, se prefiere un tratamiento térmico que permite quemar carbono a temperaturas más bajas, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 100°C a 750°C, preferiblemente aproximadamente 100°C a 650°C, más preferiblemente de aproximadamente 100°C a 300°C. Quemarse a temperaturas suficientemente altas pueden causar una quemadura exotérmica incontrolada fuera del carbono, lo que disminuye gravemente la superficie. También los solicitantes creen que la retención de carbono a altas temperaturas disminuye estabilidad a alta temperatura por los mecanismos discutidos previamente.

[0083] Control cercano del paso de quemar debe mantenerse con el fin de evitar excursiones fuera del perfil de temperatura deseada de la etapa de agotamiento. Por ejemplo, se podría utilizar una estrecha vigilancia de la temperatura durante la quema. Si se observa un aumento no deseado de la temperatura (que indica la producción de energía en exceso debido a un aumento en la velocidad de combustión exotérmica de carbono), la atmósfera suministrada al horno puede ser controlada mediante la reducción de la presión parcial de oxígeno. Una forma de lograr este resultado es inyectar nitrógeno adicional u otro gas inerte o no reactivo. Esto no sólo reduce la presión parcial de oxígeno, sino que también actúa para enfriar el horno. Al desear también mantener una atmósfera oxidante durante la quema fuera del carbono que contiene formadores de poros, este método de control de la temperatura se debe utilizar solamente cuando se requiere una respuesta rápida a una excursión de temperatura inminente, o donde es evidente que una excursión ha ocurrido y es necesario reducir rápidamente o detener la oxidación del carbono (por ejemplo, por razones de seguridad). Alternativamente, se puede proporcionar refrigeración adicional. En lugar de seguir de cerca la temperatura durante la quema, también puede ser posible obtener resultados satisfactorios mediante el mantenimiento de la temperatura durante la quema debajo de una temperatura máxima especificada. Estando formada la temperatura máxima especificada puede variar ampliamente de acuerdo con el óxido metálico complejo particular. Como una alternativa adicional, el método de la presente

invención puede ser operado bajo condiciones de funcionamiento especificadas (tales como la tasa de flujo de oxígeno y enfriamiento del horno) y un protocolo de control de calidad mantenido que rechaza cualquier producto inaceptable. La presencia de producto inaceptable puede ser determinado por pruebas del producto o por una técnica de monitorización que monitoriza uno o más parámetros de funcionamiento y rechaza cualquier producto formado si uno o más parámetros se mueve fuera de un rango especificado de valores. Por ejemplo, un termopar simple puede ser usado para monitorear la temperatura máxima alcanzada durante el método y si la temperatura máxima excede un máximo especificado, el producto puede ser rechazado, o si una inspección visual muestra que la mezcla o producto es rojo caliente durante el procesamiento, el producto puede ser rechazado.

5
10 **[0084]** En un segundo aspecto de la presente invención (no reivindicada), se proporciona un material de óxido complejo poroso, en el que el material de óxido complejo exhibe estabilidad a alta temperatura y que incluye una composición de óxido representado por la fórmula general:



15
donde

A es una mezcla de elementos lantánidos;

B es un radical divalente o catión de monovalente;

20 M es un elemento o mezcla de elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos de un número atómico de 22 a 32, 40 a 51, y 73 a 83; y

x es un número en el intervalo de 0,1 x 0,5.

25 **[0085]** Preferiblemente, el material de óxido complejo es hecho por el método del primer aspecto de la presente invención.

30 **[0086]** El material de óxido complejo puede ser de la fase correcta (por ejemplo, una fase o de múltiples fases) con una superficie inicial mayor que aproximadamente 15 m²/g, preferiblemente mayor que aproximadamente 20 m²/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 30 m²/g, y un área de superficie después del envejecimiento durante 2 horas a 1000°C en aire mayor de aproximadamente 5 m²/g, preferiblemente mayor que aproximadamente 10 m²/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 15 m²/g.

35 **[0087]** El material de óxido complejo puede presentar una composición sustancialmente homogénea. El material de óxido complejo puede incluir un material de perovskita.

40 **[0088]** El material de óxido complejo en general puede presentar un tamaño medio de grano de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 150 nm, preferiblemente de aproximadamente 2 a 100 nm y tiene poros que varían en tamaño de aproximadamente 7 nm a aproximadamente 250 nm, más preferiblemente de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 150 nm. Sin embargo, el tamaño medio de grano y de poro de los materiales de óxido complejo pueden variar, dependiendo del óxido complejo específico seleccionado.

45 **[0089]** Por ejemplo, para un material de óxido complejo del tipo CeZrO₂, tamaño medio de grano puede caer preferiblemente en el extremo inferior de la gama, por ejemplo, en aproximadamente 2 a 50 nm, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 10 nm, con poros del rango de aproximadamente 7 nm a 50 nm, más preferiblemente de aproximadamente 7 nm a 30 nm.

50 **[0090]** Un material de óxido complejo de tipo de lantano manganato puede presentar un tamaño medio de grano de aproximadamente 2 nm a 100 nm, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 30 nm, con poros en el intervalo de aproximadamente 15 nm a 200 nm, más preferiblemente aproximadamente 15 nm a 150 nm.

