

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 906**

51 Int. Cl.:

B22F 3/11 (2006.01) **B22F 1/02** (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C22C 29/12 (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01)
B22F 9/22 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15200473 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3034209**

54 Título: **Método de preparación de un material compuesto de tipo cermet usando una resina de intercambio de iones**

30 Prioridad:

16.12.2014 FR 1462549

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

10.10.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, rue Leblanc, Bâtiment
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DELAHAYE, THIBAUD;
CAISSO, MARIE y
PICART, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 726 906 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

Método de preparación de un material compuesto de tipo cermet usando una resina de intercambio de iones

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método de preparación de un material compuesto de tipo cermet, es decir, un material que comprende una cerámica, y de forma más específica, un óxido cerámico, y uno o varios elementos metálicos con el grado de oxidación 0. Lo que es más, el método de preparación de la invención permite obtener un material compuesto de composición y microestructura controladas, es decir, se puede presentar, por ejemplo, en forma densa o porosa con contenidos de cerámica/metal ajustables en función de las propiedades buscadas.

Con respecto a su naturaleza, es decir, la coexistencia de una cerámica y de uno o varios metales, el material obtenido con el método de la invención presenta a la vez las propiedades de una cerámica (a saber, el carácter refractario o la estabilidad térmica, la dureza y una microestructura ajustable) y las propiedades de los metales (a saber, la conductividad electrónica y una capacidad para la deformación plástica).

En vista de las propiedades fisicoquímicas que se han mencionado anteriormente, la invención puede encontrar por lo tanto aplicación en un espectro muy grande de campos de aplicaciones, tales como el campo de la electrónica, el campo de la catálisis (en particular para la industria petroquímica), el campo de la electroquímica y de forma más específica, el campo de las pilas de combustible del tipo SOFC (SOFC correspondiendo a la abreviatura en inglés « Solid Oxid Fuel Cell »), los cermets pudiendo entrar en la constitución de los ánodos de este tipo de pilas de combustible, como se describe en particular en Journal of Power Sources, Vol. 141, n.º 2, p.241-249.

25 **Estado de la técnica anterior**

En la técnica anterior ya se han propuesto varias vías de síntesis de los cermets, en particular mediante días que implican una mezcla de polvos.

Por lo tanto, en Journal of Membrane Science 401-402 (2012) 300-305, se describe la preparación de un compuesto de cermet de tipo $\text{Ni-BaCe}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ mediante una mezcla minuciosa entre un polvo metálico y un polvo cerámico de un cermet seguido por un prensado y una sinterización en condiciones controladas en términos de temperatura y de atmósfera, con el fin de formar un material cohesivo del tipo cermet.

En Solid State Ionics, 177 (2006), 2945-2950, se describe un método de preparación de un cermet que también implica una mezcla de polvos pero, en este caso, con una mezcla de dos óxidos distintos (respectivamente, óxido de níquel, NiO y un óxido mixto de bario, indio y titanio $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$), al que se le da forma mediante prensado y a continuación se sinteriza y se somete a un tratamiento de reducción con temperatura bajo atmósfera controlada con el fin, respectivamente, de proporcionar la cohesión a la pieza formada y sintetizar el cermet al reducir uno de los dos óxidos en metal, el otro óxido siendo conservado en su forma oxidada. Se pueden usar otros medios de conformado, tales como la serigrafía, el vertido en cinta.

Sea cual sea el método usado, una de las dificultades principales reside en la obtención de un reparto homogéneo de las dos fases al final del tratamiento de reducción. Esta dificultad aumenta tanto más, cuando una de las dos fases es minoritaria en mayor medida. Con el fin de evitar este inconveniente, se desarrollaron métodos basados en la impregnación/infiltración de una matriz cerámica porosa mediante una solución que contiene iones metálicos, tal como se describe en Journal of Materials Chemistry, 17 (2007) 3071-3077. Las matrices impregnadas de ese modo conducen, después de uno o varios tratamientos térmicos en atmósfera controlada, a la formación de un cermet. Sin embargo, sigue siendo difícil de realizar un proceso de ese tipo. De hecho, a menudo son necesarias numerosas impregnaciones sucesivas, con el fin de obtener la composición química que se tiene como objeto. Mediante este tipo de método también se pueden observar segregaciones parasitarias de la fase metálica, para el cual se ponen en evidencia faltas de homogeneidades de impregnación entre el núcleo y la periferia del sustrato impregnado.

