

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

1 Número de publicación: **2 664 405**

51 Int. Cl.:	
C01B 19/00	(2006.01)
C01G 1/12	(2006.01)
C01G 23/00	(2006.01)
B01J 19/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
C01G 39/06	(2006.01)
C01G 41/00	(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: 06.04	.2006	PCT/IL2006/000434
87) Fecha y número de publicación internacional:	12.10.2006	WOO	06106517
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	06.04.2006	E 06	728235 (0)
97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:	03.01.2018	EP 1	874686

54 Título: Procedimiento y aparato de producción de nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno

30 Prioridad:

07.04.2005 US 669000 P

 (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
 19.04.2018 (73) Titular/es:

YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT CO., LTD. (50.0%) The Weizmann Institute of Science P.O. Box 95 76100 Rehovot, IL y A.Y.Y.T. TECHNOLOGICAL APPLICATIONS AND DATA UPDATE LTD. (50.0%) (72) Inventor/es: TENNE, RESHEF; MARGOLIN, ALEXANDER; **POPOVITZ-BIRO, RONIT y RAPOPORT, LEV** (74) Agente/Representante: **CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato de producción de nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento químico y un aparato para la producción de nanopartículas 5 inorgánicas de tipo fullereno.

Lista de referencias

10

15

25

30

35

45

Se considera que las siguientes referencias son pertinentes con el fin de la comprensión de los antecedentes de la presente invención:

- 1. L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. Cohen y R. Tenne, Nature, 1997, 387,791;
- 2. C. Schffenhauer, R. Popovitz-Biro, y R. Tenne, J. Mater. Chem. 2002, 12, 1587-1591;
- 3. Jun. Chen, Suo-Long Li, Zhan-Liang Tao y Feng Gao, Chem. Commun. 2003, 980-981;
- 4. Documento de Patente WO 97/44278;
- 5. Y. Feldman, V. Lyakhovitskaya y R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4176;
- 6. A. Zak, Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig y R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11108;
- 7. Y. Feldman, A. Zak, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, Solid State Sci. 2000, 2, 663;
- 8. Documento de Patente WO 01/66462;
- 9. Documento de Patente WO 02/34959;
- 10. Xiao-Lin Li, Jian-Ping Ge y Ya-Dong Li, Chem. Eur. J. 2004, 10, 6163-6171; y
- 11. T. Tsirlina y V. Lyakhovitskaya, S. Fiechter, y R. Tenne, J. Mater. Res. 2000, 15, 2636-2646.

20 Antecedentes de la invención

Las nanopartículas de carbono que tienen una configuración estratificada se conocen como nanopartículas de fullereno. Generalmente, existen tres tipos principales de partículas de carbono relacionadas con el fullereno: fullerenos (C_{60} , C_{70} , etc.); nanopartículas de fullereno anidado (en forma de cebollas), y nanotubos. Se pueden obtener nanopartículas de tipo fullereno análogas a partir de una diversidad de materiales inorgánicos con estructura estratificada, y se conocen como materiales inorgánicos de tipo fullereno.

Las nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno (abreviado en lo sucesivo en el presente documento "*IF*") y los nanotubos son atractivos debido a su morfología cristalográfica única y a sus interesantes propiedades físicas.

Los dicalcogenuros de metales de transición estratificados MS₂ (tales como WS₂ y MoS₂) son de gran interés dado que actúan como redes cristalinas anfitrionas por reacción con una diversidad de átomos o moléculas huéspedes para producir compuestos de intercalación, en los que el huésped está insertado entre las capas del anfitrión. Por lo tanto, los dicalcogenuros de metales de transición *IF* se pueden usar, por ejemplo, para el almacenamiento de hidrógeno.

Además, los disulfuros de molibdeno y tungsteno pertenecen a una clase de lubricantes sólidos útiles en aplicaciones de vacío, espaciales, y otras aplicaciones en las que es inviable usar líquidos. Las nanopartículas *IF* se pueden usar como aditivos para diversos tipos de aceites y grasas para mejorar su comportamiento tribológico¹. Además, se ha mostrado que diferentes revestimientos con nanopartículas *IF* impregnadas exhiben un comportamiento autolubricante.

Las nanopartículas *IF* también se pueden usar para otras posibles aplicaciones tales como cátodos de baterías, catálisis, nanoelectrónica y almacenamiento de información magnética.

40 Las primeras nanopartículas y nanotubos de tipo fullereno de jaula cerrada de WS₂ se obtuvieron a través de sulfuración de películas delgadas de los respectivos trióxidos en 1992, seguido de MoS₂ y los respectivos diseleniuros.

Se han sintetizado numerosas nanoestructuras *IF* usando diferentes metodologías. El primer informe se refiere a estructuras *IF*-MS₂ (*IF*-NbS₂) obtenidas por reacción del cloruro metálico (NbCl₅) y H₂S². Posteriormente, Jun Chen y col.³ usaron una reacción gaseosa a baja temperatura para sintetizar nanotubos de TiS₂. La reacción implicó el calentamiento de TiCl₄, H₂, y H₂S en el interior de un horno horizontal a una temperatura relativamente baja de 450 °C y en ausencia de oxígeno y agua.

Otro procedimiento y aparato para preparar nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno de un metal, por ejemplo un calcogenuro de metal de transición que tienen tamaño y forma deseados con altos rendimientos y cantidades macroscópicas, se describe en el documento de Patente WO 97/44278⁴. Este procedimiento utiliza (a) dispersión de partículas sólidas de al menos un material de óxido metálico no volátil que tiene tamaño y forma preseleccionados; y (b) calentamiento de las partículas sólidas del material metálico no volátil en una atmósfera gaseosa reductora que contiene al menos un material de calcógeno que reacciona y forma al menos una capa de calcogenuro metálico, enjaulando la al menos una capa de calcogenuro metálico la superficie de las partículas sólidas para formar

partículas de tipo fullereno.

5

La síntesis de *IF*-WS₂ implica una reacción sólido-gas, en la que el óxido de tungsteno nanocristalino, que sirve como precursor, reacciona con H₂S gas a temperaturas elevadas⁵. En un procedimiento diferente, se preparan nanopartículas de *IF*-MoS₂ en fase gaseosa, tras reducción *in situ* y condensación del vapor de MoO₃ vapor y posterior sulfuración con H₂S⁶.

La biodisponibilidad de nanopartículas de MoS_2 y WS_2 de tipo fullereno en grandes cantidades abrió el camino para una investigación sistemática de sus propiedades. Se descubrió que ambas nanopartículas de *IF*-WS₂ y *IF*-MoS₂ proporcionan un comportamiento tribológico beneficioso en condiciones exigentes¹, lo que sugiere un amplio número de aplicaciones tribológicas para estas nanopartículas, suscitando un considerable interés industrial.

10 La producción en masa de *IF*-WS₂ se permitió mediante la construcción de los primeros reactores de lecho descendente y posteriormente de lecho fluido⁷.

Se describen reactores para la producción en masa de *IF*-WS₂ y *IF*-MoS₂ en los documentos de Patente WO 01/66462 y WO 02/34959, respectivamente^{8,9}.

- Las *IF*-WS₂ y *IF*-MoS₂⁵⁻⁷ informadas se sintetizaron a partir de su correspondiente cristalita de óxido que sirvió como plantilla para el crecimiento de las nanopartículas de sulfuro. El crecimiento de las capas de sulfuro en cada partícula comienza en la superficie superior de la nanopartícula de óxido reducido parcialmente, terminando en su núcleo. Esta reacción de difusión controlada es bastante lenta, durando unas pocas horas. Las nanopartículas finales consisten en docenas de capas de sulfuro y un núcleo hueco que ocupa un 5-10 % del volumen total de las nanopartículas.
- 20 En otra investigación, se prepararon selectivamente nanoestructuras (nanopartículas de tipo cebolla y nanotubos) y nanoflores tridimensionales *IF* de MoS₂ y WS₂ a gran escala a través de un procedimiento de deposición química de vapor a presión atmosférica a partir de cloruros metálicos (por ejemplo, MoCl₅ y WCl₆) y azufre¹⁰. En esta técnica, se consiguió selectividad variando la temperatura de reacción, con 750 °C favoreciendo los nanotubos y 850 °C las nanopartículas de tipo fullereno.
- 25 En una investigación adicional, se sintetizaron nanopartículas de jaula cerrada de diseleniuro de tungsteno por reacción de Se vaporizado previamente con WO₃ en polvo en una atmósfera reductora¹¹. El vapor de selenio se llevó a la cámara de reacción principal mediante un gas portador. El mecanismo de crecimiento de las nanopartículas de *IF*-WSe₂ fue de fuera hacia dentro. Este modo de crecimiento es análogo al crecimiento informado previamente de *IF*-WS₂ usando la reacción entre nanopartículas de WO₃ y H₂S gas⁵.

30 Sumario de la invención

Existe la necesidad en la técnica de facilitar la producción de partículas inorgánicas de tipo fullereno mediante la provisión de un procedimiento y aparato nuevos con una capacidad mejorada para controlar la forma y el tamaño de la estructura que se produce. Además, existe la necesidad en la técnica de producir nanopartículas que tengan forma esférica, teniendo de ese modo propiedades mejoradas, tales como tribológicas, ópticas, etc.

