

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 564**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/10** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**C01F 17/00** (2006.01)

**C01G 25/00** (2006.01)

**C04B 35/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2014 PCT/FR2014/051919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15015098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2014 E 14750578 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3027307**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento con un haz de iones de un polvo a base de óxido de cerio**

30 Prioridad:  
**01.08.2013 FR 1301847**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.12.2019**

73 Titular/es:  
**IONICS FRANCE (100.0%)  
10, rue du Professeur Edouard Zarifian  
14200 Hérouville-Saint-Clair, FR**

72 Inventor/es:  
**BUSARDO, DENIS y  
GUERNALEC, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:  
**VEIGA SERRANO, Mikel**

ES 2 734 564 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

Procedimiento de tratamiento con un haz de iones de un polvo a base de óxido de cerio

5 **Sector de la técnica**

La invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento con un haz de iones de un polvo a base de óxido de cerio, particularmente de un promotor a base de óxido de cerio con el fin de aumentar la movilidad del oxígeno en la superficie y en el interior del promotor, de disminuir la temperatura de reducción del promotor y de aumentar el rendimiento de las reacciones a las que está asociado el promotor, y de reducir la cantidad de catalizador cuyo poder catalítico favorece.

**Estado de la técnica**

15 Se recuerda que, en catálisis, un promotor es un compuesto que se presenta generalmente en forma de polvo y que aumenta el poder catalítico de un catalizador sin tener él mismo un poder catalítico intrínseco.

Por "promotor a base de óxido de cerio" se entiende un promotor que comprende al menos un átomo de cerio y de oxígeno. Esta familia de promotores es conocida por su capacidad de almacenamiento y de liberación del oxígeno y se usa normalmente en los tubos de escape de los automóviles. Los promotores a base de óxido de cerio actúan como depósito de oxígeno para reacciones de oxidación-reducción que implican el par  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Permiten, por ejemplo, aumentar la eficacia de la deposición catalítica de tres vías ampliando la ventana de ajuste aire-carburante.

Desde hace varios años, los problemas relacionados con el medioambiente han ido cobrando más importancia. Uno de los principales problemas es la contaminación atmosférica causada por los automóviles. A fin de limitar la contaminación por vehículos de motor y, particularmente, las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx), los automóviles se han ido equipando progresivamente con un convertidor catalítico. Este tiene como fin transformar las moléculas contaminantes nocivas (CO, HC y NOx) en especies no tóxicas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O): es la denominada catálisis "de tres vías". Estos últimos años, las soluciones sólidas cerina-zirconia parecen imponerse en las formulaciones de los catalizadores de tres vías a expensas de la cerina, ya que presentan una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno y resisten más los tratamientos de alta temperatura. No obstante, las condiciones de uso de los convertidores catalíticos durante el arranque en frío de los motores hacen deseable, incluso imponen, una mejora adicional de la eficacia redox de estos óxidos de baja temperatura. Estudios recientes del sistema ternario Ce-Sn-O indican que los óxidos Ce<sub>2</sub>Sn<sub>207</sub>-Ce<sub>2</sub>Sn<sub>208</sub> de tipo pirocloro presentan también propiedades de almacenamiento de oxígeno.

Esto da como resultado la necesidad de un método de tratamiento de polvos a base de óxido de cerio, particularmente de promotores en forma de polvo a base de óxido de cerio, que presenten una eficacia redox mejorada a baja temperatura, preferentemente de acuerdo con métodos fáciles de industrializar, a fin de poder ofrecer tales polvos, particularmente promotores, en una cantidad significativa y a costes razonables.

TAMAKI NAGANUMA ET AL: "Stability of the Ce<sup>3+</sup> valence state in cerium oxide nanoparticle layers", *NANOSCALE*, vol. 4, n.º 16, 26 de junio de 2012, páginas 4950-4953, divulgan un procedimiento de tratamiento de polvo a base de óxido de cerio con un plasma de iones de argón para mejorar el poder catalítico de dicho polvo.