55 **[0091]** Más preferiblemente, el material de óxido complejo puede exhibir un intervalo de tamaño de poro sustancialmente disperso.

[0092] En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método de producción de óxido de metal no refractario poroso, el método que incluye proporcionar una mezcla de

a) uno o más precursores de elementos adecuados para producir el óxido de metal no refractario, partículas de óxido no refractario, partículas de óxido que son precursores de los óxidos no refractarios, o mezclas de dos o más de los mismos; y

60 b) un material particulado de formación de poros que contiene carbono seleccionado para proporcionar tamaños de poro en el intervalo de aproximadamente 7 nm a 250 nm, y

c) un tensioactivo o un polímero, y tratar la mezcla para

65 i) formar el óxido de metal no refractario poroso y el óxido de metal no refractario tiene tamaños de grano en el intervalo de aproximadamente 1 nm a 150 nm; y

ii) eliminar el material de formación de poros en condiciones tales que la estructura porosa y la composición

del óxido metálico no refractario se conserva sustancialmente.

[0093] Adecuadamente, en la etapa (i) anterior, uno o más de los elementos precursores de (a) anterior se incorporan en una fase de óxido metálico no refractario.

[0094] El uno o más elementos precursores puede incluir uno o más compuestos de metal que incluyen uno o más metales seleccionados de los metales de número atómico 3, 4, 11, 19-21, 23-32, 37-39, 41-51, 55-84 y 87-103. El uno o más compuestos de metales pueden ser óxidos, acetatos, carbonatos, nitratos y similares.

[0095] A diferencia del primer aspecto de la presente invención, el método del tercer aspecto de la presente invención abarca la formación de óxidos metálicos porosos de tamaño de grano especificado y tamaño de poro que tiene un solo metal en la fase de óxido (es decir, no un óxido complejo). Sin embargo, el tercer aspecto de la presente invención se limita a la formación de óxidos de metales no refractarios. Es un resultado muy sorprendente que tales óxidos metálicos no refractarios se pueden formar de esta manera debido a que se creía que la presencia del poro que contiene carbono que forma partículas probablemente causaría la reducción del óxido metálico no refractario durante la etapa de retirar las partículas que forman poros que, por supuesto, destruirían o sustancialmente comprometerían la fase de óxido metálico. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que el método del tercer aspecto de la presente invención puede, de hecho, formar dichos óxidos de metales no refractarios.

[0096] En una realización, el método del tercer aspecto de la presente invención proporciona el elemento precursor como una solución o dispersión. Por ejemplo, una mezcla en fase sólida primero se puede formar y luego dispersar o disolver en un disolvente adecuado.

[0097] En una realización, los elementos precursores y el material de formación de poros se pueden mezclar para formar una mezcla en fase sólida y el óxido se formaría posteriormente mediante un tratamiento térmico adecuado, como se discute a continuación.

[0098] En una realización adicional, las partículas de óxido pueden estar formadas a partir de elementos precursores adecuados y el material formador de poros se mezcla con las partículas de óxido para formar una mezcla.

[0099] La mezcla se puede proporcionar alternativamente como una solución o dispersión. Por ejemplo, una mezcla en fase sólida primero se puede formar y luego dispersar o disolverse en un disolvente adecuado.

[0100] En una realización adicional, el elemento precursor puede primero formarse en solución y el material de formación de poros se añade posteriormente a la solución. Alternativamente, los elementos precursores y al menos una porción de material de formación de poros se puede mezclar para formar una mezcla en fase sólida y la mezcla se disuelve en un disolvente adecuado.

[0101] Donde se forma una dispersión o solución, puede ser utilizado cualquier disolvente adecuado. Aunque se pueden utilizar disolventes inorgánicos y orgánicos, tales como ácidos (por ejemplo, clorhídrico o ácido nítrico), amoníaco, alcoholes, éteres y cetonas, el agua es el disolvente preferido.

[0102] El método del tercer aspecto de la presente invención es especialmente adecuado para uso en métodos para la fabricación de óxidos metálicos en el que una solución que contiene uno o más precursores se mezcla con un tensioactivo o un polímero y se trata posteriormente, típicamente por calentamiento, para formar el óxido metálico.

[0103] Otras características de formas de realización del tercer aspecto de la presente invención son como se describen con referencia a diversas realizaciones de la presente invención y, por conveniencia y brevedad, no necesitan describirse de nuevo.

[0104] El método del tercer aspecto de la presente invención se ha utilizado para hacer óxido de cobre que presenta una gran superficie específica. Otros óxidos, tanto óxidos complejos como óxidos que contienen una sola especie de metal, también se han hecho por el método del segundo aspecto de la invención.

[0105] Los métodos de los aspectos primero y tercero de la presente invención son particularmente adecuadas para hacer polvos de óxido de metal.