- 35 Los presentes inventores han descubierto que los mecanismos conocidos para la síntesis de *IF*-WS₂ a partir de trióxido metálico en polvo y la síntesis de *IF*-MoS₂ a partir del trióxido metálico evaporado, no son adecuados para otros metales tales como titanio. Por ejemplo, el dióxido de titanio no se puede sulfurar fácilmente incluso a una temperatura relativamente elevada de hasta 1450 °C. Además, aunque la sulfuración del dióxido de tungsteno o molibdeno da como resultado el respectivo disulfuro, no se obtiene la morfología de partícula deseada.
- 40 Además, los presentes inventores han descubierto una forma más rápida para realizar la síntesis de nanopartículas *IF* que produce una forma esférica deseada y una distribución de tamaño relativamente reducida de las nanopartículas producidas. Las nanopartículas *IF* sintetizadas mediante la técnica de la presente invención tienen un núcleo hueco más pequeño (no excediendo básicamente de 5-10 nm) y contienen muchas más capas (por lo general, 50-120 capas) en comparación con los sintetizados a partir de los óxidos metálicos, que tienen un núcleo hueco relativamente grande (más de 20 nm) y menor número de capas (20-40). Por lo tanto, las nanopartículas *IF* sintetizadas actualmente se espera que revelen un comportamiento tribológico mejorado, que se confirma mediante las mediciones preliminares.

De ese modo, la presente invención proporciona un procedimiento para producir nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno (*IF*) que tienen un tamaño y una forma bien definidos, a partir de reactivos disponibles en el mercado y en una reacción bastante rápida. El gran número de capas moleculares, es decir 50-120, en la presente síntesis es ventajoso para aplicaciones tribológicas en las que el tiempo de vida de la nanopartícula está determinado por la deformación gradual y la retirada por pelado de las capas exteriores de la nanopartícula.

El procedimiento de la presente invención se produce en fase gaseosa, y es adecuado para la producción en masa de nanopartículas inorgánicas de tipo fullereno de calcogenuros metálicos. El procedimiento se basa en una reacción entre un precursor metálico, por ejemplo haluro metálico, oxihaluro metálico, carbonilo metálico o

55

ES 2 664 405 T3

compuesto organometálico (denominado en lo sucesivo en el presente documento "*precursor que contiene metal*" o "*precursor metálico*") y un agente de reacción, por ejemplo material de calcógeno, ambos en fase gaseosa. El uso de carbonilos metálicos, por ejemplo, tiene la ventaja de que su descomposición en el reactor conduce a la liberación de CO que es un agente fuertemente reductor y permite afrontar la sensibilidad de esta reacción a una atmósfera oxidante.

5

35

55

De ese modo, de acuerdo con un primer aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento para producir nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (*IF*), comprendiendo el procedimiento las etapas que se desvelan en la materia objeto de la reivindicación 1. De acuerdo con una realización preferente, el procedimiento comprende:

10 variar de forma controlable el flujo de dicho precursor metálico en dicha cámara de reacción para controlar la cantidad, forma y tamaño de las nanopartículas de calcogenuro metálico de tipo fullereno *IF* producidas de ese modo en forma sólida. El vapor del precursor metálico se alimenta a la cámara de reacción para que fluya hacia la zona de reacción a lo largo de una ruta vertical, por ejemplo a lo largo de una dirección ascendente/descendente que es opuesta con respecto a la del material de calcógeno que se alimenta en dirección descendente/ascendente.

Las nanopartículas producidas mediante el procedimiento de la invención se caracterizan por una distribución de tamaño reducida y un gran número de capas moleculares.

La invención también proporciona calcogenuro metálico *IF* como se desvela en la reivindicación 21. El número de dichas capas moleculares puede exceder en ocasiones de 60 e incluso de 70 capas. De acuerdo con una realización de la invención, se proporciona el uso de nanopartículas de TiS₂ inorgánicas de tipo fullereno (*IF*) en un producto, mediante lo cual más de un 40 % de las nanopartículas, preferentemente más de un 50 %, 60 %, 70 %, 80 % y en ocasiones incluso más de un 90 % del número total de las *IF* se configura como las nanopartículas de la reivindicación 22. Además, opcionalmente, las nanopartículas de calcogenuro metálico de tipo fullereno *IF* producidas mediante el procedimiento de la presente invención no tienen ningún núcleo hueco o un núcleo hueco 25 muy pequeño (no excediendo de 5-10 nm).

- La expresión "*núcleo hueco muy pequeño*" como se usa en el presente documento significa que las nanopartículas producidas mediante el procedimiento de la presente invención tienen un núcleo hueco que no excede de 5 nm y ocupa no más de un 0-5 % del volumen total de las nanopartículas.
- El término **"nanopartículas"** como se usa en el presente documento se refiere a una partícula de múltiples capas, 30 esférica, o casi esférica que tiene un diámetro en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 300 nm, preferentemente de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 200 nm. Las nanopartículas de la invención tienen 50-120 capas moleculares concéntricas.

Las nanopartículas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención tienen una forma esférica o casi esférica y opcionalmente no tienen ningún núcleo hueco. La provisión de un núcleo hueco muy pequeño o incluso la ausencia de tal núcleo se puede explicar mediante el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas, en concreto desde la parte central (núcleo del producto) hacia la parte periférica, en lugar de la dirección opuesta realizada en los procedimientos conocidos.

Preferentemente, el término "*metal*" como se usa en el presente documento se refiere a In, Ga, Sn o un metal de transición.

40 Un *metal de transición* incluye todos los metales de la tabla periódica desde el titanio hasta el cobre, desde el circonio hasta la plata y desde el hafnio hasta el oro. Preferentemente, los metales de transición se seleccionan entre Mo, W, V, Zr, Hf, Pt, Pd, Re, Nb, Ta, Ti, Cr y Ru.

Un *calcógeno* usado en la invención es S, Se o Te, y el *material de calcógeno* se selecciona entre un calcógeno, un compuesto que contiene un calcógeno, una mezcla de calcogenuros, una mezcla de compuestos que contienen un calcógeno, y una mezcla de un calcógeno y un compuesto que contiene un calcógeno.

El material de calcógeno es preferentemente un compuesto de calcógeno que contiene hidrógeno, más preferentemente H₂S, H₂Se y/o H₂Te. Alternativamente, en lugar de H₂X (X = S, Se, Te) es posible usar un calcógeno elemental bajo flujo de hidrógeno formándose *in situ* H₂X durante el tiempo de reacción. El material de calcógeno se puede mezclar opcionalmente con un agente reductor tal como hidrógeno y/o CO.

50 En una realización preferente de la invención, se usa un gas vehículo inerte para conducir un flujo del material de calcógeno y un flujo del precursor metálico vaporizado a la cámara de reacción. Algunos ejemplos no limitantes de gases inertes que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son N₂, He, Ne, Ar, Kr y Xe.

El término **"precursor"** como se usa en el presente documento significa cualquier material o materiales de partida adecuados. El precursor en el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier compuesto que contiene un metal que se pueda vaporizar sin o con su descomposición. Los precursores que contienen metal adecuados que

se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, haluros metálicos, carbonilos metálicos, compuestos organometálicos y oxihaluros metálicos. Algunos ejemplos más específicos de precursores que contienen metal que se pueden usar en el procedimiento de la invención son TiCl₄, WCl₆, WCl₅, WCl₄, WBr₅, WO₂Cl₂, WOCl₄, MoCl₅, MO(CO)₅ y W(CO)₆, Ga(CH₃)₃, W(CH₂CH₃)₅, In(CH₃)₃ y similares.

5 En la siguiente Tabla 1 se da una lista de compuestos de precursor metálico que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención.

Nombre	Fórmula	pf, °C	pe, ⁰C
Carbonilo de cromo	Cr(CO) ₆	130 (desc)	subl
Yoduro de cromo (III)	Crl ₃	500 (desc)	
Cloruro de cromo (IV)		600 (desc)	
Fluoruro de cromo (IV)	CrF₄	277	
Fluoruro de cromo (V)	CrF₅	34	117
Fluoruro de cromo (VI)	CrF ₆	100 (desc)	
Cloruro de cromilo	CrO ₂ Cl ₂	-96,5	117
Trimetilgalio	Ga(CH ₃) ₃	-15,8	55,7
Bromuro de hafnio	HfBr ₄	424 (pt)	323 (ps)
Cloruro de hafnio	HfCl ₄	432 (pt)	317 (ps)
Yoduro de hafnio	Hfl ₄	449 (pt)	394 (ps)
Trimetilindio	In(CH ₃) ₃	88	133,8
Molibdeno carbonilo	Mo(CO) ₆	150 (desc)	subl
Cloruro de molibdeno (V)	MoCl ₅	194	268
Fluoruro de molibdeno (V)	MoF ₅	67	213
Oxitricloruro de molibdeno (V)	MoOCl ₃	297	subl
Fluoruro de molibdeno (VI)	MoF ₆	17,5	34
Oxitetrafluoruro de molibdeno (VI)	MoOF ₄	98	
Oxitetracloruro de molibdeno (VI)	MoOCl ₄	101	
Dioxidicloruro de molibdeno (VI)	MoO ₂ Cl ₂	175	
Cloruro de niobio (IV)	NbCl ₄		
Fluoruro de niobio (IV)	NbF ₄	350 (desc)	
Yoduro de niobio (IV)	Nbl ₄	503	
Bromuro de niobio (V)	NbBr ₅	254	360
Cloruro de niobio (V)	NbCl ₅	204,7	254
Fluoruro de niobio (V)	NbF ₅	80	229
Yoduro de niobio (V)	Nbl ₅	200 (desc)	
Oxibromuro de niobio (V)	NbOBr ₃	320 (desc)	subl
Oxicloruro de niobio (V)	NbOCl ₃		subl
Dioxifluoruro de niobio (V)	NbO ₂ F		
Bromuro de paladio (II)	PdBr ₂	250 (desc)	
Yoduro de paladio (II)	Pdl ₂	360 (desc)	
Bromuro de platino (II)	PtBr ₂	250 (desc)	
Cloruro de platino (II)	PtCl ₂	581 (desc)	