Se han desarrollado otras vías de síntesis implican vías líquidas.

Por lo tanto, el documento EP 0 525 844 describe la fabricación de un cermet a base de níquel, que comprende níquel en forma metálica y una circonia que comprende las siguientes etapas:

- (a) una etapa de preparación de una solución acuosa que comprende un compuesto de circonilo, una sal de níquel y de itrio y un hidroxácido orgánico o un aminoácido orgánico, o un poli(ácido acrílico);
- (b) una etapa de eliminación de agua de la solución preparada en la etapa (a) sin degradación de los elementos constitutivos de la solución, mediante lo cual se aísla material sólido poroso;
- (c) una etapa de calcinación del material sólido poroso obtenido en la etapa (b), en condiciones oxidantes, mediante lo cual se forma un material sólido que comprende dos fases distintas: una fase de óxido de níquel en la fase de circonia estabilizada con un óxido de itrio; y
- (d) una etapa de reducción del óxido de níquel mediante lo cual subsiste el cermet.

El documento GB 1 228 281 describe la fabricación de materiales metálicos que comprende metales y aleaciones metálicas, por ejemplo, de hierro, de cobalto, de níquel y, de manera más específica, de los materiales metálicos que comprenden partículas de óxido refractario, tales materiales pudiendo ser preparados con las siguientes etapas:

5 a) la formación de una solución que comprende:

* al menos una sal de cloruro elegida entre los cloruros metálicos, el metal que se encuentra en forma de óxido se puede reducir en presencia de hidrógeno a una temperatura de 316 a 982 °C (de 600 a 1800 °F);

10 * al menos una sal de cloruro elegida entre los cloruros metálicos, el metal que se encuentra en forma de óxido no se puede reducir en presencia de hidrógeno a una temperatura de 316 a 982 °C (de 600 a 1800 °F)

* un alcohol inferior;

15 b) la adición a dicha solución de un compuesto epoxi (por ejemplo, un óxido de alquileo inferior, una epiclorhidrina), mediante lo cual los compuestos de la solución reaccionan con dicho compuesto epoxi para formar un gel que contiene al menos un hidróxido metálico;

c) la conversión de dicho o de dichos hidróxidos metálicos en óxido(s) metálico(s) correspondientes que consisten en una mezcla de óxido que se puede reducir y de óxido que no se puede reducir;

20 d) la reducción de dicho o de dichos óxido(s) metálico(s) en metal, mediante lo cual subsiste un material que comprende un metal y partículas de óxido metálico;

e) la compactación del material.

25 Además, en vista de lo que existe, los Inventores se han fijado como objetivo desarrollar un método de preparación de un cermet homogéneo que no necesite el uso de polvos y que tampoco necesite el uso de un precursor del cermet, en este caso, la parte cerámica, como material de impregnación para incorporar el elemento metálico destinado a constituir la parte metálica del cermet.

Exposición de la invención

30 Por lo tanto, la invención se refiere a un método de preparación de un cermet como se tiene en las reivindicaciones 1 a 9.

35 Por lo tanto, el método de la invención es un método que no hace intervenir la técnica de la metalurgia de polvos para formar un cermet y los inconvenientes que se derivan de la misma, tales como en particular la manipulación de los polvos, que pueden presentar un carácter carcinógeno, mutágeno y/o reprotóxico (que es el caso, por ejemplo, de los polvos de NiO) y, sobre todo, la realización de la mezcla en estado seco a partir de estos polvos, lo que podría presentar riesgos de diseminación de partículas finas y podría generar la necesidad de iniciar inversiones en materia de aislamiento (por ejemplo, colocación de una caja de guantes, salas blancas).

40 Por el contrario, el método de la invención usa la capacidad de una resina de intercambio de iones para fijar, de manera homogénea, a la vez dicho o dichos elemento(s) químico(s) destinados a entrar en la constitución de la parte de óxido cerámico del cermet y dicho o dichos elemento(s) metálico(s) destinado(s) a formar la parte metálica del cermet. La fijación se realiza mediante intercambio entre los iones portados por grupos específicos de la resina y el o los elementos químicos y dicho o dichos elemento(s) metálico(s) presentes en forma iónica en la solución.

45 Mediante el uso de resina de intercambio de iones, la fijación iónica siendo realizada a escala atómica, el método de la invención permite beneficiarse de un reparto homogéneo en el cermet del metal en el interior de la matriz cerámica o a la inversa.