Descripción de los dibujos

[0106]

La Figura 1 muestra las distribuciones de tamaño de poro de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2, después del tratamiento de calor a 650°C;

La Figura 2 muestra áreas de superficie obtenidas después de tratamiento térmico a 650°C y 800°C, como una

función de contenido de La_2O_3 para los ejemplos 18-22;

La Figura 3 muestra volúmenes de poro obtenidos después de tratamiento térmico a 650°C como una función de contenido de La_2O_3 para los ejemplos 18-22

5 Las Figuras 4a y 4b muestran diagramas de XRD de calor $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{La}_{0.1}\text{O}_x$ tratado a 450°C a) preparados sin carbono (ejemplo 28) y b) con el carbono (Ejemplo 29)

10 Las Figuras 5a y 5b muestran diagramas de XRD de calor $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{La}_{0.1}\text{O}_x$ tratado a 800°C a) preparado sin carbono (Ejemplo 28) y b) con el carbono (Ejemplo 29)

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (comparativo)

15 **[0107]** $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Pd}_{0.06}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ se preparó de acuerdo con el siguiente método. Se preparó una solución disolviendo 149 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 18,2 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 6,86g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 2,04 g NiO y 138,3g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en solución de agua que contiene 233 g/l Mn, en una solución compuesta de 135 g de agua y 12 g de HNO_3 (70%). 119 g de esta solución se mezcló con 72 g de Brij 30 tensioactivo. La mezcla se calentó lentamente a 300°C . El producto secado era entonces 0,5 h tratadas térmicamente a 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 600°C y 650°C en un horno de tubo con flujo de aire.

25 **[0108]** XRD mostró que el material era perovskita monofásica. La superficie obtenida después de este tratamiento a calor era $17,8\text{m}^2/\text{g}$. Fig. La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de poro. TEM mostró que el tamaño medio de grano era ~ 50 nm. Después del tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C , el área superficial era de $6,9\text{m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 2

30 **[0109]** $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Pd}_{0.06}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ se preparó de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que 16,15g de negro de carbono (Cabot Monarch 1300, el tamaño promedio de partícula primaria 13 nm, absorción de aceite DBP 100cc/g, área superficial de nitrógeno $560\text{m}^2/\text{g}$) se mezcló en la solución con un agitador magnético, antes de la mezcla con un tensioactivo. Esta solución/mezcla de negro de carbono se dispersó por un esquilador de alta velocidad, después se mezcló con tensioactivo, luego se dispersó de nuevo. El tratamiento térmico aplicado era idéntico al del ejemplo 1.

35 **[0110]** XRD mostró que el material era perovskita monofásica. La superficie obtenida después del tratamiento térmico era $24,7\text{m}^2/\text{g}$. La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de poro. TEM mostró que el tamaño medio de grano era ~ 50 nm. Después del tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C , el área superficial era de $10,04\text{m}^2/\text{g}$.

40 **[0111]** Se observará que la incorporación del negro de carbono ha proporcionado poros significativamente más grandes, y el material es más estable a alta temperatura.

Ejemplo 3

45 **[0112]** $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Pd}_{0.06}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ se preparó de la misma manera que el Ejemplo 2, excepto que el tratamiento térmico consistió en colocar el material calentado a 300°C directamente a 1000°C . Después del tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C , el área superficial era de $1,9\text{m}^2/\text{g}$.

50 **[0113]** Este ejemplo muestra que la incorporación de negro de carbono en el precursor de perovskita en sí mismo no es suficiente para proporcionar estabilidad a alta temperatura. Las condiciones de tratamiento térmico utilizadas en este ejemplo causaron la destrucción de la superficie del material. Se postula que el gran cambio de paso de la temperatura usada en este ejemplo provocó un agotamiento incontrolado de carbono del óxido, lo que llevó a regiones localizadas de muy alta temperatura. Se postula que esto causaría sinterización y reducción del óxido de metal. En otras palabras, la composición y estructura de poro del óxido metálico no se mantuvo durante quema de carbono.

Ejemplo 4

60 **[0114]** $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.04}\text{Pd}_{0.06}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que ningún flujo de aire estaba presente en el horno de tubo. El resto del procedimiento era el mismo.

65 **[0115]** XRD mostró que el material era fase perovskita. El medio máximo de ancho total (FWHM) de los picos era similar a FWHM de los picos en los ejemplos 1 y 2, lo que indica que los tamaños de grano fueron similares (es decir, alrededor de 50 nm). La superficie obtenida después de este tratamiento térmico era $22,1\text{m}^2/\text{g}$. Después del tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C , el área superficial era de $9,1\text{m}^2/\text{g}$.

[0116] La comparación de este resultado con el del Ejemplo 2(10,2 m²/g) muestra el efecto beneficioso de aumento de oxígeno durante el tratamiento térmico. Los presentes inventores creen que menos oxígeno proporciona reducción de las condiciones en el horno, que pueden conducir a la formación de metal en el material. Esto puede causar la sinterización y una reducción en el área de superficie y poros.

Ejemplos 5-8

[0117] La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,04}Pd_{0,06}Mn_{0,9}O₃ se preparó de forma análoga al Ejemplo 2, con cantidades variables de negro de carbono (Raven 850).

[0118] XRD mostró que los materiales eran fase perovskita, y FWHM pico fueron similares a los ejemplos 1 y 2.

[0119] Las áreas superficiales, volúmenes de poros y distribuciones de tamaño de poro se muestran en la Tabla 1 y eran claramente dependientes de la cantidad de negro de carbón utilizado.