Tabla 1: Ejemplos de precursores metálicos

(continuación)			
Nombre	Fórmula	pf, °C	pe, °C
Yoduro de platino (II)	Ptl ₂	325 (desc)	
Bromuro de platino (III)	PtBr ₃	200 (desc)	
Cloruro de platino (III)	PtCl ₃	435 (desc)	
Bromuro de platino (IV)	PtBr ₄	180 (desc)	
Cloruro de platino (IV)	PtCl ₄	327 (desc)	
Fluoruro de platino (IV)	PtF ₄	600	
Yoduro de platino (IV)	PtI ₄	130	
		(desc)	
Fluoruro de platino (VI)	PtF ₆	61,3	69,1
Carbonilo de renio	Re ₂ (CO) ₁₀	170 (desc)	
Bromuro de renio (III)	ReBr₃		500 (subl)
Cloruro de renio (III)	ReCl ₃	500 (desc)	
Yoduro de renio (III)	Rel ₃	(desc)	
Cloruro de renio (IV)	ReCl ₄	300 (desc)	
Fluoruro de renio (IV)	ReF ₄		300 (subl)
Bromuro de renio (V)	ReBr₅	110 (desc)	
Cloruro de renio (V)	ReCl₅	220	
Fluoruro de renio (V)	ReF₅	48	220
Cloruro de renio (VI)	ReCl ₆	29	
Fluoruro de renio (VI)	ReF ₆	18,5	33,7
Oxitetracloruro de renio (VI)	ReOCl ₄	29,3	223
Oxitetrafluoruro de renio (VI)	ReOF ₄	108	171
Fluoruro de renio (VII)	ReF ₇	48,3	73,7
Trioxicloruro de renio (VII)	ReO₃Cl	4,5	128
Trioxifluoruro de renio (VII)	ReO₃F	147	164
Dioxitrifluoruro de renio (VII)	ReO ₂ F ₃	90	185
Oxipentafluoruro de renio (VII)	ReOF₅	43,8	73
Rutenio dodecacarbonilo	Ru ₃ (CO) ₁₂	150 (desc)	
Bromuro de rutenio (III)	RuBr₃	400 (desc)	
Cloruro de rutenio (III)	RuCl ₃	500 (desc)	
Fluoruro de rutenio (III)	RuF₃	600 (desc)	
Yoduro de rutenio (III)	Rul₃		
Fluoruro de rutenio (IV)	RuF ₄	86,5	227
Fluoruro de rutenio (V)	RuF₅	54	
Bromuro de tantalio (V)	TaBr₅	265	349
Cloruro de tantalio (V)	TaCl₅	216	239,35
Fluoruro de tantalio (V)	TaF₅	95,1	229,2
Yoduro de tantalio (V)	Tal₅	496	543
Bromuro de titanio (III)	TiBr ₃		

(continuación)			
Nombre	Fórmula	pf, ⁰C	pe, °C
Cloruro de titanio (III)	TiCl ₃	425 (desc)	
Bromuro de titanio (IV)	TiBr ₄	39	230
Cloruro de titanio (IV)	TiCl ₄	-25	136,45
Fluoruro de titanio (IV)	TiF ₄	284	subl
Yoduro de titanio (IV)	Til ₄	150	377
Carbonilo de tungsteno	W(CO) ₆	170 (desc)	subl
Bromuro de tungsteno (II)	WBr ₂	400 (desc)	
Cloruro de tungsteno (II)	WCl ₂	500 (desc)	
Yoduro de tungsteno (II)	WI ₂		
Bromuro de tungsteno (III)	WBr ₃	80 (desc)	
Cloruro de tungsteno (III)	WCl ₃	550 (desc)	
Bromuro de tungsteno (V)	WBr ₅	286	333
Cloruro de tungsteno (V)	WCl ₅	242	286
Fluoruro de tungsteno (V)	WF ₅	80 (desc)	
Oxitribromuro de tungsteno (V)	WOBr ₃		
Oxitricloruro de tungsteno (V)	WOCI ₃		
Bromuro de tungsteno (VI)	WBr ₆	309	
Cloruro de tungsteno (VI)	WCl ₆	275	246,75
Dioxidibromuro de tungsteno (VI)	WO ₂ Br ₂		
Dioxidicloruro de tungsteno (VI)	WO ₂ Cl ₂	265	
Dioxidiyoduro de tungsteno (VI)	WO ₂ I ₂		
Fluoruro de tungsteno (VI)	WF ₆	2,3	17
Oxitetrabromuro de tungsteno (VI)	WOBr ₄	277	327
Oxitetracloruro de tungsteno (VI)	WOCI ₄	211	227,55
Oxitetrafluoruro de tungsteno (VI)	WOF ₄	106	186
Carbonilo de vanadio	V(CO) ₆	60 (desc)	subl
Cloruro de vanadio (IV)	VCI ₄	-25,7	148
Fluoruro de vanadio (IV)	VF ₄	325 (desc)	subl
Fluoruro de vanadio (V)	VF ₅	19,5	48,3
Bromuro de vanadilo	VOBr	480	
		(desc)	
Cloruro de vanadilo	VOCI	700 (desc)	
Dibromuro de vanadilo	VOBr ₂	180 (desc)	
Dicloruro de vanadilo	VOCI ₂	380 (desc)	
Difluoruro de vanadilo	VOF ₂		
Tribromuro de vanadilo	VOBr ₃	180 (desc)	
Tricloruro de vanadilo	VOCI ₃	-79	127
Trifluoruro de vanadilo	VOF ₃	300	480
Cloruro de circonio	ZrCl ₄	437 (pt)	331 (ps)

Nombre	Fórmula	pf, °C	pe, ⁰C
Fluoruro de circonio	ZrF ₄	932 (pt)	912 (ps)
Yoduro de circonio	Zrl ₄	499 (pt)	431 (ps)
Abreviaturas: (desc) - se descompone (ps) - punto de sublimación (subl) - sublima (pt) - punto triple			

(continuación)

De acuerdo con una realización preferente de la invención, el procedimiento comprende además al menos una, preferentemente las dos de las siguientes etapas:

(c) terminar de alimentar el vapor de precursor metálico a la cámara de reacción deteniendo el calentamiento del precursor metálico;

(d) enfriar la zona de reacción y recoger las nanopartículas de calcogenuro metálico de tipo fullereno obtenidas.

En otra realización preferente, el procedimiento puede comprender conducir un flujo de un gas inerte a la zona de reacción después de la etapa (c) y antes de la etapa (d).

10 En una realización preferente adicional, el procedimiento puede comprender además recocido para permitir que el precursor reaccione completamente.

Como se ha indicado anteriormente, el perfil (condiciones) de temperatura que se usa en la zona de reacción es preferentemente tal que permita la formación de las nanopartículas de un modo tal que los núcleos de las nanopartículas no tengan básicamente núcleo o tengan un núcleo hueco muy pequeño. Esto resulta, entre otras cosas, del hecho de que la formación de las nanopartículas es a través de un mecanismo que implica el crecimiento de las nanopartículas desde la parte central (núcleos del producto) hacia la parte periférica.

Preferentemente, la temperatura en la zona de reacción está en el intervalo de 500 °C a 900 °C, dependiendo del material particular que se sintetiza mediante el procedimiento (véanse los ejemplos posteriores). El gradiente de temperatura en el reactor proporciona una disminución de la temperatura hacia el filtro.

20 En el procedimiento de la presente invención, la cantidad, morfología y tamaño de las nanopartículas se controlan mediante el flujo de vapor del precursor metálico. Este flujo se puede controlar mediante el ajuste del caudal del gas inerte que conduce el vapor a la cámara de reacción; y/o el ajuste de la temperatura que se usa para calentar el precursor metálico para obtener un vapor del mismo.

La temperatura de calentamiento del precursor metálico es preferentemente muy próxima a su punto de ebullición. 25 Más específicamente, está en el intervalo entre 50 grados por debajo del punto de ebullición y hasta el punto de ebullición de dicho precursor metálico.

El procedimiento que se ha descrito anteriormente permite la preparación de calcogenuros metálicos inorgánicos de tipo fullereno (*IF*) a nanoescala que tienen forma esférica opcionalmente con un núcleo hueco muy pequeño o sin núcleo hueco. Los calcogenuros metálicos se seleccionan preferentemente entre TiS₂, TiSe₂, TiTe₂, WS₂, WSe₂, WTe₂, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, SnSe₂, SnTe₂, RuS₂, RuSe₂, RuTe₂, GaS, GaSe, GaTe, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃,

InS, InSe, Hf2S, HfS2, ZrS2, VS2, ReS2 y NbS2.

5

15

30

35

45

De acuerdo con una realización preferente de la invención, las nuevas partículas de TiS₂ con estructura de tipo fullereno que tienen una forma casi perfectamente esférica y que consisten en hasta 120 capas moleculares concéntricas, se obtienen mediante la reacción de TiCl₄ y H₂S, usando un reactor vertical. Las *IF*-TiS₂ obtenidas exhibieron un excelente comportamiento tribológico que resulta probablemente de su forma casi esférica que promueve el rozamiento por rodadura.

Un aparato de la presente invención incluye una cámara de reacción, y una cámara de evaporación separada, que se opera y cuya conexión a la cámara de reacción se opera de forma controlable para controlar la forma, tamaño y cantidad del producto que se produce. El control de los parámetros de salida del procedimiento (la forma, tamaño y cantidad del producto que se produce. El control de los parámetros de salida del procedimiento (la forma, tamaño y

40 cantidad de las nanopartículas) mejora significativamente utilizando una configuración vertical de la cámara de reacción. De ese modo, la presente invención proporciona, de acuerdo con un aspecto adicional de la misma, un aparato para la preparación de nanoestructuras *IF* como se desvela en la reivindicación 24.

Preferentemente, la unidad de control comprende una disposición en derivación asociada a la cámara de evaporación. Esta derivación se configura y se opera para proporcionar un flujo de gas inerte limpio en lugar de uno enriquecido con el precursor vaporizado en ciertos momentos de la reacción como se describe posteriormente, por

ejemplo, en el Ejemplo 1. Esta mejora es de importancia para el procedimiento sintético que previene el flujo del precursor altamente reactivo durante las etapas de calentamiento y enfriamiento de la síntesis.