50 El método de la invención por lo tanto permite favorecer una mezcla minuciosa entre la fase cerámica y la fase metálica del cermet, lo que puede permitir asegurar transferencias de carga (tales como una transferencia de electrones) o incluso el establecimiento de densidades de puntos triples (relacionados con la presencia simultánea de la fase cerámica, de la fase metálica y de poros) o de sitios de reacción elevados.

55 Además, la composición del cermet se puede ajustar perfectamente jugando con la composición de la solución usada en la etapa a), como el estado de formación de complejos de los sillones, la proporción de los iones en solución.

60 Como se ha mencionado anteriormente, el cermet preparado de acuerdo con la invención comprende a la vez un óxido cerámico que comprende uno o varios elementos químicos, y al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0 (lo que significa como en otros términos, que el o los elemento(s) metálico(s) constituyen metales como tales).

Cuando hay varios elementos metálicos, éstos pueden formar una aleación metálica entre ellos.

65 Dicho o dichos elementos químicos susceptibles de entrar en la composición del óxido cerámico se pueden elegir entre los elementos que pertenecen a la categoría de los elementos de transición, elementos lantánidos, elementos

actínidos o de los elementos elegidos entre Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi e Y. De forma más específica, se puede tratar de un elemento lantánido, tal como cerio, gadolinio o de neodimio.

5 El al menos un elemento metálico susceptible de formar el al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0 es, de forma ventajosa, un elemento de transición, por ejemplo, un elemento elegido entre Ni, Cr, Co, Cu, Ru, Re, W, Au, Rh, Pd, Pt, Ir, y de forma más específica, níquel o cobre.

10 Se entiende que el o los elementos químicos susceptibles de entrar en la composición del óxido cerámico y el al menos un elemento metálico susceptible de constituir dicho al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0 pueden ser elementos distintos uno, según los elementos implicados las cantidades que se usan.

15 De hecho, el o los elementos químicos destinados a entrar en la constitución de la cerámica y del o de los elementos metálicos destinados a constituir la fase mecánica del cermet pueden ser idénticos, en particular, cuando la fase cerámica no puede aceptar más que un porcentaje limitado del elemento metálico en su estructura, con el excedente formando de ese modo la fase metálica del cermet

A modo de ejemplo, el método de la invención permite la obtención de los siguientes cermets específicos:

- 20 - un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina CeO_2 y, como parte metálica, cobre;
- un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina CeO_2 y, como parte metálica, níquel;
- un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina en la que una parte de los átomos de cerio está sustituida con átomos de gadolinio para formar un óxido mixto y, como parte metálica, níquel.

25 Antes de la realización de la etapa a), el método de la invención puede comprender una etapa de preparación de la solución acuosa que comprende dicho o dichos elementos químicos y dicho al menos un elemento metálico en forma iónica.

30 Esta solución acuosa se puede obtener por disolución de al menos una sal del o de los elementos químico y de al menos una sal del o de los elementos metálicos en una solución acuosa, esta o estas sales pudiendo ser nitratos, entendiéndose que las sales se introducen en la solución acuosa en cantidades determinadas previamente en función de la composición del cermet que se desea obtener.

35 Estas cantidades determinadas previamente pueden corresponder a las proporciones estequiométricas de estos elementos en el cermet final que se tiene como objeto o se deberán tener en cuenta isoterma de intercambio de estos elementos sobre la resina elegida.

40 Como se ha mencionado anteriormente, la etapa a) consiste en poner en contacto una solución acuosa que comprende dicho o dichos elementos químicos y dicho al menos un elemento metálico en forma iónica con una resina de intercambio de iones, mediante lo cual dicho o dichos elementos químicos y dicho o dichos elemento(s) metálico(s) se fijan por intercambio iónico a la resina.

45 De forma clásica, una resina de intercambio de iones es un polímero tridimensional (por ejemplo, de la familia de los polímeros poliacrílicos) que comprende grupos ionizados o ionizables, lo que le transmite propiedades de intercambiador de iones.

50 Cuando el o los elementos químicos y dicho al menos un elemento metálico se presentan en forma catiónica, la resina de intercambio de iones es, de forma ventajosa, una resina de intercambio de cationes, tal como, por ejemplo, una resina que comprende grupos carboxilatos que portan iones NH_4^+ , estos últimos siendo adecuados para intercambiarse con el o los elementos químicos y dicho o dichos elemento(s) metálico(s) en forma catiónica.