Tabla 1

Ejemplo	Cantidad de negro de carbono (g)	Superficie a 650°C (m ² /g)	Volumen de poro de diámetro 2-200nm. (cc.g)	Volumen de poro de diámetro de 10-200nm. (cc.g)	Column de poro de diámetro de 50-200 nm. (Cc.g)
5	8	37	0,22	0,2	0,1
6	16	44	0,33	0,31	0,18
7	32	44	0,34	0,32	0,22
8	48	51	0,41	0,39	0,25

Ejemplos 9-11 La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,04}Pd_{0,06}Mn_{0,9}O₃ ejemplos con diferentes negros de humo

[0120] Los ejemplos que muestran el efecto de usar diferentes tipos de formadores de poros de negro de carbono en las áreas superficiales y estructuras de poros obtenidos para el complejo de óxido de La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,04}Pd_{0,06}Mn_{0,9}O₃.

[0121] Se formaron óxidos usando el método descrito en el Ejemplo 2, excepto que los diferentes tipos de negro de humo se utilizaron.

[0122] XRD mostró que todos los compuestos eran de estructura de perovskita, y FWHM pico fueron similares a los ejemplos 1 y 2 indicando que los tamaños de grano fueron de alrededor de 50 nm. Resultados para áreas superficiales y estructuras de poros obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Negro de carbón			Área de superficie m ² /g		Volúmenes de poro cc/g		
	Tipo	Tamaño de partícula (nm)	Absorción de aceite (cc/g)	650°C	1000°C	3-200nm	>10nm	>50 nm
9	Monarch 280	45	137	25	11,3	0,17	0,16	0,10
10	Monarch 1300	13	100	23	9,8	0,22	0,21	0,14
11	Mogul L	24	62	32	12,0	0,25	0,23	0,16

Ejemplos 12 (comparativo) y 13

[0123] En los ejemplos 12 y 13, La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,04}Pd_{0,06}Mn_{0,9}O₃ se preparó de la misma manera que los ejemplos 1 y 2

respectivamente (sin carbono y con carbono), excepto que el polietilenglicol (peso molecular 4000) fue utilizado en lugar de tensioactivo. XRD mostraron fase perovskita, y un ejemplo pico de impureza menor 12. Las áreas superficiales y volúmenes de poro se muestran en la tabla 3. La incorporación de carbono ha aumentado claramente el número de poros más grandes.

5

Tabla 3

Ejemplo	Superficie m ² /g	Volúmenes de poro cc/g		
		650°C	3-200nm	> 10 nm
12	17,5	0,12	0,105	0,04
13	31,7	0,22	0,2	0,15

10

15

Ejemplos 14 (comparativo) y 15

20

[0124] La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,04}Pd_{0,06}Mn_{0,9}O₃ se preparó a través de una técnica de co-precipitación, los ejemplos 14 y 15 se realizaron con y sin carbono (17,8 g Monarch 1300), respectivamente. Se preparó una solución de la misma manera que en el ejemplo 1. Otra solución se preparó disolviendo 55 g de oxalato de amonio en 960 g de agua. Estas soluciones se combinaron por adición lenta de cada solución en un recipiente de agitación para producir precipitados. Los precipitados se lavaron, se filtraron y se secaron a ~ 100°C, luego se trataron térmicamente de la misma manera que en el ejemplo 1.

25

[0125] XRD mostró la fase perovskita y algunos picos separados. Las áreas superficiales y volúmenes de poro se muestran en la tabla 4.

30

[0126] Es evidente que el efecto de carbono en la distribución de los poros es mucho menor que el observado en los ejemplos utilizando agente tensioactivo y polietilenglicol. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, los inventores creen que los volúmenes de líquido más grandes, a menudo requeridos para la co-precipitación, resultan en partículas de precipitado y partículas de carbono muy dispersas. Esto puede hacer que sea muy difícil de dispersar suficientemente las partículas de carbono entre los precipitados para producir los poros deseados.

35

Tabla 4

40

Ejemplo	Superficie m ² /g	Volúmenes de poro cc/g		
		650°C	3-200nm	> 10 nm
14	19	0,105	0,09	0,025
15	17	0,115	0,11	0,06

45

50

Ejemplos 16-21 Ejemplos Ce_{0,54}Zr_{0,37}La_{0,03}Pr_{0,06}O_x con diferentes tipos de negro de humo

[0127] Estos ejemplos muestran el efecto de usar diferentes tipos de formadores de poros de negro de carbono en las áreas superficiales y estructuras de poros obtenidos para el complejo de óxido de Ce_{0,54}Zr_{0,37}La_{0,03}Pr_{0,06}O_x.

55

[0128] Los óxidos de composición Ce_{0,54}Zr_{0,37}La_{0,03}Pr_{0,06}O_x se prepararon disolviendo las cantidades apropiadas de nitrato de cerio, carbonato de circonio, nitrato de lantano y nitrato de praseodimio en una solución de agua/ácido nítrico. 33 g de negro de carbono se dispersó en la solución utilizando un esquilador de alta velocidad, se añadió 70 g de tensioactivo Erunon LA4 y la mezcla se dispersó de nuevo. La mezcla se calentó lentamente a 300°C. El producto seco entonces se trató térmicamente durante 0,5 h a 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C y 650°C en un horno de tubo con flujo de aire.

