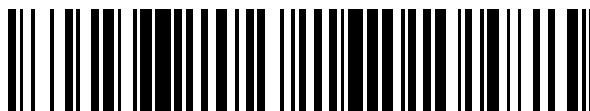


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 029**

51 Int. Cl.:

C01B 25/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014** **PCT/EP2014/079236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015** **WO15097244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014** **E 14820888 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 3087028**

54 Título: **Producción de fosfuro de boro mediante reducción de fosfato de boro con un metal alcalinotérreo**

30 Prioridad:

23.12.2013 EP 13306838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2018

73 Titular/es:

SORBONNE UNIVERSITÉ (33.3%)
21 rue de l'Ecole de Médecine
75006 Paris, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y
UNIV PARIS XIII PARIS-NORD VILLETANEUSE
(33.3%)

72 Inventor/es:

LE GODEC, YANN;
MUKHANOV, VLADIMIR;
SOLOZHENKO, VLADIMIR y
SOKOLOV, PETR

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 675 029 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de fosfuro de boro mediante reducción de fosfato de boro con un metal alcalinotérreo.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento seguro, idóneo, rápido y de bajo coste para la producción de fosfuro de boro (BP).

10 **Antecedentes de la invención**

El fosfuro de boro, BP, es un compuesto semiconductor A^{III}B^V de banda prohibida ancha con una estructura similar al diamante.

15 Es refractario y se caracteriza por una estabilidad térmica y química elevada (de hasta 1500 K en el aire), una conductividad térmica notable y una dureza muy elevada (H_V de aproximadamente 30 GPa) bastante superior a la del carburo de wolframio (de entre 18 y 22 GPa) o el carburo de silicio (25 GPa), los materiales más destacados utilizados en la industria de los materiales muy duros.

20 A pesar de estas extraordinarias propiedades, el fosfuro de boro ha tenido un uso limitado hasta el momento debido a la carencia de procedimientos relativamente sencillos y económicos para su producción. Como consecuencia, el fosfuro de boro no está disponible comercialmente a escala industrial.

25 El fosfuro de boro se ha sintetizado mediante interacción directa de los elementos o mediante reacción entre haluros de boro y fósforo en presencia de sodio. Pueden hacerse crecer cristales individuales de fosfuro de boro mediante la cristalización de soluciones de fundente o mediante reacciones de transporte de gases en hornos de dos zonas.

30 El documento WO 03/065465 y el documento EP 1 564 820 divulgan un procedimiento para la deposición de fosfuro de boro sobre semiconductores. El procedimiento utilizado es la deposición química organometálica en fase de vapor (MOCVD) a presión atmosférica utilizando un sistema de materiales de partida de trietilborano/fosfina/hidrógeno ((C₂H₅)₃B/PH₃/H₂) a una temperatura comprendida entre 950 y 1100°C.

35 El documento GB 931 336 divulga varios procedimientos para la preparación de fosfuro de boro partiendo de fósforo metálico o una aleación del mismo y boro metálico, una aleación de boro o carburo de boro a una temperatura que corresponde por lo menos a la temperatura de sinterización del fosfuro de boro.

40 La patente US nº 3.260.571 divulga la preparación de fosfuros de boro en los que la relación B/P está comprendida entre 6:1 y 100:1. Estos fosfuros de boro se preparan haciendo reaccionar fósforo metálico y boro, haciendo reaccionar haluros de fósforo y haluros de boro, haciendo reaccionar boro y fosfina o a partir de fosfatos y boratos en un metal fundido en presencia de un agente reductor tal como carbono.

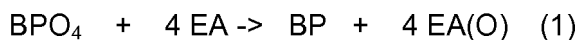
45 Ananthanaryanan *et al.* (Synthesis of single crystal boron phosphide. *Journal of crystal growth*, 1973, vol. 20, páginas 63-67) divulgan la preparación de fosfuro de boro a partir de fósforo metálico, boro y óxidos de boro, una mezcla de boro y pentóxido de fósforo y una mezcla de boro y fosfato de boro.