Las resinas usadas se presentan en diversas formas, tales como formas compactadas (por ejemplo, cilindros, esferas, gránulos, membranas), formas divididas tales como los polvos.

55 A modo de ejemplo, las resinas se pueden presentar en forma de perlas o de microesferas.

Las resinas también presentan de forma ventajosa una porosidad controlada, por ejemplo, con una homogeneidad en el tamaño de los poros y en el reparto de los poros.

60 A modo de ejemplos, las resinas usadas en el contexto de la invención pueden ser resinas que resultan de la (co)polimerización del acrilonitrilo con un agente de reticulación, en particular divinilbenceno (DVB). Habrá que prever, después de la polimerización, una etapa de hidrólisis de los grupos -CN en grupos carboxílicos.

65 Las resinas comerciales que se pueden usar para la realización del método de la invención pueden ser las resinas proporcionadas por Rohm & Haas, tales como las resinas IMAC HP 333.

La resina de intercambio de cationes elegida está sujeta a experimentar una o varias etapas de tratamiento antes del

paso de la solución de carga, entre las cuales se pueden mencionar:

- una etapa de calibrado, por vía húmeda, con el fin de aislar la fracción granulométrica deseada, por ejemplo, una fracción que varía 600 a 800 μm ;
- al menos una etapa de lavado realizando un ciclo de tratamiento ácido y básico con ácido nítrico y amoníaco seguida por una etapa de aclararlo con agua desmineralizada;
- una etapa de secado después de la etapa de aclarado;
- una etapa de clasificación de forma, con el fin de eliminar las partículas rotas o no esféricas, esta etapa pudiendo ser realizada sobre una mesa inclinada.

Se precisa que la etapa de lavado que se ha mencionado anteriormente tiene como objeto limpiar la resina de toda presencia de restos de síntesis y de iones alcalinos. Por lo tanto, la fijación de un grupo amonio por reacción de neutralización del protón de los grupos carboxílicos permite un hinchado de la resina propicio para un mejor acceso de los poros al agua de lavado.

La resina, tratada opcionalmente si fuera necesario, se puede, cuando se usa en forma de un lecho, unificar a continuación de forma ventajosa generosamente, y se puede colocar en una columna para formar un lecho de partículas de resina destinado a recibir la solución acuosa.

La etapa de puesta en contacto de la solución sobre la resina, consiste, en otros términos, en una impregnación de la resina por la solución acuosa, por ejemplo, mediante la circulación de la solución a través del lecho de resina.

El pH de la solución acuosa se puede fijar a un pH determinado previamente, si esto fuera necesario para obtener un intercambio óptimo con la resina de intercambio de iones.

La solución acuosa comprende, de forma clásica, cantidades determinadas previamente del o de los elementos químicos y del elemento metálico en función de la composición del cermet prevista, estas cantidades determinadas previamente siendo tal como se han definido anteriormente.

Esta puesta en contacto (o impregnación) se puede desarrollar de acuerdo con diferentes variantes.

De acuerdo con una primera variante, ésta puede consistir en sumergir la resina en la solución acuosa que contiene el o los elementos químicos y dicho o dichos elemento(s) metálico(s) en forma iónica y en mantener el conjunto en agitación.

De acuerdo con una segunda variante, ésta puede consistir en dejar fluir, mediante percolación, a través de un lecho de resina, la solución acuosa y recuperar un eluato.

De acuerdo con esta variante, la resina, cuando se trata, por ejemplo, de una resina que comprende grupos carboxílicos, intercambio de forma progresiva sus protones contra los cationes del o de los elementos químicos y del elemento metálico. El pH del eluato disminuye bruscamente, cuando el intercambio se inicia con la resina en forma protónica (es decir, que comprende grupos carboxílicos $-\text{COOH}$). A continuación, se eleva gradualmente para recuperar el valor de pH de la carga de entrada, lo que significa que el intercambio se ha completado y que la resina se encuentra saturada en el o los elementos químicos y el elemento metálico. De ese modo se puede detener el paso de la solución sobre la resina. En otras palabras, se procede al paso sobre la resina de la solución de alimentación hasta la obtención de un eluato que presenta una concentración idéntica a la de la solución de partida.