Breve descripción de los dibujos

10

20

30

Con el fin de comprender la invención y ver la forma en la que se puede realizar en la práctica, a continuación se
describirán realizaciones preferentes, únicamente a modo de ejemplos no limitantes, por referencia a los dibujos acompañantes, en los que:

La Figura 1 muestra a modo de ejemplo la configuración de un aparato de la presente invención que utiliza una cámara de reacción vertical asociada a una camada de evaporación separada.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un aparato que utiliza una cámara de reacción horizontal, que no está de acuerdo con la invención.

La Figura 3 es una imagen de TEM de una nanopartícula de *IF*-TiS₂, producida en un reactor horizontal.

La Figura 4 es una imagen de TEM de una nanopartícula de *IF*-TiS₂ habitual, producida en un reactor vertical. La distancia intercapa es de 5,8 Å y el diámetro de la nanopartícula es mayor de 70 nm.

El recuadro muestra la Transformada de Fourier Rápida (FFT) de la nanopartícula mostrada.

15 **La Figura 5A** es la imagen de HRTEM de una parte de una nanopartícula de *IF*-TiS₂ producida en un reactor vertical con la superposición del patrón de TiS₂ simulado (visto por debajo de [110], simulación con un espesor de 20 nm y desenfoque de -20 nm).

La Figura 5B muestra la medición de la distancia intercapa mediante HRTEM.

La Figura 6 muestra una *IF*-WS₂ habitual obtenida a partir de WO₂Cl₂ y H₂S en un reactor horizontal.

La Figura 7A es la imagen ampliada de TEM de un grupo de nanopartículas de *IF*-WS₂ recibido en una reacción de WCl₄ y H₂S en un reactor vertical.

La Figura 7B es la imagen de TEM de una nanopartícula individual de IF-WS₂ de jaula cerrada recibida en una reacción de WCl₄ y H₂S en un reactor vertical.

La Figura 8 muestra la nanopartícula de WS₂ obtenida a partir de un precursor de WCl₅ en un reactor vertical.
 La Figura 9 es una imagen de TEM de nanopartículas de WS₂ pequeñas obtenidas a partir de WCl₆ en un reactor vertical.

La Figura 10A es una imagen de TEM de un grupo de nanopartículas de MoS₂ obtenidas a partir de MoCl₅ en un reactor vertical.

La Figura 10B es una imagen de TEM de *IF*-MoS₂ pequeñas (20 nm) obtenidas a partir de MoCl₅ en un reactor vertical.

La Figura 11A muestra *IF*-WS₂ sintetizadas a partir de WO₃ mediante procedimientos conocidos en la técnica. La Figura 11B muestra *IF*-TiS₂ sintetizadas a partir de TiCl₄. Cada nanopartícula tiene un diámetro de aproximadamente 60 nm.

Descripción detallada de la invención

Los principios del procedimiento de la presente invención se explicarán a continuación en el presente documento por referencia a la preparación de nanopartículas *IF* de jaula cerrada de TiS_2 . Sin embargo, se ha de entender que la discusión no se limita a ese material específico sino que se aplica calcogenuros metálicos *IF* en general.

- 40 Se sintetizaron nanopartículas *IF* de TiS₂ a través de la reacción de TiCl₄ y H₂S. Las nanopartículas obtenidas no tienen núcleo o tienen un núcleo hueco muy pequeño y consisten en 80-100 láminas moleculares con una forma esférica casi perfecta. Las nanopartículas *IF* se prepararon mediante dos montajes de reactor: un reactor horizontal (no está de acuerdo con la invención) y un reactor vertical.
- Se hace referencia a la Figura 1 para mostrar a modo de ejemplo una configuración preferente de un aparato, denominado generalmente 10, de la presente invención adecuada para usarse para la síntesis de nanopartículas *IF* con un comportamiento tribológico superior esperado. El aparato 10 incluye una cámara 12 de reacción vertical para montar en un horno 15, una cámara 14 de evaporación separada, y una unidad 16 de control. Un puerto de salida 17 de la cámara 14 de evaporación es conectable con un puerto de entrada de IN₁ de la cámara 12 de reacción a través de una tubería de conexión de flujo de gas (no se muestra aquí).
- 50 En el presente ejemplo, el horno **15** se diseña como un horno de dos zonas, operable para controlar el perfil de temperatura en la cámara de reacción. La cámara **12** de reacción tiene puertos de entrada **IN**₁ e **IN**₂ independientes en extremos opuestos de la cámara **12** para introducir dos gases (agentes) de reacción, respectivamente, por ejemplo, TiCl₄ y H₂S, y un puerto de salida **GO** de gas. Los flujos de estos agentes de reacción en direcciones opuestas hacia una zona de reacción en la cámara de reacción se ayudan mediante un gas inerte, N₂, y se forma
- 55 una mezcla de gases de TiCl₄ y H₂S en la zona de reacción. La unidad **16** de control incluye, entre otros, un controlador **16A** de flujo de masa (por ejemplo, TYLAN modelo FC260 disponible en el mercado en Tylan General, USA) operable para controlar el flujo de salida de H₂S, y un controlador **16B** de flujo adecuado para controlar el flujo de gas adicional para diluir el H₂S mezclándolo con una corriente de gas inerte o una mezcla de gases inertes con

Se ha de observar la diferencia entre las Figuras 11A y 11B en topología, número de capas, y la ausencia de un núcleo hueco en *IF*-TiS₂.

un agente reductor. Además, en el aparato 10 se proporciona un filtro 18 configurado y alojado de forma apropiada para recoger el producto (nanopartículas). Preferentemente, el filtro 18 está separado espacialmente de las paredes interiores de la cámara 12 de reacción.

- Los vapores del precursor (TiCl₄) se prepararon con antelación en la cámara 14 de evaporación separada. La última 5 incluye una botella 14A de lavado de gas, una fuente de temperatura (no se muestra aquí) alojada de forma apropiada adyacente a la botella 14A y operable para controlar el calor del TiCl4 líquido mientras está en la botella 14A. Las disposiciones de válvula 14B y 14C se proporcionan para presentar una derivación para el fluio de nitrógeno. Esta derivación proporciona un flujo de nitrógeno limpio en lugar de uno enriguecido con TiCl4 en ciertos momentos de la reacción. Esto mejora el procedimiento sintético dado que previene el flujo del precursor TiCl₄
- 10 altamente reactivo durante las etapas de calentamiento y enfriamiento de la síntesis. Para este fin, cada válvula se puede desplazar (va sea por un operador o automáticamente) entre su posición II (que se usa para lavar abundantemente el aparato con gas nitrógeno puro) y su posición II (que se usa para detener el lavado abundante del gas nitrógeno puro) durante la reacción. El vapor del precursor (TiCl₄) se transporta desde la cámara 14 de evaporación a la cámara 12 de reacción mediante un flujo de gas auxiliar. El gas vehículo es un gas inerte, que se 15 puede mezclar con un agente reductor (H₂ o/y CO).
 - La unidad 16 de control se configura para controlar los flujos de gas y la operación de las fuentes de temperatura. Se

ha descubierto que la temperatura de precalentamiento es un factor muy significativo, que determina la cantidad de precursor suministrado a la cámara 12 de reacción. El caudal de nitrógeno a través de la botella 14A también afecta a la corriente de precursor de tetracloruro de titanio.

- 20 Este aparato de diseño de dos cámaras con la configuración vertical de la cámara de reacción mejora considerablemente el control del tamaño y la forma de las nanopartículas sintetizadas. Los mecanismos de nucleación y crecimiento establecidos con la cámara de reacción vertical (Figura 1) proporcionan nanopartículas con una forma esférica casi perfecta; un núcleo hueco pequeño o ningún núcleo hueco y numerosas capas, que son adecuadas de forma ideal para aliviar la fricción y el desgaste, así como para otras aplicaciones diferentes tales como materiales nanocompuestos ultrafuertes, catalizadores muy selectivos y reactivos, celdas solares fotovoltaicas, 25
 - etc. Usando reacciones similares, es probable que los mecanismos de nucleación y crecimiento proporcionen muchos otros tipos de nanopartículas IF con un comportamiento tribológico superior esperado.
- La Figura 2 muestra un ejemplo de un aparato que no está de acuerdo con la invención. El aparato 100 incluye una 30 cámara 112 de reacción horizontal asociada a un horno 115 de forma individual, y una cámara 14 de evaporación separada configurada como se ha descrito anteriormente. La cámara 112 reacción tiene una disposición de puerto de entrada IN (para introducir los agentes de reacción TiCl₄ y H₂S) y una disposición de puerto de salida OA. Se usa una unidad 16 de control para controlar la operación del horno 115 para controlar de ese modo el perfil de temperatura en la cámara **112** de reacción. El caudal de H₂S, así como el de N₂, se controlan de forma apropiada como se ha descrito anteriormente. Los vapores de TiCl₄ se obtuvieron mediante calentamiento previo del TiCl₄ 35
- líquido en una botella de lavado de gas (cámara de evaporación). El vapor de TiCl₄ se transporta desde la cámara 14 de evaporación a la cámara 112 de reacción mediante un flujo de gas N_2 auxiliar. El producto resultante (TiS₂ en polvo) se recoge para análisis en la superficie de la cámara de reacción.