Como se ilustra por la técnica anterior, los procedimientos empleados para preparar fosfuro de boro requieren, hasta la fecha, reactivos caros, tóxicos y agresivos, una ejecución técnica complicada, una intensidad de trabajo elevada y mucho tiempo para su realización.

50 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento sencillo, idóneo y de bajo coste para la preparación de fosfuro de boro.

Sumario de la invención

55 La presente invención proporciona un procedimiento de este tipo que comprende la reducción de fosfato de boro BPO₄ con por lo menos un metal alcalinotérreo (EA) según la ecuación (1):



60 El procedimiento según la invención puede proporcionar fosfuro de boro de una manera sencilla y económica utilizando materiales de partida fácilmente disponibles, económicos y seguros de un modo muy rápido, superando de esta forma las deficiencias de los procedimientos de la técnica anterior. El procedimiento puede realizarse mediante el simple calentamiento de una mezcla que comprende por lo menos un metal alcalinotérreo y fosfato de boro sin la necesidad de presiones elevadas ni de un equipo complejo, y proporciona fosfuro de boro

en un tiempo de reacción muy corto.

Debido a que la reacción entre el fosfato de boro y un metal alcalinotérreo es muy exotérmica, se produce por medio de una *síntesis a alta temperatura autopropagada*.

El concepto de *síntesis a alta temperatura autopropagada* es bien conocido en la técnica. La síntesis se inicia calentando de forma típica una parte de una mezcla que comprende los reactivos. Una vez iniciada, una ola de reacción exotérmica se extiende a través de la mezcla restante. La ola de combustión mantiene la temperatura y la reacción se produce en la totalidad de la mezcla sin la necesidad de un aporte de calor adicional.

En consecuencia, el procedimiento según la presente invención no precisa que la reacción se realice con un aporte continuo de calor y, por lo tanto, la consecuencia es un consumo de energía reducido.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de fosfuro de boro que comprende la etapa de reducción del fosfato de boro con por lo menos un metal alcalinotérreo (EA), de forma ventajosa calcio y/o magnesio, preferentemente magnesio.

La presente invención también se refiere a la utilización de por lo menos un metal alcalinotérreo, de forma ventajosa calcio y/o magnesio, preferentemente magnesio, como agente reductor para la preparación de fosfuro de boro.

La presente invención se refiere también a la utilización de una mezcla que comprende por lo menos un metal alcalinotérreo, preferentemente calcio y/o magnesio, de forma más preferida magnesio, y fosfato de boro para la preparación de fosfuro de boro.

Ventajosamente, la mezcla comprende también un diluyente químicamente inerte, tal como NaCl.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de fosfuro de boro que comprende la reducción de fosfato de boro con por lo menos un metal alcalinotérreo (EA) según la ecuación (1):



El "metal alcalinotérreo" es un metal del grupo 2 seleccionado de entre berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra). El por lo menos un metal alcalinotérreo es, de forma ventajosa, calcio y/o magnesio, y es, de la forma más preferida, magnesio.

En el contexto de la presente invención, con la expresión "por lo menos un metal alcalinotérreo" se quiere decir un metal alcalinotérreo o una mezcla de dos más metales alcalinotérreos. De forma ventajosa, la reducción se realiza con calcio, magnesio o una mezcla de magnesio y calcio.

La relación de fosfato de boro con respecto al por lo menos un metal alcalinotérreo es de aproximadamente 1:4. Está comprendida normalmente entre 1:3,5 y 1:4,5, de forma ventajosa entre 1:3,8 y 1:4,2. De forma ventajosa, se utiliza un ligero exceso del por lo menos un metal alcalinotérreo con respecto al fosfato de boro; la relación de fosfato de boro con respecto al por lo menos un metal alcalinotérreo está comprendida, por lo tanto, de forma ventajosa, entre 1:4,0 y 1:4,1 y es de forma más preferida de 1:4,1.