60

[0129] XRD mostró que las muestras eran de una sola fase, y TEM mostró que el tamaño medio de grano del material preparado en estos ejemplos era de aproximadamente 5-10nm después de calentarse a 650°C. Otros ejemplos exhibieron FWHM pico de XRD similares, indicando tamaños de grano similares.

65

[0130] Las áreas superficiales y volúmenes de poro para las muestras con diferentes negros de carbono se muestran en la Tabla 5 a continuación, junto con los valores de tamaño de partícula y absorción de aceite para los negros de carbono. También se muestran las áreas de superficie obtenidas después de tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C.

5

Tabla 5

Ejemplo	Negro de carbón			Área de superficie m ² /g		Volúmenes de poro cc/g		
	Tipo	Tamaño de partícula (nm)	Absorción de aceite (cc/g)	650°C	1000°C	3-200nm	>10nm	>50 nm
12	Monarch 280	45	137	101	13,9	0,3	0,2	0,12
13	Raven 2500	13	65	112	17	0,41	0,32	0,14
14	Raven 1190	21	62	116	18,4	0,43	0,33	0,17
15	Raven 410	101	68	108	12,7	0,28	0,175	0,09
16	Raven 850	34	75	110	19,5	0,38	0,33	0,15
17	Raven 460	67	61	99	18,3	0,40	0,3	0,17

[0131] Es evidente que la estructura de poro y área superficial pueden ser alteradas por el uso de negros de carbono con diferentes características morfológicas.

Ejemplos 22-26 Ejemplos con exceso de contenido La

[0132] Materiales $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,04}\text{Pd}_{0,06}\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ se prepararon de una manera similar a los ejemplos anteriores. La cantidad de La_2O_3 se varió entre 2,5% en peso y 20% en peso. XRD mostró fase perovskita, además de cantidades crecientes de fase La_2O_3 con el aumento de exceso de La_2O_3 . Las Figuras 2 y 3 muestran áreas de superficie obtenidas después de tratamiento térmico a 650°C y 800°C, como una función de contenido La_2O_3 .

[0133] Este ejemplo ilustra que la estructura porosa de la composición de óxido puede ser alterada mediante la incorporación de cantidades variables de una segunda fase.

Ejemplo 27 exceso de CeO_2 (7b) (comparativo)

[0134] $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,04}\text{Pd}_{0,06}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_3 + 10\%$ en peso de CeO_2 se hizo de una manera similar al ejemplo 1. Esta composición se eligió específicamente para proporcionar una fase perovskita y una fase separada de CeO_2 (esta cantidad de exceso de CeO_2 no es capaz de ser incorporada en la fase perovskita). XRD mostró que el material era fase perovskita y CeO_2 . El área de superficie obtenida era de 28,9m²/g, y el volumen de poros entre 3 nm y 200 nm era 0,26cc/g, entre 10 nm y 200 nm el volumen de poros era ~ 0,25 cc/g, y entre 50 nm y 200 nm era ~ 0,175cc /gramo. Después del tratamiento térmico durante 2 horas a 1000°C el área superficial era de 11,7m²/g.

Ejemplo 28 (comparativo) y 29 $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_x$ vía método hidrotérmico

[0135] $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_x$ se prepararon usando un método hidrotérmico similar a los métodos conocidos para compuestos similares.

[0136] 49,3g de cerio (IV) nitrato de amonio, 27,4 g de carbonato de zirconio y 8,66g de nitrato de lantano se disolvieron en una solución que contiene agua 940g y ácido nítrico 63 g (70%). Esta mezcla se calentó durante ~ 24 horas a ~ 95°C, causando la formación de precipitados. 150 ml de solución de amoníaco (%) finalmente se añadió y los precipitados se lavaron, se separaron por filtración y se secaron a-100°C. Se realizó entonces el tratamiento de calor hacia fuera. La temperatura se aumentó de 150°C, con pasos 0,5H a 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, y 450°C. El área de superficie después de este tratamiento de calor era de 145 m²/g. Volúmenes de poro se muestran en la tabla 6 y el XRD se muestra en la Figura 4.

65 **Ejemplo 29**

[0137] $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_x$ se preparó de la misma manera que el Ejemplo 28 excepto que 32 g de negro de carbón Raven 850 se añadió a la solución y se dispersó con un esquilador de alta velocidad. Los tratamientos de calefacción y de calor hidrotermales se llevaron a cabo entonces de la misma manera. El área de superficie de esta muestra era de $\sim 100\text{m}^2/\text{g}$. Volúmenes de poro se muestran en la Tabla 6 y el XRD se muestra en la Figura 4. En comparación con el Ejemplo 28, se puede ver que la incorporación de carbono ha aumentado el volumen de poros más grandes. Sin embargo, los XRD muestran que la incorporación de carbono ha resultado en la formación de un óxido que tiene fases algo separadas que son ricas en ceria y ricas en zirconia. Esto se demuestra por los dobles picos, desplazándose los picos separados hacia las posiciones de pico CeO_2 y ZrO_2 . Así, el carbono ha afectado el proceso de precipitación hidrotérmica, causando una separación significativa de las diferentes especies elementales y aumentando el volumen de poros. Este efecto se muestra aún más claramente en la Figura 5, que muestra XRD de ambos compuestos de ejemplo, a los que se dió un tratamiento térmico adicional de 0,5 h a 800°C .