Ejemplos

40 Ejemplo 1: Preparación de nanopartículas de *IF*-TiS₂ en el aparato basado en el reactor vertical de la Figura 1

Con el fin de mantener una atmósfera exenta de agua y oxígeno, la cámara 12 de reacción se mantuvo permanentemente a 500 °C y con un flujo de gas N2 (20 ml/min) hasta poco antes de que comenzara el procesamiento, cuando se retira del horno 15. En este momento, la cámara 12 de reacción se abre y se limpia. Al comienzo del procedimiento, la cámara 12 de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y los

- 45 gases de reacción, excepto el precursor (tetracloruro de titanio), se suministraron a los puertos de entrada lavando abundantemente el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas de la salida GO de los gases de la cámara 12 de reacción. Este procedimiento elimina la mayoría de los gases atmosféricos residuales, tales como vapor de agua y oxígeno de la cámara de reacción. Esta etapa es muy importante para la síntesis, dado que tanto el producto final (TiS2) como especialmente el precursor (TiCl₄) son muy sensibles a la humedad. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno
- 50

15.

Se usaron puertos de entrada IN₁ e IN₂ independientes para ambos gases de reacción, es decir TiCl₄ y H₂S. formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El caudal de H₂S (3-20 cm³/min) se controló por medio de un controlador 16A de flujo de masa TYLAN modelo FC260. El H₂S se diluyó por mezcla de este gas

55 con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción) usando otro controlador **16B** de flujo. Los vapores de TiCl₄ se obtuvieron por precalentamiento del TiCl₄ líquido en la botella 14A de lavado de gas de la cámara 14 de evaporación. El vapor de TiCl₄ se transportó a la cámara 12 de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de TiCl₄ se mantuvo habitualmente entre 100 y 130 °C, que está cerca de su punto de

ES 2 664 405 T3

ebullición de 136,5 °C. Como se ha indicado anteriormente, la temperatura de precalentamiento es un factor significativo, que determina la cantidad de precursor suministrada a la zona de reacción. El caudal de nitrógeno a través de la botella **14A** (10-100 cm³/min) afecta también a la corriente del precursor de tetracloruro de titanio. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas del reactor.

La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (TiCl₄ y H_2S), y cerca del filtro **18** se varió habitualmente entre 650-750 °C. Esta temperatura se seleccionó basándose en las propiedades del sistema Ti-S.

Se procesaron varios experimentos a temperaturas superiores (hasta 800 °C) en la cámara de reacción.

5

20

50

10 La reacción inició con el flujo de vapor de TiCl₄ durante 30-60 min y se interrumpió por terminación del precalentamiento del precursor de TiCl₄ y el uso del sistema de derivación, que proporciona flujo continuo de N₂ para el lavado abundante del sistema. Fue seguido de un corto periodo de recocido (10-15 min), que permite que las últimas porciones del precursor de tetracloruro de titanio suministrado reaccionen completamente. Después de eso, el reactor se bajó para enfriamiento. La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies del reactor de cuarzo.

Ejemplo 2: Preparación de nanoestructuras de tipo fullereno de TiS₂ en el aparato basado en reactor horizontal de la Figura 2 que no está de acuerdo con la invención

La cámara **112** de reacción se limpió de una forma similar a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 con el fin de mantener una atmósfera exenta de agua y oxígeno. Posteriormente, la cámara de reacción se insertó en el horno **115**.

La temperatura en la cámara **112** de reacción horizontal se controló por medio de un horno **115** de zona individual. El vapor de TiCl₄ se preparó en la cámara (**14** en la **Figura 1**) de evaporación separada y se suministró a la cámara **112** de reacción de una forma similar a la que se realizó en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. La temperatura de la cámara **112** de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (TiCl₄ y H₂S), se varió en el intervalo

25 de 650-750 °C. El TiS₂ en polvo resultante se recogió para análisis en la superficie de la barquilla del reactor. Sin embargo, se impidió la recogida del producto dado que el producto fue arrastrado por el gas portador hasta la trampa.

Ejemplo 3: Preparación de nanoestructuras de tipo fullereno de WS₂ en el aparato basado en reactor horizontal de la Figura 2 que no está de acuerdo con la invención

- 30 La cámara 112 de reacción se limpió de una forma similar a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 con el fin de mantener una atmósfera exenta de agua y oxígeno. Posteriormente, la cámara de reacción se insertó en el horno 115.
- La temperatura en la cámara **112** de reacción horizontal se controló por medio de un horno **115** de zona individual. El precursor seleccionado WO₂Cl₂ se calentó hasta 270-290 °C en la cámara (**14** en la **Figura 1**) de evaporación 35 separada y su vapor se suministró a la cámara **112** de reacción de una forma similar a la que se realizó en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. La temperatura de la cámara **112** de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (precursor que contiene metal y H₂S), se varió en el intervalo de 700-850 °C. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción.
- 40 El WS₂ en polvo resultante se recogió para análisis en la superficie de la barquilla del reactor. Sin embargo, se impidió la recogida del producto dado que el producto fue arrastrado por el gas portador hasta la trampa. Las nanopartículas resultantes se muestran en la Figura 6. Como se puede observar, las *IF*-WS₂ obtenidas en el presente ejemplo no son tan perfectas y tienen un núcleo hueco. Esto se puede explicar por la inhomogeneidad de los parámetros de reacción en el reactor horizontal seleccionado.
- 45 En otros experimentos se usó gas formador, que contenía un 1-10 % de H₂ en N₂, en lugar de nitrógeno puro para transportar el precursor que contiene metal o diluir el H₂S.

Además, se realizó una serie similar de experimentos usando reactores horizontales partiendo de WBr₅ (ebulle a 333 °C, precalentado a 290-330 °C). Se usaron diferentes combinaciones de gas portador (nitrógeno puro o nitrógeno enriquecido con hidrógeno). El material resultante consistió en nanopartículas *IF* junto con productos secundarios (plaquetas de materiales amorfos), como se revela mediante análisis por TEM. Se observaron diferentes nanopartículas tanto con núcleo hueco como sin núcleo hueco.

Ejemplo 4: Preparación de nanopartículas de IF-WS2 en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

Al principio del procedimiento, la cámara **12** de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (WBr₅), a los puertos de entrada lavando abundantemente

el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas en la salida GO de los gases de la cámara 12 de reacción. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno 15.

- Se usaron puertos de entrada independientes IN_1 e IN_2 para ambos gases de reacción, es decir WBr₅ y H₂S, 5 formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de WBr₅ se obtuvieron por precalentamiento del precursor WBr₅ en la botella **14A** de lavado de gas de la cámara **14** de evaporación y se transportaron a la cámara 12 de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de WBr₅ se mantuvo habitualmente entre 290 y 330 °C, que está cerca de su punto de ebullición de 333 °C. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1
- 10 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción.

La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (WBr₅ y H₂S), y cerca del filtro 18 se varió habitualmente entre 700-850 °C.

La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies de la cámara de reacción de cuarzo. 15

Ejemplo 5: Preparación de nanopartículas de *IF*-MoS₂ en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

Al principio del procedimiento, la cámara 12 de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (Mo(CO)₅), a los puertos de entrada lavando abundantemente el sistema durante 10-15 min. Posteriormente, la cámara de reacción se insertó en el horno 15.

20 Se usaron puertos de entrada independientes IN_1 e IN_2 para ambos gases de reacción, es decir Mo(CO)₅ y H₂S, formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de Mo(CO)₅ se obtuvieron por precalentamiento del precursor WBr5 en la botella 14A de lavado de gas de la cámara 14 de evaporación y se transportaron a la cámara 12 de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de Mo(CO)₅ se mantuvo 25 habitualmente entre 160 y 200 °C, que está cerca de su punto de ebullición de 150 °C.

La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (Mo(CO)₅ y H₂S), y cerca del filtro **18** se varió habitualmente entre 650-850 °C.

La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies del reactor de cuarzo.

30 Ejemplo 6: Preparación de nanopartículas de *IF*-WS₂ en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

Al principio del procedimiento, la cámara 12 de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (WCl₄), a los puertos de entrada lavando abundantemente el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas en la salida GO de los gases de la cámara 12 de reacción. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno 15.

35

Se usaron puertos de entrada independientes IN_1 e IN_2 para ambos gases de reacción, es decir WCl₄ y H₂S, formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de WCl₄ se obtuvieron por precalentamiento del precursor en la botella 14A de lavado de gas de la cámara 14 de evaporación y se transportaron a la cámara 12 de

- 40 reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de WCl₄ se mantuvo habitualmente entre 200 y 400 °C con el fin de proporcionar la cantidad necesaria de precursor suministrada a la reacción. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción.
- La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (WCl₄ y H₂S), 45 y cerca del filtro 18 se varió habitualmente entre 700-850 °C.

La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies de la cámara de reacción de cuarzo.

Ejemplo 7: Preparación de nanopartículas de IF-WS₂ en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

Al principio del procedimiento, la cámara 12 de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se 50 suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (WCI5), a los puertos de entrada lavando abundantemente el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas en la salida GO de los gases de la cámara 12 de reacción. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno 15.

Se usaron puertos de entrada independientes IN_1 e IN_2 para ambos gases de reacción, es decir WCl₅ y H₂S, formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de WCl₅ se obtuvieron por precalentamiento del precursor WCl₅ en la botella **14A** de lavado de gas de la cámara **14** de evaporación y se transportaron a la cámara

5 12 de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de WCl₅ se mantuvo habitualmente entre 250 y 285 °C. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción.

La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (WCl₅ y H_2S), y cerca del filtro **18** se varió habitualmente entre 700-850 °C.

- 10 Dado que la valencia formal del tungsteno en el precursor (WCl₅) difiere de la valencia en el producto esperado (WS₂), se requirió una reducción adicional del metal. El exceso de H₂S en la atmósfera de reacción actúa como agente reductor aunque, sin embargo, en parte de los experimentos se usó un flujo adicional de H₂ para este fin. El flujo adicional de hidrógeno (1-10 % de hidrógeno en nitrógeno en lugar de N₂ puro) se suministró conjuntamente con el precursor o bien mezclado con H₂S.
- 15 La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies de la cámara de reacción de cuarzo.