A modo de ilustración, si se utilizan dos metales alcalinotérreos EA1 y EA2, la "relación de fosfato de boro con respecto al por lo menos un metal alcalinotérreo de 1:4" corresponde a 1 unidad de fosfato de boro y 4 unidades de (EA1 + EA2).

En la presente invención, la reacción es, de forma ventajosa, una *síntesis a alta temperatura autopropagada*. La reducción de fosfato de boro por medio de un metal alcalinotérreo, tal como magnesio, es muy exotérmica y solo es necesario iniciar la reducción de fosfato de boro por medio del por lo menos un metal alcalinotérreo, tal como magnesio.

Con "iniciar la reducción de fosfato de boro por medio del por lo menos un metal alcalinotérreo, tal como magnesio", se quiere decir, en el contexto de la presente invención, que se aplica suficiente calor a por lo menos parte de la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo durante un tiempo suficiente para alcanzar la temperatura mínima a la que tiene lugar la reducción de fosfato de boro por medio del por lo menos un metal alcalinotérreo, tal como magnesio.

En el contexto de la presente invención, con "por lo menos parte de la mezcla" se quiere decir que se aplica calor a una porción de la mezcla o a la totalidad de la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un

metal alcalinotérreo. Por ejemplo, la mezcla puede comprimirse en forma de un pélet, disponerse sobre un sustrato tal como MgO prensado y el centro de su superficie superior calentarse con una llama.

5 Debido a que la reducción de fosfato de boro por medio del por lo menos un metal alcalinotérreo es muy exotérmica, se requiere solo que se alcance la temperatura mínima requerida para que tenga lugar la reducción en parte de la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo, propagándose después a la totalidad de la mezcla el calor producido localmente mediante la reacción.

10 Normalmente se calienta por lo menos parte de la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo para iniciar localmente la reacción entre fosfato de boro y el metal alcalinotérreo.

La temperatura para iniciar la reacción entre el fosfato de boro y el metal alcalinotérreo está comprendida normalmente entre 800 y 1100 K y es preferentemente de aproximadamente 900 a 1000 K.

15 El tiempo durante el que debe calentarse la reacción para iniciar la reacción depende de la cantidad de los reactivos. Este lo puede determinar fácilmente un experto en la materia, por ejemplo realizando un seguimiento de la temperatura de la mezcla.

20 Normalmente, la mezcla puede calentarse a esta temperatura durante 10 a 60 segundos, en función de la cantidad de la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo.

25 Los procedimientos típicos para obtener estas temperaturas e iniciar la reacción de *síntesis a alta temperatura autopropagada* son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, un filamento de tungsteno, una placa de grafito calentada por efecto Joule, una llama o un pulso de láser. La mezcla también puede disponerse en cualquier dispositivo conocido por el experto en la materia que posibilite obtener la temperatura requerida.

También es posible, por supuesto, realizar la reacción con una aplicación continua de calor, por ejemplo en un horno o una estufa.

30 Una de las características principales de una *síntesis a alta temperatura autopropagada* es la propagación del calor producido localmente mediante la reacción exotérmica entre el fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo a la totalidad de la mezcla en forma de una ola de combustión (o frente de propagación). Debido a que la ola de combustión puede alcanzar temperaturas muy superiores a las requeridas para la producción de fosforo de boro, la temperatura deberá mantenerse en un intervalo aceptable, por ejemplo calentando o enfriando la mezcla utilizando medios apropiados.

Se ha apreciado, por ejemplo, que si la temperatura es demasiado elevada, se produce también subfosfuro de boro $B_{12}P_2$ no deseado.

40 En el contexto de la presente invención, con "intervalo de temperatura aceptable" se quiere decir las temperaturas a las que se produce fosfuro de boro BP.

45 En una forma de realización según la presente invención, la temperatura de la ola de combustión se mantiene en un intervalo de temperaturas aceptable añadiendo adicionalmente un diluyente químicamente inerte a la mezcla que comprende fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo.