Sea cual sea la variante prevista, la etapa de puesta en contacto puede ir acompañada por una etapa de recirculación de la solución acuosa, es decir, que cada volumen de la solución está destinado a repetirse una o varias veces sobre la resina de intercambio de iones.

Sea cual sea la variante prevista, la etapa de puesta en contacto se puede realizar a una temperatura y/o una presión determinadas previamente, ya que esta temperatura y/o presión determinadas previamente pueden permitir un intercambio iónico óptimo.

Después de la etapa de puesta en contacto, el método de la invención puede comprender una etapa de lavado de la resina con agua desmineralizada, en particular con el fin de atrapar la carga en la superficie de la resina.

Por último, después de la etapa de puesta en contacto y la etapa de lavado opcional, el método puede comprender una etapa de secado de la resina, por ejemplo, a una temperatura aproximadamente 100 °C, por ejemplo 105 °C, con el fin de provocar la evaporación del agua presente en los poros de la resina, esta etapa de secado pudiendo ser realizada en un horno.

De acuerdo con la invención, la resina que ha formado complejo de ese modo al final de la etapa a) a continuación se dirige a experimentar una etapa de tratamiento térmico de dicha resina en atmósfera oxidante para formar uno o varios óxidos de dicho o dichos elementos químicos y al menos un óxido de dicho o dichos elemento(s) metálico(s).

Esta etapa de tratamiento térmico consiste, de forma clásica, en una calcinación destinada a eliminar el esqueleto orgánico de la resina, esta calcinación pudiéndose desarrollar a una temperatura que puede variar hasta 1000 °C, y que se puede realizar en condiciones oxidantes (por ejemplo, al aire) con el fin de formar los óxidos que se han mencionado anteriormente.

5 Esta etapa de tratamiento térmico se puede realizar en un horno tubular. Al final de esta etapa, de ese modo resulta uno o varios óxidos del o de los elementos químicos y uno o varios óxido(s) del o de los elemento(s) metálico(s), esta mezcla presentando la forma de la resina usada (por ejemplo, microesferas, si la resina usada inicialmente se presenta en forma de microesferas).

10 En ciertos casos, el o los óxidos del o de los elementos químicos y el o los óxido(s) del o de los elemento(s) metálico(s) pueden formar en conjunto uno o varios óxidos mixtos.

15 Después de la etapa de tratamiento térmico b), sigue a continuación una etapa de reducción selectiva del o de los óxido(s) de dicho al menos un elemento metálico en dicho al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0.

20 Se entiende que las condiciones de operación de esta etapa de reducción selectiva se elegirán con el fin de no reducir más que el o los óxido(s) de dicho al menos un elemento metálico, el o los óxidos de dicho o dichos elementos químicos permaneciendo estables en las condiciones de operación mantenidas.

Al final del método de la invención, es decir, después de la etapa de reducción, se puede realizar una etapa de disolución parcial del cermet, que puede tener como función diversos objetos:

- 25
- o bien una función de control de la porosidad del cermet; y/o
 - o bien una función de ajuste de la composición química del cermet, por ejemplo, la proporción de óxido/metal en el cermet final en disolvente, por ejemplo, una parte del metal.

30 Antes de la etapa de reducción y después de la etapa b), el método de la invención puede comprender una etapa de conformado del producto obtenido, por ejemplo, mediante prensado, vertido en cinta, serigrafía.

35 Antes de la etapa de reducción y después de la etapa b) y después de la etapa opcional de conformado, el método de la invención puede comprender una etapa de consolidación térmica, de forma más específica, una etapa de sinterización.

Esta etapa de consolidación térmica se puede asociar de forma continua a la etapa de tratamiento térmico b).

40 Con respecto a la etapa de reducción, cuando se produce la etapa de consolidación, la etapa de reducción se puede realizar directamente en la continuidad de la etapa de consolidación térmica, o en el transcurso de una etapa posterior indistinta o incluso realizándola durante el primer ciclo de uso del cermet.

45 Si durante la etapa de calcinación en atmósfera oxidante, todos los elementos usados reaccionan en conjunto para formar un óxido mixto, la etapa de reducción permite al menos precipitar una parte o la totalidad del o de los elemento(s) metálico(s) del óxido mixto para formar elemento(s) metálico(s) con el grado o los grados de oxidación 0 (entonces se habla de exsolución). A modo de ejemplo, una parte del níquel presente en el compuesto $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_3$ puede precipitar, después de reducción, en forma de nanopartículas de níquel.