Tabla 6

Ejemplo	Superficie m^2/g	Volúmenes de poro cc/g		
		650°C	3-200nm	> 10 nm
28	145	0,2	0,04	0
29	100	0,39	0,31	0,15

Ejemplos 30-32 CuO

[0138] CuO se hizo usando procedimientos similares a los ejemplos anteriores. El ejemplo 30 se trató por calor lentamente a 350°C , con 0,5 h a 150°C , 200°C , 250°C , 300°C y 350°C . El ejemplo 31 se trató térmicamente de manera similar, sin embargo se observó que esta muestra se sobrecalentó considerablemente durante el tratamiento térmico, que presenta un brillo rojo en las zonas que indican que la muestra experimentó temperaturas mucho más altas que 350°C . El ejemplo 32 tenía un tratamiento térmico más lento, con un paso adicional durante 1 hora a 225°C . Se encontró que este tratamiento térmico producía material con propiedades más coherentes y no se observaron excursiones de alta temperatura.

[0139] XRD para todos los materiales exhibieron únicamente fase CuO. Las áreas superficiales y volúmenes de poro obtenidos se enumeran en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo	Superficie m^2/g	Volúmenes de poro cc/g		
		650°C	3-200nm	> 10 nm
30	95	0,2	0,11	0,04
31	57,4	0,13	0,1	0,04
32	130	0,25	0,18	0,065

[0140] Estos ejemplos muestran, sorprendentemente, que materiales sensibles al calor pueden producirse usando los métodos de la presente invención, usando un tratamiento térmico adecuado.

[0141] Se entenderá que la invención descrita y definida en esta especificación se extiende a todas las combinaciones alternativas de dos o más de las características individuales mencionadas o evidentes a partir del texto o los dibujos. Todas estas diferentes combinaciones constituyen diversos aspectos alternativos de la invención.

[0142] También se entenderá que el término "comprende" (o sus variantes gramaticales) como se utiliza en esta especificación es equivalente al término "incluye" y no deben tomarse como excluyente de la presencia de otros elementos o características.

Reivindicaciones

Un método de producción de óxidos complejos porosos, incluyendo el método la proporción de una mezcla de:

- 5 a) elementos precursores adecuados para producir el óxido complejo; o
 b) uno o más precursores de elementos adecuados para producir partículas del complejo de óxido y una o más
 partículas de óxido metálico; y
 10 c) un material particulado de formación de poros que contiene carbono seleccionado para proporcionar tamaños
 de poro en el rango de 7 nm a 250 nm;

en el que al menos uno de los elementos precursores está presente en forma de una solución,
 y tratando la mezcla a

- 15 (i) formar el óxido complejo poroso en el que dos o más de los elementos precursores de (a) anterior o uno o
 más de los elementos precursores y uno o más de los metales en las partículas de óxido de metal a partir de (b)
 anterior se incorporan en una fase de óxido metálico complejo y el óxido metálico complejo tiene tamaños de
 grano en el intervalo de 1 nm a 150 nm; y
 20 (ii) eliminar el material de formación de poros en condiciones tales que la estructura porosa y la composición del
 óxido complejo se conservan sustancialmente.

2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que dicho material formador de poros tiene un tamaño
 de partícula que cae dentro del intervalo de 7 nm a 300 nm

25 3. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que la mezcla incluye además un tensioactivo o un
 polímero.

4. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que se forma un óxido metálico complejo de fase única.

30 5. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que se forma una fase de un óxido metálico complejo y
 una o más fases de otros óxidos metálicos.

6. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que se forman dos o más fases de óxido de metal
 complejo, ya sea con o sin otras fases de óxido de metal.

35 7. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que cada fase de óxido metálico complejo que se forma
 es una fase pura de fase.

40 8. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque las partículas formadoras de poros
 tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 10 nm a 150 nm.

9. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque las partículas formadoras de poros
 tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 10 nm a 100 nm.

45 10. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que las partículas formadoras de poros son partículas
 de negro de carbono.

11. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que los componentes usados para formar el óxido
 complejo son homogéneamente dispersos para formar la mezcla de elementos precursores.

50 12. Un método como se reivindica en la reivindicación 11 en el que las partículas formadoras de poros se dispersan
 en la mezcla usando un método seleccionado del cizallamiento de alta velocidad, mezclador de ultrasonidos,
 molienda de rollo, molienda con bolas o molienda de arena.

55 13. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que se extrae el aire de las partículas formadoras de
 poros que contienen carbono por vacío, antes de formar la mezcla.

60 14. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que el método incluye las etapas de proporcionar una
 solución de elementos de precursor de óxido complejos, incluyendo cationes metálicos, una fuente de partículas de
 carbono y un tensioactivo no iónico, catiónico o aniónico, la mezcla de la solución, tensioactivo y partículas de
 carbono para formar la mezcla de tal manera que se forman micelas de tensioactivo y la mezcla forma una
 dispersión sustancialmente homogénea y calentando la mezcla para formar el complejo óxido de metal en
 condiciones en las que se eliminan sustancialmente las partículas de carbono.