50 En el contexto de la presente invención, un "diluyente químicamente inerte" es un compuesto que no reacciona químicamente con los reactantes ni con el producto. Los diluyentes químicamente inertes se utilizan habitualmente en *síntesis a alta temperatura autopropagada* y son conocidos en la técnica. Pueden ser, por ejemplo, cloruro de potasio o cloruro de sodio. De forma ventajosa, se utiliza cloruro de sodio como diluyente químicamente inerte.

55 El tipo y la cantidad de diluyente químicamente inerte se eligen de forma que se mantenga la temperatura de la reacción sin que se altere la propagación de calor necesaria para que tenga lugar la reacción en la totalidad de la mezcla.

La cantidad de diluyente químicamente inerte está comprendida ventajosamente entre el 40 y el 60% en peso, siendo de forma más preferida de aproximadamente el 50% en peso, del peso total de la mezcla de fosfato de boro, por lo menos un metal alcalinotérreo y diluyente químicamente inerte.

60 La reacción se realiza normalmente mezclando fosfato de boro, por lo menos un metal alcalinotérreo y, opcionalmente, el diluyente químicamente inerte. De forma ventajosa, se mezclan entre sí fosfato de boro, el por lo menos un metal alcalinotérreo y, opcionalmente, el diluyente químicamente inerte y después se comprimen, por ejemplo en forma de un pélet o un lingote. La fuerza de compresión a la que se forma el pélet o el lingote deberá ser suficiente como para mantener la integridad del cuerpo formado durante la reacción y como para permitir que la reacción tenga lugar en la totalidad de la mezcla. La fuerza de compresión a la que se forma el

pélet o el lingote puede determinarla fácilmente un experto en la materia.

Por supuesto, el procedimiento puede realizarse utilizando cualquier otro medio conocido por el experto en la materia siempre que se pongan en contacto fosfato de boro, por lo menos un metal alcalinotérreo y, opcionalmente, el diluyente químicamente inerte, por ejemplo en un molde metalúrgico.

Ventajosamente, el procedimiento se realiza en un recipiente sellado, a fin de evitar la oxidación del metal alcalinotérreo, tal como magnesio, por el oxígeno ambiental.

Después de la etapa de iniciación, se deja avanzar la reacción hasta que los materiales de partida se hayan consumido en la totalidad de la mezcla. Puede realizarse un seguimiento del progreso de la reacción utilizando medios conocidos en la técnica, por ejemplo realizando un seguimiento de la temperatura de la reacción. Una vez completada la reacción, la temperatura de la mezcla disminuye, lo que puede utilizarse como indicador.

Una vez se haya completado la reacción, se separa el fosfuro de boro de los otros materiales mediante procedimientos conocidos en la técnica, normalmente mediante por lo menos un lavado con solución acuosa ácida tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico o agua regia, y agua.

Preferentemente, la mezcla obtenida después de que se haya completado la reacción se tritura y se lava con la solución acuosa ácida, preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a la temperatura de ebullición de la solución.

En una forma de realización ventajosa, el procedimiento de síntesis de fosfuro de boro comprende las etapas siguientes:

(a) mezclar fosfato de boro, el por lo menos un metal alcalinotérreo y, opcionalmente, un diluyente químicamente inerte,

(b) comprimir la mezcla para formar un elemento compacto tal como un pélet o un lingote,

(c) calentar la mezcla comprimida obtenida en la etapa (b) para iniciar localmente la reacción entre el fosfato de boro y el por lo menos un metal alcalinotérreo y

(d) recuperar el fosfuro de boro.

Ejemplo

Se mezclaron fosfato de boro (BPO_4) amorfo y magnesio metálico ($> 99,5\%$, $315/200 \mu\text{m}$) a una relación molar de 1:4,1 (un pequeño exceso de magnesio) y aproximadamente el 50% de NaCl ($T_{\text{fusión}} = 1074 \text{ K}$) y se prensaron en un troquel de acero a una carga correspondiente a la presión de 0,6 GPa produciéndose pélets de 40 mm de diámetro y de 20 mm de altura (densidad experimental: $1,5\text{-}1,6 \text{ g/cm}^3$).