Ejemplo 8: Preparación de nanopartículas de /F-WS₂ en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

Al principio del procedimiento, la cámara 12 de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (WCl₆), a los puertos de entrada lavando abundantemente
 el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas en la salida GO de los gases de la cámara 12 de reacción. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno 15.

Se usaron puertos de entrada independientes **IN**₁ e **IN**₂ para ambos gases de reacción, es decir WCl₆ y H₂S, formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de WCl₆ se obtuvieron por precalentamiento del precursor WCl₆ en la botella **14A** de lavado de gas de la cámara **14** de evaporación y se transportaron a la cámara **12** de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de WCl₆ se mantuvo habitualmente entre 275 y 345 °C. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción.

30 La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (WCl₆ y H₂S), y cerca del filtro **18** se varió habitualmente entre 700-850 °C.

35

Dado que la valencia formal del tungsteno en el precursor (WCl₆) difiere de la valencia en el producto esperado (WS₂), se requirió una reducción adicional del metal. El exceso de H₂S en la atmósfera de reacción actúa como agente reductor aunque, sin embargo, en parte de los experimentos se usó un flujo adicional de H₂ para este fin. El flujo adicional de hidrógeno (1-10 % de hidrógeno en nitrógeno en lugar de N₂ puro) se suministró conjuntamente con el precursor o bien mezclado con H₂S.

La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies de la cámara de reacción de cuarzo.

Ejemplo 9: Preparación de nanopartículas de *IF*-MoS₂ en el aparato basado en reactor vertical de la Figura 1

- 40 Al principio del procedimiento, la cámara **12** de reacción se cerró herméticamente desde el exterior del horno, y se suministraron los gases de reacción, excepto el precursor (MoCl₅), a los puertos de entrada lavando abundantemente el sistema durante 10-15 min. Se mantuvo una ligera sobrepresión (aproximadamente 1,1 bar) a un valor constante mediante la trampa de gas en la salida **GO** de los gases de la cámara **12** de reacción. Posteriormente, el reactor se insertó en el horno **15**.
- 45 Se usaron puertos de entrada independientes IN₁ e IN₂ para ambos gases de reacción, es decir MoCl₅ y H₂S, formándose la mezcla de los reactivos en la propia cámara de reacción. El H₂S (3-20 cm³/min) se mezcló con una corriente de N₂ gas (10-200 cm³/min en esta reacción). Los vapores de MoCl₅ se obtuvieron por precalentamiento del precursor en la botella **14A** de lavado de gas de la cámara **14** de evaporación y se transportaron a la cámara **12** de reacción mediante un flujo auxiliar de N₂ gas. La temperatura de la fuente de MoCl₅ se mantuvo habitualmente entre 200 y 265 °C. Se mantuvo una pequeña sobrepresión (1,1 bar) mediante el uso de una trampa de gas llena
 - con una solución de NaOH (5 %) en el puerto de salida de gas de la cámara de reacción. La temperatura en la zona de la cámara de reacción, en la que se mezclan y reaccionan los dos gases (MoCl₅ y

H₂S), y cerca del filtro **18** se varió habitualmente entre 700-850 °C.

Dado que la valencia formal del molibdeno en el precursor (MoCl₅) difiere de la valencia en el producto esperado

 (MoS_2) , se requirió una reducción adicional del metal. El exceso de H_2S en la atmósfera de reacción actúa como agente reductor aunque, sin embargo, en parte de los experimentos se usó un flujo adicional de H_2 para este fin. El flujo adicional de hidrógeno (1-10 % de hidrógeno en nitrógeno en lugar de N_2 puro) se suministró conjuntamente con el precursor o bien mezclado con H_2S .

5 La parte principal del material sintetizado se recogió en el filtro. Además, se encontraron pequeñas porciones del producto en polvo adheridas a las superficies de la cámara de reacción de cuarzo.

ANÁLISIS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Los productos se analizaron principalmente por medio de diversas técnicas de microscopía electrónica. Se usaron

- los siguientes microscopios: microscopio de barrido electrónico ambiental (Philips FEI-XL30 E-SEM); microscopio electrónico de transmisión (Philips CM120 TEM), equipado con un detector EDS (Microanalizador EDAX-Phoenix); microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) con cañón de emisión de campo (FEI Technai F30), equipado con un espectrómetro de pérdida de energía electrónica en paralelo (filtro de formación de imágenes GIF (Gatan)). La simulación de las micrografías de HRTEM de TiS₂ se obtuvo usando el software de simulación de imágenes MacTempas. Se realizaron análisis complementarios mediante difracción de rayos X de polvo (XRD).
- 15 El examen mediante TEM del polvo obtenido en el sistema horizontal (Ejemplo 2) reveló la presencia de nanoestructuras de jaula cerrada en el producto (Figura 3). El tamaño de partícula habitual observado fue de aproximadamente 100 nm, variando el tamaño de las nanopartículas entre 50 y 150 nm. La distribución de tamaño amplia es un reflejo de la inhomogeneidad de las condiciones de reacción en este sistema. El rendimiento de las nanopartículas de jaula cerrada en estos experimentos fue de hasta un 30 %, dependiendo de las condiciones de reacción. El material remanente, que se reveló mediante SEM y TEM, estaba compuesto por plaquetas de TiS₂, de
- unas pocas decenas de nanómetros a 0,5 micrómetros de tamaño cada una.

Se descubrió que el producto del sistema vertical (Ejemplo 1) contenía una fracción perceptiblemente mayor de la fase de *IF*-TiS₂ con unos rendimientos que se aproximaron a un 80 %. Además, la distribución de tamaño de las nanopartículas sintetizadas se descubrió que era perceptiblemente más reducida en el sistema vertical, en comparación con el reactor horizontal. El producto del reactor vertical también terminó siendo más esférico (Figura 4). La inclinación de la muestra en diferentes ángulos de visión no reveló ningún cambio significativo en la forma de las nanopartículas observadas. Estos descubrimientos enfatizaron la ventaja de usar el sistema vertical para la síntesis de los materiales de nanofase *IF*. La variación del tiempo de síntesis no pareció tener una influencia perceptible en la distribución de tamaño de las nanopartículas *IF*-TiS₂.

- 30 Se descubrió que las nanopartículas *IF* resultantes eran consistentes con un mayor número de capas concéntricas que presentan una curvatura relativamente suave. Por ejemplo, la nanopartícula que se muestra en la **Figura 4** consiste en aproximadamente 80 capas concéntricas y esféricas. Estas capas fueron continuas sin ningún orificio o dislocación de los bordes visible observado. Un examen cuidadoso de las nanopartículas sintetizadas no reveló ningún modo de crecimiento espiral en las capas moleculares del material. En su lugar, se pudo descifrar un modo de crecimiento capa a capa, casi epitaxial. Las capas observadas son completas y están separadas las unas de las
- otras.

En varios casos, se descubrió que los núcleos de las nanopartículas de TiS₂ observadas estaban compuestos por una diversidad de pequeños centros *IF* esféricos, que están adheridos conjuntamente. Como regla, tales nanopartículas se descubrieron preferentemente en los experimentos con un caudal definitivamente mayor del precursor TiCl₄ (precalentamiento a 130-140 °C). Por ejemplo, varios de tales centros son visibles en la imagen de

- 40 precursor TiCl₄ (precalentamiento a 130-140 °C). Por ejemplo, varios de tales centros son visibles en la imagen de TEM de la nanopartícula que se muestra en la Figura 3. Los límites entre estos núcleos no se pueden distinguir de forma clara en el núcleo de la nanopartícula, mientras que las capas periféricas envuelven el núcleo dividido en un resto esférico individual.
- La imagen de HRTEM de una parte de una nanopartícula de tipo fullereno de TiS₂ cerrada se muestra en la **Figura** 5A junto con su imagen simulada. Una concordancia satisfactoria entre las imágenes real y simulada es indicativa de la asignación correcta de la estructura de la nanopartícula. No obstante, se ha de observar que la simulación se refiere al material masivo (1T), que es plano, mientras que las nanopartículas de *IF*-TiS₂ están curvadas y su estructura no es completamente proporcional, debido a que el número de átomos es diferente en cada una de las capas anidadas concéntricas.
- 50 Se descubrió que la distancia intercapa obtenida a partir del análisis de Fourier (recuadro de la **Figura 4**), o bien medición directa (**Figura 5 B**) era de 0,58 nm. Este valor representa una expansión de aproximadamente un 1,8 % en comparación con la separación de capa a capa en las IT-TiS₂ másicas (0,57 nm). La distancia intercapa no pareció variar a lo largo del volumen total de la nanopartícula. Este resultado está en buena concordancia con los experimentos de XRD, en los que el material sintetizado se identificó como 1T-TiS₂. No obstante, presenta un
- 55 contraste definido con las nanopartículas de *IF*-WS₂ y MoS₂ sintetizadas, sintetizadas por reacción de H₂S con los respectivos óxidos, en las que se observaron a menudo grandes separaciones entre las láminas moleculares. Estas separaciones pueden estar asociadas a cambios rápidos inducidos por tensión en la topología de las capas de una estructura doblada irregularmente a facetada. Se descubrió que esta topología es habitual en las nanopartículas que

se producen mediante la reacción de H_2S con el respectivo óxido, que comienza en la superficie de la nanopartícula y transcurre hacia el interior consumiendo el núcleo de óxido.

En los experimentos a alta temperatura (800 °C), se observaron nanopartículas que tenían una forma distorsionada. Además, el rendimiento global de las *IF*-TiS₂ a altas temperaturas fue bajo (aproximadamente un 10 %), siendo la parte principal plaquetas de TiS₂.