50 El método de la invención puede permitir controlar la porosidad del cermet final. De hecho, la porosidad final del cermet se puede controlar ajustando la temperatura y la atmósfera de calcinación de la resina cargada y/o la temperatura del tratamiento de reducción, y además, en función de las condiciones de secado de la resina (CO_2 super crítico, liofilización, etc.), o incluso el rendimiento de fijación, es decir, la tasa de carga con respecto al número de sitios disponibles.

55 Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor con la lectura del complemento de descripción que sigue a continuación, el cual se refiere ejemplos de fabricación de un cermet $\text{CeO}_2\text{-Cu}$ (Ejemplo 1) o de un cermet $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2\text{-Ni}$ (Ejemplo 2).

60 Por supuesto, los ejemplos que siguen a continuación no se proporcionan más que a modo de ilustración del objeto de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

65 La figura 1 representa un gráfico del tipo difractograma de rayos X con el método de polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto intermedio $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ obtenido en el ejemplo 1.

La figura 2 representa un gráfico del tipo difractograma de rayos X con el método de polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto final $\text{CeO}_2\text{-Cu}$ obtenido en el ejemplo 1.

La figure 3 representa un gráfico del tipo difractograma de rayos X con el método de polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto intermedio $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ -NiO obtenido en el ejemplo 2.

5 La figure 4 representa un gráfico del tipo difractograma de rayos X con el método de polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto intermedio $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ -Ni obtenido en el ejemplo 2.

Exposición detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1

10 En este ejemplo, se procedió a la preparación de un cermet que comprende, como parte cerámica CeO_2 , y como parte metálica cobre metálico.

15 Para hacer esto, una resina de tipo poliacrílico que presenta contraiones amonio que se presentan en forma de microesferas se introduce en una columna y se carga mediante recirculación de una solución acuosa que contiene, a la vez, iones Ce^{3+} y Cu^{2+} en las siguientes proporciones atómicas (20/80). Esta solución de carga se tiene por disolución en medio acuoso de nitrato de cerio y de nitrato de cobre en las proporciones estequiométricas que se han mencionado anteriormente.

20 Después de la carga, la resina se aclara con agua desmineralizada con el fin de eliminar todas las trazas de cationes no fijados y a continuación se seca 12 horas en un horno a 100 °C. La resina cargada disecada de ese modo se calcina con aire a 800 °C durante 1 hora, realizando el siguiente ciclo térmico:

- 25 - una etapa de calentamiento de 24,85 °C hasta 349,85 °C (de 298 K hasta 623 K) a razón de una velocidad de $-272,15 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$);
- etapa de calentamiento de 349,85 °C hasta 799,85 °C (623 K hasta 1073 K) a razón de una velocidad de $-271,65 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$);
- una etapa de mantenimiento de la temperatura a 799,85 °C (1073 K) durante 1 hora;
- 30 - una etapa de enfriamiento de 799,85 °C hasta 24,85 °C (1073 K hasta 298 K) a razón de una velocidad de $-268,15 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Al final de este tratamiento, se sintetizaron de ese modo microesferas que presentan una superficie específica de $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Una parte de estas microesferas se trituró y se analizó mediante difracción de rayos X con el método de polvo. El diagrama obtenido demuestra la presencia de una mezcla bifásica de CeO_2 y de CuO sin formación de solución sólida entre el Ce y el Cu, como se comprueba en la Figura 1.

35 El resto de las perlas constituido de ese modo por el compuesto CeO_2/CuO se trató en atmósfera reductora (Ar/H_2 (4 %)) con el fin de reducir el óxido de cobre en cobre metálico a la vez que se conservaba el óxido de cerina, óxido estable en estas condiciones de tratamiento.

40 El ciclo térmico usado es el siguiente:

- una etapa de calentamiento de 24,85 °C hasta 649,85 °C (de 298 K hasta 923 K) a razón de una velocidad de $-268,15 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$);
- 45 - una etapa de mantenimiento de la temperatura a 649,85 °C (923 K) durante 3 horas;
- una etapa de enfriamiento de 649,85 °C hasta 24,85 °C (de 923 K a 298 K) a razón de la velocidad de $-268,15 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

50 Al final de este tratamiento de reducción, se obtuvieron microesferas de tipo cermet a base de cerina y de cobre metálico como se demuestra en el diagrama de la figura 2 que desvela únicamente la presencia de estas dos fases.