Para realizar la reacción, se dispuso un pélet sobre un sustrato de MgO prensado, el centro de su superficie superior se calentó a $\sim 1000 \text{ K}$ utilizando una llama aguda de un quemador de gas, iniciando así la *síntesis a alta temperatura autopropagada*, y se cubrió con un crisol de alúmina para evitar la oxidación del magnesio por el oxígeno atmosférico.

En el transcurso de la reacción se libera una gran cantidad de calor y el tiempo de combustión completa de un pélet es de 20-30 s.

Después de un enfriamiento, los elementos compactos mantenidos sueltamente resultantes se trituraron, se trataron con agua destilada y el residuo se sometió a ebullición durante una hora en exceso de ácido clorhídrico 5 N, y después se lavó varias veces con agua destilada y se secó al aire a 50°C .

El rendimiento de fosfuro de boro fue del 35%.

El producto muestra casi una única fase ($> 98\%$) con un parámetro de red de $a = 4,5356(9) \text{ \AA}$, que es muy próximo al valor de la literatura ($4,537 \text{ \AA}$) y un tamaño de partícula medio de 100-200 nm.

El espectro Raman del producto de reacción lavado muestra dos características: una línea asimétrica intensa a $\sim 828 \text{ cm}^{-1}$ y una línea ancha débil a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, que son bandas características del BP.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis de fosfuro de boro (BP), que comprende la reducción de fosfato de boro (BPO_4) con por lo menos un metal alcalinotérreo (EA) según la ecuación (1):



siendo el procedimiento una síntesis a alta temperatura autopropagada, y se calienta por lo menos parte de una mezcla que comprende fosfato de boro y dicho por lo menos un metal alcalinotérreo para iniciar localmente la reacción entre el fosfato de boro y el metal alcalinotérreo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho por lo menos un metal alcalinotérreo es magnesio y/o calcio, ventajosamente magnesio.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, en el que la reacción se inicia calentando la mezcla a una temperatura comprendida entre 800 y 1100 K, preferentemente 1000 K.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción se inicia calentando la mezcla entre 10 y 60 segundos.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla que comprende fosfato de boro y dicho por lo menos un metal alcalinotérreo comprende además un diluyente inerte químicamente, preferentemente cloruro de sodio.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad del diluyente inerte químicamente representa entre 40 y 60% en peso del peso total de la mezcla, preferentemente 50% en peso.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación de fosfato de boro con respecto a dicho por lo menos un metal alcalinotérreo está comprendida entre 1:3,8 y 1:4,2, preferentemente entre 1:4 y 1:4,1.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de:

(a) mezclar fosfato de boro, dicho por lo menos un metal alcalinotérreo y opcionalmente un diluyente inerte químicamente,

(b) comprimir la mezcla para formar un elemento compacto tal como un pélet o un lingote,

(c) calentar la mezcla comprimida obtenida en la etapa (b) para iniciar localmente la reacción entre el fosfato de boro y dicho por lo menos un metal alcalinotérreo y

(d) recuperar el fosfuro de boro.

9. Utilización de por lo menos un metal alcalinotérreo como un agente reductor para la preparación de fosfuro de boro, en un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 8, en la que se reduce fosfato de boro (BPO_4) con por lo menos un metal alcalinotérreo (EA) según la ecuación (1):



10. Utilización según la reivindicación 9, en la que dicho por lo menos un metal alcalinotérreo es calcio, magnesio o una mezcla de los mismos, ventajosamente magnesio.

11. Utilización según la reivindicación 9 o 10, en la que se prepara fosfuro de boro a partir de una mezcla que comprende fosfato de boro y dicho por lo menos un metal alcalinotérreo en presencia de un diluyente inerte químicamente.