65 15. Un método como se reivindica en la reivindicación 14 en el que el método incluye las etapas de

- a) preparar una solución que contiene uno o más cationes de metal;
 b) mezclar la solución del paso (a) con surfactante bajo condiciones tales que las micelas de tensioactivo se forman dentro de la solución para formar de este modo un líquido micelar; y
 c) calentar el líquido micelar de la etapa b) anterior para formar óxido de metal, la etapa de calentamiento se realiza a una temperatura y durante un período de tiempo para eliminar el tensioactivo y formar así partículas de óxido de metal que tiene una estructura de poros desordenada,

en el que se añaden partículas de negro de carbono, ya sea a la solución de a), o la mezcla de b), y el tratamiento térmico también elimina sustancialmente (se quema) las partículas de negro de carbono.

16. Un método como se reivindica en la reivindicación 15 en el que las partículas de carbono se añaden a la solución de la etapa a), antes de la mezcla.

17. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la etapa de tratar la mezcla para formar el óxido metal complejo y eliminar las partículas que contienen carbono comprende calentar la mezcla a una temperatura en el intervalo de 100°C a 750°C.

18. Un método como se reivindica en la reivindicación 17 en el que la temperatura está dentro del intervalo de 100°C a 650°C.

19. Un método como se reivindica en la reivindicación 17 en el que la temperatura está dentro del intervalo de 100°C a 300°C.

20. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que una o más de temperatura, velocidad de enfriamiento o de la presión parcial de oxígeno se controla durante la etapa de tratamiento térmico para minimizar o evitar la reducción del óxido metálico complejo durante la eliminación de las partículas que contienen carbono.

21. Un método como se reivindica en la reivindicación 20 en el que la temperatura se controla de tal manera que una temperatura máxima especificada no se supera durante la eliminación de las partículas que contienen carbono

22. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que el óxido de metal contiene dos o más metales de número atómico 3, 4, 11, 12, 19 a 32, 37 a 51, 55 a 84 y 87 a 103.

23. Un método de producción de óxido de metal no refractario poroso, incluyendo el método la proporción de una mezcla de

- a) uno o más precursores de elementos adecuados para producir el óxido de metal no refractario, al menos uno de los uno o más elementos precursores, siendo en forma de una solución; y
 b) un material particulado de formación de poros que contiene carbono seleccionado para proporcionar tamaños de poro en el rango de 7 nm a 250 nm, y
 c) un tensioactivo o un polímero,

y tratar la mezcla para

(i) formar el óxido metálico poroso en el que el óxido de metal no refractario tiene tamaños de grano en el intervalo de 1 nm a 150 nm; y

(ii) eliminar el material de formación de poros en condiciones tales que la estructura porosa y la composición del óxido metálico se conservan sustancialmente.

24. Un método como se reivindica en la reivindicación 23 en el que el método incluye las etapas de:

- preparación de una solución que contiene uno o más cationes de metal;
 mezcla de la solución con un tensioactivo en condiciones tales que micelas de tensioactivo se forman dentro de la solución para formar de este modo un líquido micelar; y
 calentamiento del líquido micelar para formar óxido de metal, la etapa de calentamiento se realiza a una temperatura y durante un período de tiempo para eliminar el tensioactivo y formar así partículas de óxido metálico,
 en el que las partículas de negro de carbono se añaden a la solución y el tratamiento térmico también elimina sustancialmente (se quema) las partículas de negro de carbono

25. Un método como se reivindica en la reivindicación 23 en el que dicho material formador de poros tiene un tamaño de partícula que cae dentro del intervalo de 7 nm a 300 nm

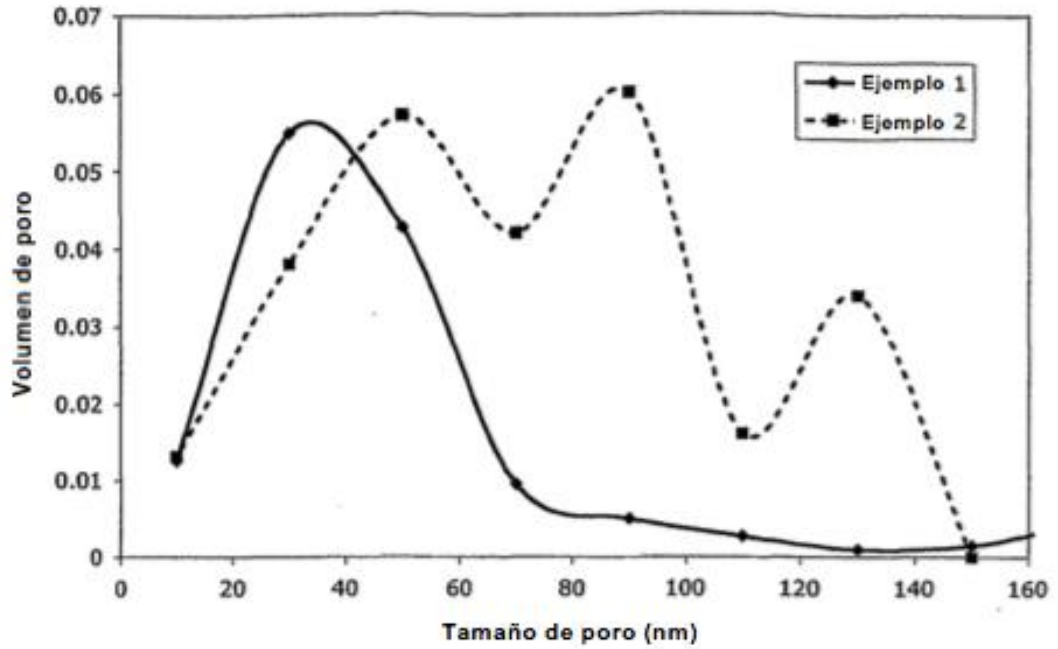


Figura 1. Distribuciones de tamaño de poro para los óxidos de metal producidos en los ejemplos 1 y 2.