Se sometió a ensayo una diversidad de otros precursores para su aptitud para obtener materiales de tipo fullereno de una forma similar. Las nanopartículas resultantes tanto de MoS₂ como de WS₂ (**Figuras 6-10**) se obtuvieron a partir de una diversidad de materiales de partida. Se descubrió que la mayoría de las nanopartículas recién obtenidas difería de sus análogas, obtenidas por reducción-sulfuración de plantillas de óxido. Más específicamente, las nanopartículas obtenidas a partir de los vapores de precursores que contienen metal fueron más esféricas, con

10 las nanopartículas obtenidas a partir de los vapores de precursores que contienen metal fueron más esféricas, con menos cantidad de efectos. Además, tenían un núcleo hueco pequeño, si estaba presente, tal como se descubrió en el caso de TiS₂.

EXPERIMENTOS TRIBOLÓGICOS

5

Se usó una bola de un ensayador plano¹ para los experimentos tribológicos presentes. Se usó una carga de 50 gramos en estos experimentos. Se midió el coeficiente de rozamiento al final del procesamiento de 20 ciclos, en el que prevaleció un régimen tribológico estable.

Para someter a ensayo la eficacia de las partículas de *IF*-TiS₂ producidas mediante el procedimiento de la presente invención como lubricante sólido, se realizó una serie de experimentos tribológicos. Se descubrió que la adición de una pequeña cantidad (1 %) de *IF*-TiS₂ en polvo disminuye considerablemente (10 veces) el coeficiente de rozamiento del aceite puro - de 0,29 a 0,03. Un ensayo similar con un 1 % de polvo masivo (1T-TiS₂) añadido al aceite, conduce a un coeficiente de rozamiento de 0,07, es decir el doble que el de la fase *IF*. Aquí se debe hacer énfasis en que la parte usada para los ensayos tribológicos contenía no más de un 50 % de *IF*-TiS₂, siendo el resto plaquetas de 1T-TiS₂. Los datos recogidos sugieren que la forma de las *IF*-TiS₂ de la invención podría desempeñar un papel fundamental en la disminución del coeficiente de rozamiento. Las nanopartículas casi perfectamente esféricas con tamaños que varían en el intervalo de 30-70 nm y hasta un espesor de 100 capas moleculares obtenidas con el sistema vertical podrían proporcionar rozamiento por rodadura y deslizamiento eficaces. Se hace énfasis en el importante papel desempeñado por la forma esférica de las nanopartículas en la provisión de

estables y compatibles. 30 Comparación entre nanopartículas *IF* obtenidas en el procedimiento de la presente invención y nanopartículas *IF* conocidas:

Las nanopartículas de *IF*-TiS₂ obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención en un reactor vertical, consisten por lo general en aproximadamente cien capas y se forman rápidamente, durante un periodo de solo unos pocos minutos o menos. Tienen una forma esférica, y su parámetro de red cristalina (c) es constante a lo largo del eje radial de la nanopartícula, lo que sugiere que padecen una tensión relativamente minoritaria. La Tabla 2 junto

rozamiento por rodadura con un coeficiente de fricción y un desgaste reducidos. Estas nanopartículas también son

- 35 eje radial de la nanopartícula, lo que sugiere que padecen una tensión relativamente minoritaria. La Tabla 2 junto con la Figura 11 hacen una comparación concisa entre la morfología y algunas de las propiedades de las nanopartículas de *IF*-TiS₂ obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención y las nanopartículas de *IF*-WS₂ obtenidas mediante los procedimientos conocidos en la técnica.
- La siguiente **Tabla 2** compara las características representativas de las nanopartículas de WS₂ de tipo fullereno obtenidas mediante la reacción conocida de H₂S gas con nanopartículas de óxido de tungsteno, y las nanopartículas de TiS₂ obtenidas a partir de vapor de cloruro de titanio de acuerdo con la presente invención.

Tabla 2: Comparación entre las características representativas de las nanopartículas de *IF*-WS₂ obtenidas mediante la reacción conocida y las nanopartículas de *IF*-TiS₂ obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención.

	IF-TiS ₂	IF-WS ₂
Tamaño habitual	60-100 nm	60-200 nm
Número de capas	50-120	20-30
Núcleo	Sin núcleo o núcleo muy pequeño observado	Núcleo hueco vacío
Forma global de la nanopartícula	Básicamente esférica	Parcialmente facetada, no esférica
Duración de crecimiento estimada	Minutos	Horas
Mecanismo de crecimiento	Nucleación y crecimiento	Sulfuración y reducción sinérgica; difusión controlada

A diferencia de las *IF*-WS₂ (MoS₂)⁵⁻⁷ sintetizadas previamente, las nanopartículas de jaula cerrada de disulfuro de titanio producidas mediante el procedimiento de la presente invención tienen un núcleo hueco pequeño o no poseen tal núcleo. La distancia intercapa (0,58 nm) se conserva a lo largo del volumen total de la nanopartícula. Los presentes resultados son indicativos del hecho de que las capas de disulfuro de titanio comienzan a crecer desde un

- 5 núcleo pequeño, obedeciendo de ese modo el mecanismo ubicuo de nucleación y crecimiento. La presente síntesis de *IF*-TiS₂ se puede contemplar como una nucleación homogénea de las estructuras de tipo fullereno desde agrupaciones embrionarias formadas en la fase de vapor, a diferencia de la nucleación heterogénea de *IF*-WS₂ (MoS₂) sobre las superficies de las respectivas plantillas de óxido.
- El vapor de TiCl₄ cruza el flujo de H₂S, saliendo desde un tubo situado de forma opuesta a una temperatura relativamente elevada (650-750 °C), lo que proporciona una alta velocidad de reacción. Dado que las aglomeraciones de TiS₂ formadas en la fase gaseosa no son volátiles, se condensan en un núcleo pequeño. Está bien establecido que el encogimiento de tamaño de las láminas de grafeno (u otro TiS₂ de tipo material estratificado) hace inestable la estructura plana dando como resultando el plegamiento o la formación de una estructura de jaula cerrada. Una vez se forman tales núcleos de jaula cerrada de TiS₂ en la fase de vapor del reactor se adsorbe TiCl₄
- 15 sobre su superficie y reacciona con el H₂S gas. Esta reacción se produce de una forma casi epitaxial altamente controlada, es decir, con un frente de crecimiento individual que conduce a un modo de crecimiento capa a capa. Este modo de crecimiento supone limitaciones geométricas mínimas, y por lo tanto las nanopartículas son perceptiblemente más esféricas que las nanopartículas *IF* informadas previamente. Las morfologías esféricas con una curvatura relativamente suave exhibidas por estas nanopartículas sugiere que el doblado de las láminas
- 20 moleculares da como resultado dislocaciones o defectos distribuidos de forma continua, a diferencia de las estructuras más facetadas observadas en las *IF*-WS₂ sintetizadas previamente, en las que los defectos se localizan en los límites del grano. El número bastante mayor de capas observado en las nanopartículas de *IF*-TiS₂ que experimentan interacciones de van der Waals puede compensar las energías de doblado y dislocación y sumarse a la estabilidad de tales nanopartículas esféricas.
- Las pequeñas cristalitas, formadas durante las etapas iniciales de la reacción en fase gaseosa, colisionan en la fase de vapor. Cuando la energía cinética de la colisión no es lo suficientemente elevada para separar las partículas que colisionan, se agregan formando núcleos de múltiples núcleos. Estas nanopartículas agregadas sirven como plantillas que posteriormente se envuelven con capas adicionales de TiS₂ sobre su superficie. De ese modo se obtiene una nanopartícula de tipo fullereno con múltiples núcleos (véase la Figura 3). La distribución de tamaño
- 30 bastante reducida de las nanopartículas de *IF*-TiS₂ en el sistema vertical es particularmente notable. En la actualidad, se puede recurrir a dos posibles explicaciones para este efecto. Una vez que las nanopartículas alcanzan un tamaño crítico, que coincide con su estabilidad termodinámica, su velocidad de crecimiento disminuye perceptiblemente, mientras que los núcleos más pequeños continúan creciendo rápidamente hasta que alcanzan un tamaño similar. Una posible razón adicional para la distribución de tamaño reducida es que las nanopartículas más grandes no pueden flotar en el vapor y caen sobre el filtro, en el que quedan enterradas rápidamente bajo la
- siguiente capa de nanopartículas, y se ralentiza su crecimiento.

La constancia de la distancia entre las capas (c) en la dirección radial, y su forma casi perfectamente esférica indican que las presentes nanopartículas *IF* padecen muy poca tensión. Este fenómeno es el resultado del mecanismo de nucleación y crecimiento que se consigue en la presente invención, y tiene un impacto favorable en el comportamiento tribológico de tales nanopartículas.

Otros calcogenuros metálicos *IF*, por ejemplo nanopartículas de *IF*-WS₂ y MoS₂, sintetizados mediante un procedimiento similar al que se ha mostrado a modo de ejemplo anteriormente para TiS₂, proporcionan nanopartículas esféricas similares que consisten en numerosas capas (**Figuras 6-10**). Parece que las nanopartículas obtenidas a partir de vapores de un precursor que contiene metal siguen el mismo mecanismo de crecimiento

45 (nucleación y crecimiento). Esta topología favorece la rodadura y el deslizamiento de las nanopartículas, proporcionando un comportamiento tribológico mejorado para el lubricante sólido *IF*. Dado que las *IF*-WS₂ y MoS₂ son los materiales de elección para tales aplicaciones, el control mejorado de la morfología de las nanopartículas, como se presenta en la presente invención para *IF*-TiS₂, también conduce a un comportamiento tribológico superior de estos lubricantes sólidos.