Al final del experimento, las microesferas de cerina sintetizadas conservaban la esfericidad de la matriz de resina de partida. No se observó ninguna información de las microesferas.

55 Ejemplo 2

En este ejemplo, se procedió a la preparación de un cermet que comprende, como parte cerámica un óxido de fórmula $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$, y como parte metálica níquel metálico.

60 Para hacer esto, una resina de tipo poliacrílico que comprende, como contraiones, iones amonio, que se presentan en forma de microesferas se introduce en una columna y se carga mediante recirculación de una solución acuosa que contiene iones Ce^{3+} , Gd^{3+} y Ni^{2+} respectivamente en las siguientes proporciones atómicas: 16 %, 4 % y 80 %. Esta solución de carga se obtiene por disolución en medio acuoso de nitrato de cerio, nitrato de gadolinio y nitrato de níquel en las proporciones estequiométricas que se han mencionado anteriormente. Después de la carga, la resina se aclara con el fin de eliminar toda traza de cationes no fijados y a continuación se seca 12 horas en un horno a 100 °C. La resina cargada de ese modo se calcina en aire a 800 °C durante 1 hora llevando a cabo el siguiente ciclo

térmico:

- una etapa de calentamiento de 24,85 °C hasta 349,85 °C (de 298 K hasta 623 K) a razón de una velocidad de (-272,15 °C.min⁻¹) (1 K.min⁻¹);
- 5 - etapa de calentamiento de 349,85 °C hasta 799,85 °C (623 K hasta 1073 K) a razón de una velocidad de -271,65 °C.min⁻¹ (1,5 K.min⁻¹);
- una etapa de mantenimiento de la temperatura a 799,85 °C (1073 K) durante 1 hora;
- una etapa de enfriamiento de 799,85 °C hasta 24,85 °C (1073 K hasta 298 K) a razón de una velocidad de -268,15 °C.min⁻¹ (5 K.min⁻¹).

10 Al final de este tratamiento, se sintetizaron de ese modo microesferas que presentan una superficie específica de 4 m².g⁻¹. Una parte de estas microesferas se trituró y se analizó mediante difracción de rayos X con el método de polvo. El diagrama obtenido demuestra la presencia de una solución sólida de tipo Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} (en la que δ representa la diferencia para la estequiometría de oxígeno que permite asegurar la electroneutralidad de la estructura) y de un óxido simple de tipo NiO, como se ilustra en la figura 3.

15 El resto de las perlas constituido de ese modo por el compuesto Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ}/NiO se trató en atmósfera reductora (Ar/H₂ (4 %)) con el fin de reducir el óxido de níquel en níquel metálico a la vez que se conservaba el óxido de cerina sustituido/dopado con gadolinio, óxido estable en estas condiciones de tratamiento.

20 El ciclo térmico usado es el siguiente:

- una etapa de calentamiento de 24,85 °C hasta 649,85 °C (de 298 K hasta 923 K) a razón de una velocidad de -268,15 °C.min⁻¹ (5 K.min⁻¹);
- 25 - una etapa de mantenimiento de la temperatura a 649,85 °C (923 K) durante 3 horas;
- una etapa de enfriamiento de 649,85 °C hasta 24,85 °C (de 923 K a 298 K) a razón de la velocidad de -268,15 °C.min⁻¹ (5 K.min⁻¹).