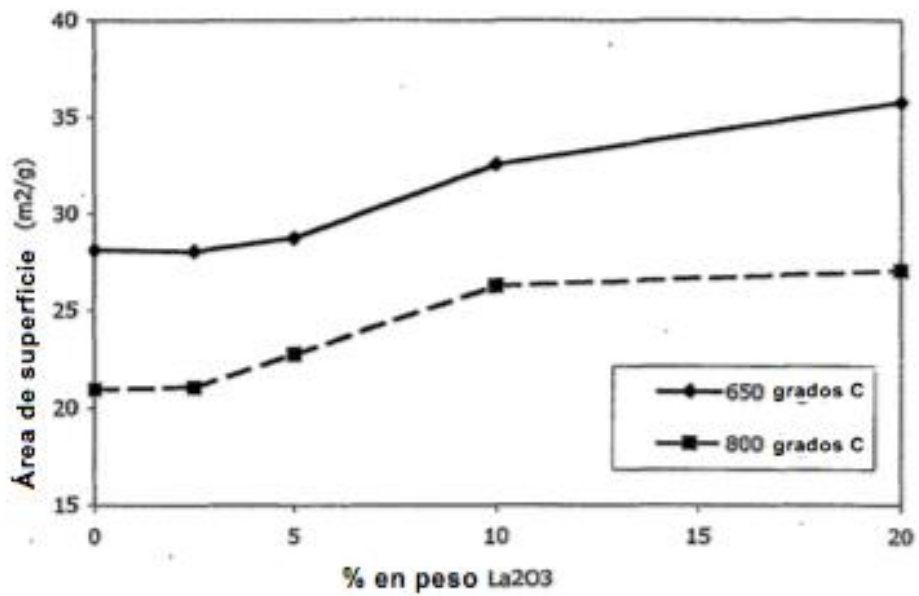


Figura 2. Efecto de incorporar una segunda fase La₂O₃ en el área de superficie

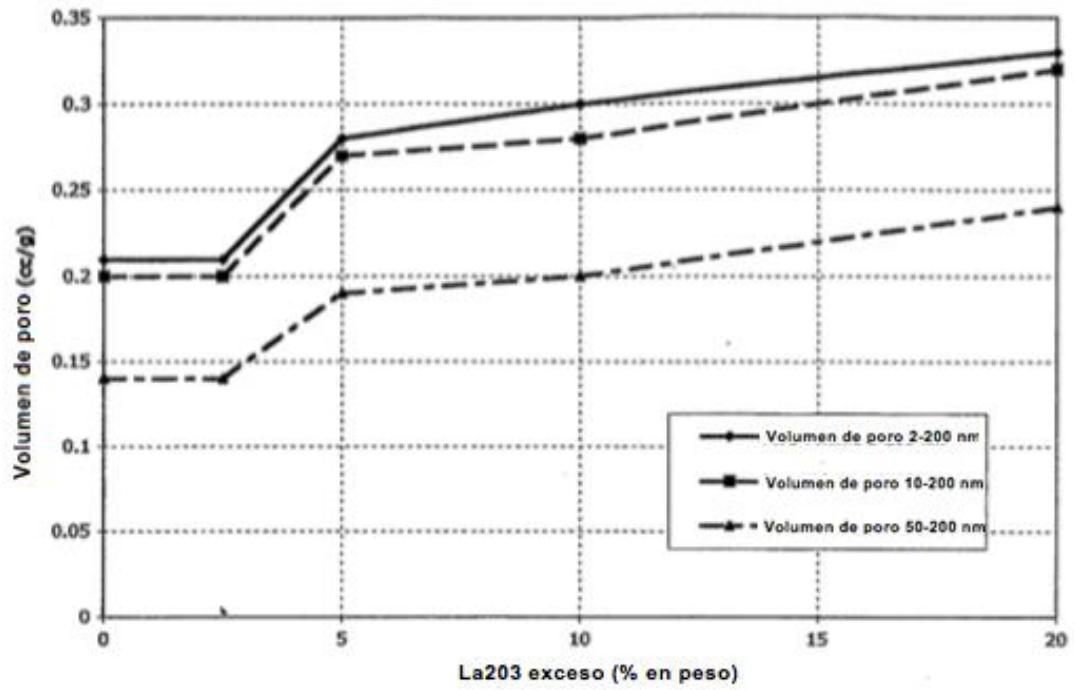


Figura 3. Efecto de exceso de La₂O₃ en volúmenes de poros.