50

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (IF), comprendiendo el procedimiento:

 (a) preparar un vapor de precursor metálico, seleccionado entre vapor de haluro metálico, vapor de carbonilo metálico, vapor de compuesto organometálico y vapor de oxihaluro metálico, en una cámara de evaporación separada;

(b) alimentar el vapor de precursor metálico desde dicha cámara de evaporación separada a una cámara de reacción para que fluya hacia la zona de reacción en dicha cámara de reacción a lo largo de una ruta vertical para interaccionar con al menos un material de calcógeno en fase gaseosa que fluye hacia dicha zona de reacción en una ruta vertical en una dispersión en una ruta vertical en una dispersión en una dispersión en una dispersión en una ruta vertical en una dispersión en una ruta vertical en una dispersión en una dispersión en una dispersión en una dispersión en una ruta vertical en una dispersión en una dispersión en una dispersión en una ruta vertical en una dispersión en una dis

- 10 reacción en una ruta vertical en una dirección opuesta a la del flujo de vapor del precursor metálico, y controlar las condiciones de temperatura en dicha zona de reacción de un modo tal que permitan la formación del producto de nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (IF).
 - 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:

5

variar de forma controlable el flujo de dicho vapor de precursor metálico en dicha cámara de reacción para
 controlar la cantidad, morfología y tamaño de las nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (IF) producidas de ese modo en forma sólida.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material de calcógeno se suministra a la zona de reacción por medio de un portador inerte.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material de calcógeno contiene 20 hidrógeno.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho material de calcógeno se selecciona entre H_2S , H_2Se y H_2Te y las mezclas de los mismos.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material de calcógeno está mezclado opcionalmente con H_2 y/o CO.

25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el dicho gas inerte se selecciona entre N₂, He, Ne, Ar, Kr y Xe.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho metal se selecciona entre In, Ga, Sn y un metal de transición.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que dicho metal de transición se selecciona entre Mo,
30 W, V, Zr, Hf, Pt, Pd, Re, Nb, Ta, Ti, Cr y Ru.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho precursor metálico se selecciona entre los siguientes compuestos: Carbonilo de cromo, Yoduro de cromo (III), Cloruro de cromo (IV), Fluoruro de cromo (V), Fluoruro de cromo (VI), Cloruro de cromilo, Trimetilgalio, Bromuro de hafnio, Cloruro de hafnio, Yoduro de hafnio, Cloruro de crobonilo, Cloruro de molibdeno (V), Fluoruro de molibdeno (V),

- 35 Oxitricloruro de molibdeno (V), Fluoruro de molibdeno (VI), Oxitetrafluoruro de molibdeno (VI), Oxitetracloruro de molibdeno (VI), Dioxidicloruro de molibdeno (VI), Cloruro de niobio (IV), Fluoruro de niobio (IV), Yoduro de niobio (IV), Sromuro de niobio (V), Cloruro de niobio (V), Fluoruro de niobio (V), Oxibromuro de niobio (V), Oxibromuro de niobio (V), Oxicloruro de niobio (V), Dioxifluoruro de niobio (V), Bromuro de paladio (II), Yoduro de paladio (II), Bromuro de platino (II), Br
- 40 platino (IV), Cloruro de platino (IV), Fluoruro de platino (IV), Yoduro de platino (IV), Fluoruro de platino (VI), Carbonilo de renio, Bromuro de renio (III), Cloruro de renio (III), Yoduro de renio (III), Cloruro de renio (IV), Fluoruro de renio (IV), Fluoruro de renio (IV), Bromuro de renio (V), Cloruro de renio (V), Fluoruro de renio (V), Cloruro de renio (V), Cloruro de renio (V), Oxitetracloruro de renio (VI), Oxitetrafluoruro de renio (VI), Fluoruro de renio (VI), Trioxicloruro de renio (VII), Dioxitrifluoruro de renio (VII), Oxipentafluoruro de renio (VII), Rutenio dodecacarbonilo,
- 45 Bromuro de rutenio (III), Cloruro de rutenio (III), Fluoruro de rutenio (III), Yoduro de rutenio (III), Fluoruro de rutenio (III), Fluoruro de rutenio (IV), Fluoruro de rutenio (V), Soduro de tántalo (V), Fluoruro de tántalo (V), Fluoruro de tántalo (V), Fluoruro de tántalo (V), Fluoruro de tántalo (IV), Fluoruro de titanio (IV), Fluoruro de tungsteno (II), Cloruro de tungsteno (II), Fluoruro de tungsteno
- 50 tungsteno (V), Fluoruro de tungsteno (V), Oxitribromuro de tungsteno (V), Oxitricloruro de tungsteno (V), Bromuro de tungsteno (VI), Cloruro de tungsteno (VI), Dioxidipoduro de tungsteno (VI), Dioxidipoduro de tungsteno (VI), Fluoruro de tungsteno (VI), Oxitetrabromuro de tungsteno (VI), Oxitetracloruro de tungsteno (VI), Oxitetrafluoruro de tungsteno (VI), Oxitetrafluoruro de tungsteno (VI), Carbonilo de vanadio, Cloruro de vanadio (IV), Fluoruro de vanadio (V), Bromuro de vanadio, Dibromuro de vanadio, Dicloruro
- 55 de vanadilo, Difluoruro de vanadilo, Tribromuro de vanadilo, Tricloruro de vanadilo, Trifluoruro de vanadilo, Cloruro de circonio, Fluoruro de circonio, Yoduro de circonio.

17

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho precursor metálico se selecciona entre TiCl₄, WCl₆, WCl₅, WCl₄, WBr₅, WO₂Cl₂, WOCl₄, MoCl₅, Mo(CO)₅ y W(CO)₆, Ga(CH₃)₃, W(CH₂CH₃)₅ y In(CH₃)₃.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho calcogenuro metálico se selecciona entre TiS₂, TiSe₂, TiTe₂, WS₂, WSe₂, WTe₂, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, SnS₂, SnSe₂, SnTe₂, RuS₂, RuSe₂, RuTe₂, GaS, GaSe, GaTe, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, InS, InSe, Hf₂S, HfS₂, ZrS₂, VS₂, ReS₂ y NbS₂.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el flujo del vapor del precursor metálico se controla mediante al menos uno de los siguientes:

(i) el caudal de un gas inerte que conduce dicho vapor a la cámara de reacción;

5

45

- (ii) la temperatura usada para calentar el precursor metálico para obtener un vapor de dicho precursor metálico.
- 10 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la temperatura de calentamiento está en el intervalo entre 50 grados por debajo del punto de ebullición y hasta el punto de ebullición de dicho precursor metálico.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura en la zona de reacción está en el intervalo de 500 a 900 °C.

15 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además al menos una de las siguientes:

(c) terminar la alimentación del vapor de precursor metálico desde la cámara de evaporación separada a la cámara de reacción deteniendo el calentamiento del precursor metálico en la cámara de evaporación;
 (d) enfriar la zona de reacción y recoger las nanopartículas de calcogenuro metálico de tipo fullereno obtenidas.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que se suministra un flujo de un gas inerte a la zona
20 de reacción después de la etapa (c) y antes de la etapa (d).

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dichas nanopartículas de tipo fullereno obtenidas tienen un diámetro en el intervalo de 10-300 nm.

19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dichas nanopartículas de tipo fullereno obtenidas tienen un diámetro en el intervalo de 30-120 nm.

25 20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además retirar agua y oxígeno de la atmósfera presente en la zona de reacción antes del comienzo del procedimiento.

21. Nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (IF) que tienen un tamaño de diámetro entre 10-300 nm, que no tienen ningún núcleo hueco o tienen un núcleo hueco que no excede de 5 nm o ocupa no más de un 0-5 % del volumen total de la nanopartícula, y que tienen 50 o más capas moleculares.

30 22. Las nanopartículas de calcogenuro metálico de tipo fullereno (IF) de la reivindicación 21, que son nanopartículas de TiS₂ de una forma básicamente esférica que tienen un tamaño de diámetro de 60-100 nm y que tienen 50-120 capas moleculares.

23. Uso de nanopartículas de TiS₂ inorgánicas de tipo fullereno (IF) en un producto, mediante el que más de un 40 % de las nanopartículas están configuradas como las nanopartículas de la reivindicación 22.

24. Aparato de preparación de nanoestructuras IF, comprendiendo el aparato: una cámara de reacción que tiene una zona de reacción, puertos de entrada para la introducción de los gases de reacción en la cámara de reacción para que fluyan a lo largo de una ruta vertical de modo que proporcionen el flujo de gases de reacción en direcciones opuestas hacia la zona de reacción en la que se encuentran y reaccionan entre sí, y un puerto de salida; una cámara de evaporación separada para preparar por separado un vapor de precursor que es uno de los gases de reacción 40 para ser introducido en la cámara de reacción; y una unidad de control configurada y operable para controlar el flujo de vapor de precursor desde la cámara de evaporación a, y a través de, la cámara de reacción.

25. El aparato de la reivindicación 24, en el que la cámara de reacción está configurada para orientarse verticalmente durante la operación del aparato, situándose dichos puertos de entrada de gas en los lados superior e inferior de la cámara de un modo tal que dirijan el vapor de precursor y el otro gas de reacción a lo largo de rutas verticales en direcciones opuestas hacia la zona de reacción en la que los gases se encuentran y reaccionan entre sí.

26. El aparato de la reivindicación 24 o 25, que comprende un horno configurado para permitir la instalación de la cámara de reacción en el mismo.

27. El aparato de la reivindicación 26, en el que el horno está configurado para definir dos regiones de fuente de temperatura en la cámara de reacción.

28. El aparato de la reivindicación 25, que comprende una disposición de filtro para la recogida de un producto que contiene nanoestructuras de una reacción entre los gases de reacción.

29. El aparato de la reivindicación 24, en el que la unidad de control comprende una disposición de válvula asociada a la cámara de evaporación, configurándose dicha disposición de válvula para proporcionar selectivamente un flujo de un gas inerte limpio básicamente exento del vapor de precursor.

5

30. Las nanopartículas de calcogenuro metálico inorgánicas de tipo fullereno (IF) de la reivindicación 21 o 22 obtenidas mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.



FIG.1







FIG. 3







FIG. 5A

FIG. 5B







FIG. 7











FIG. 10



FIG. 11