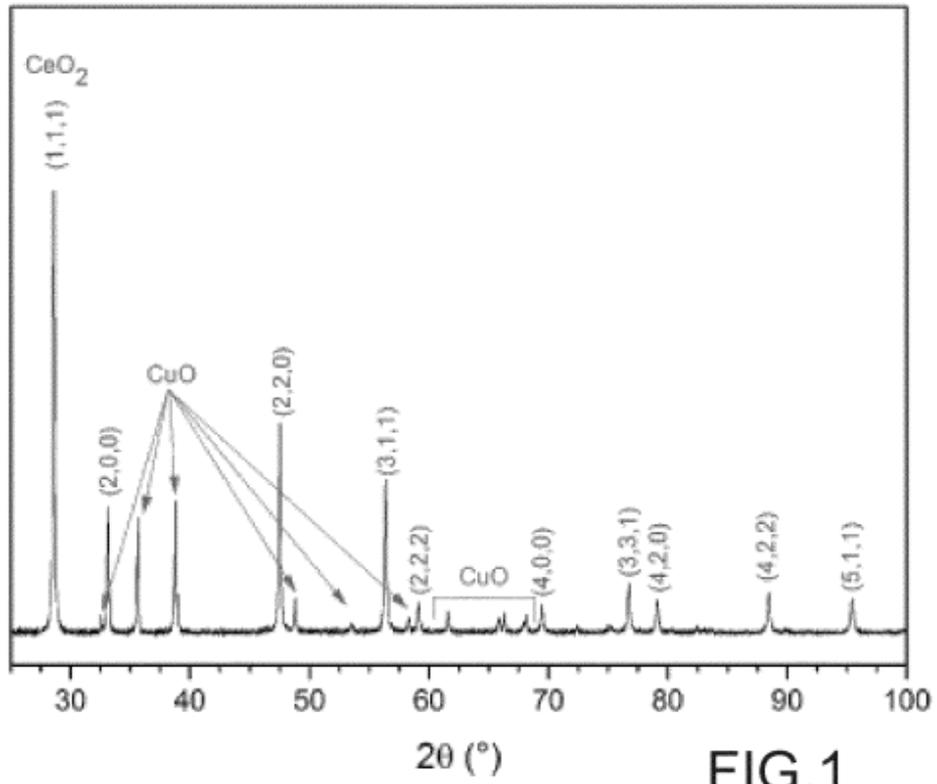
30 Al final de este tratamiento de reducción, se obtuvieron microesferas de tipo cermet a base de cerina sustituirá con gadolinio y níquel, como se demuestra en el diagrama de la figura 4 que desvela únicamente la presencia de estas dos fases.

35 Al final del experimento, las microesferas de cermet sintetizadas conservaban la esfericidad de la matriz de resina de partida. No se observó ninguna información de las microesferas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de un cermet que comprende un óxido cerámico que comprende uno o varios elemento(s) químico(s), y que comprende al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0, comprendiendo dicho método sucesivamente:
- 10 a) una etapa de impregnación de una resina de intercambio de iones por una solución acuosa que comprende dicho o dichos elemento(s) químico(s) y dicho al menos un elemento metálico en forma iónica, mediante lo cual dicho o dichos elemento(s) químico(s) y dicho al menos un elemento metálico se intercambian al nivel de la resina;
- 15 b) una etapa de tratamiento térmico de dicha resina en atmósfera oxidante para formar uno o varios óxidos de dicho o dichos elemento(s) químico(s) y al menos un óxido de dicho al menos un elemento metálico;
- 20 c) una etapa de reducción selectiva del o de los óxido(s) de dicho al menos un elemento metálico en dicho al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0.
- 25 2. Método de preparación de un cermet de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho o dichos elementos químicos susceptibles de entrar en la composición del óxido cerámico se eligen entre los elementos que pertenecen a la categoría de los elementos de transición, de los elementos lantánidos, de los elementos actínidos o de los elementos elegidos entre Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi e Y.
- 30 3. Método de preparación de un cermet de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho o dichos elementos químicos susceptibles de entrar en la composición del óxido cerámico se eligen entre los elementos lantánidos.
- 35 4. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un elemento metálico susceptible de constituir dicho al menos un elemento metálico en su grado de oxidación 0 es un elemento de transición.
- 40 5. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento metálico susceptible de constituir el elemento metálico en su grado de oxidación 0 es cobre o níquel.
- 45 6. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, antes de la realización de la etapa a), una etapa de preparación de la solución acuosa que comprende dicho o dichos elementos químicos y dicho al menos un elemento metálico en forma iónica.
- 50 7. Método de preparación de un cermet de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la etapa de preparación de la solución acuosa consiste en disolver al menos una sal del o de los elementos químicos y al menos una sal de dicho o dichos elemento(s) metálico(s) en una solución acuosa.
8. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, cuando el o los elementos químicos y dicho al menos un elemento metálico se presentan en forma catiónica, la resina de intercambio de iones es una resina de intercambio de cationes.
9. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, una etapa de disolución parcial del cermet.
10. Método de preparación de un cermet de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cermet es:
- un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina CeO_2 y, como parte metálica, cobre;
 - un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina CeO_2 y, como parte metálica, níquel; o
 - un cermet que comprende, como parte cerámica, cerina en la que una parte de los átomos de cerio está sustituida por átomos de gadolinio y, como parte metálica, níquel.

I



I