45 **Objeto de la invención**

La invención tiene por objeto ofrecer un método de producción de un promotor de óxido de cerio en forma de polvo de bajo coste y que permita obtener cantidades de polvos que respondan a las necesidades de numerosas aplicaciones.

Así, la invención propone un procedimiento de tratamiento con un haz de iones de un polvo de óxido de acuerdo con la invención 1 en el que:

- 55 – el polvo se mezcla una o varias veces durante el tratamiento;
- los iones del haz de iones se seleccionan entre los iones de los elementos de la lista constituida por helio (He), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr), xenón (Xe);
- 60 – la tensión de aceleración de los iones es superior o igual a 10 kV e inferior o igual a 1000 kV;
- la temperatura del polvo es inferior o igual a  $T_f/3$ , siendo  $T_f$  la temperatura de fusión de dicho polvo y expresándose en Kelvin;
- 65 – se selecciona la dosis total de iones acumulada al final del tratamiento por unidad de masa de polvo que se va a

tratar en un intervalo comprendido entre  $10^{16}$  iones/gramo de polvo y  $10^{22}$  iones/gramo de polvo para disminuir la temperatura de reducción del polvo a base de óxido de cerio.

5 En el contexto de la presente invención, por "mezclar" o "mezcla" se entiende el hecho de revolver un polvo de forma que se combinen los granos del mismo.

10 De acuerdo con una realización, la dosis total de iones acumulada al final del tratamiento por unidad de masa de polvo que se va a tratar en un intervalo está comprendido entre  $10^{18}$  iones/gramo de polvo y  $10^{20}$  iones/gramo de polvo.

15 De acuerdo con una realización, el polvo se dispone en forma de una capa de polvo, y la capa de polvo se mezcla una o varias veces de acuerdo con un proceso repetitivo fuera del haz que puede consistir, por ejemplo, antes de cada tratamiento, en reagrupar el polvo en un punto del área de tratamiento y después esparcirlo de nuevo con un pincel fino, sobre la misma superficie de esparcimiento. Este polvo esparcido presenta un espesor medio  
20 Debido al recorrido limitado de los iones en el polvo, que puede ser inferior al espesor de esparcimiento del polvo, puede ser deseable repetir un determinado número de veces esta operación de esparcimiento para permitir que los granos situados en capas profundas, fuera del alcance del haz, tengan una probabilidad suficientemente elevada de estar expuestos al menos una vez al haz. Este modo de mezcla no es limitativo, se podría seleccionar, por ejemplo, otro modo de mezcla continuo bajo el haz, mediante un dispositivo vibratorio (bol, placa...) que recoge, mezcla y expone el polvo al haz durante todo el tratamiento.

25 De acuerdo con una realización que permita asegurar una mezcla óptima, la mezcla del polvo se repite un número mínimo de veces para tener la seguridad de que se ha sometido estadísticamente al tratamiento una cantidad significativa de granos de polvo para obtener un efecto sobre la disminución de la temperatura de reducción. Los inventores han podido validar experimentalmente que este número mínimo de veces responde a la regla siguiente: el número mínimo de veces es aproximadamente igual al espesor del polvo esparcido sobre la superficie dividido por el recorrido de los iones del haz en el polvo, y este número debe ser superior o igual a 2 para evitar efectos de borde negativo. El recorrido de los iones se puede estimar mediante programas informáticos desarrollados y  
30 comercializados para facilitar o efectuar tales cálculos como, por ejemplo, los programas comercializados con los nombres "SRIM" (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) y "TRIM" (*The Transport of Ions in Matter*), desarrollados en particular por James F. Ziegler.

35 Tal como se ha indicado anteriormente, de acuerdo con otra realización, el polvo se mezcla bajo el haz haciéndolo vibrar durante el tratamiento (por ejemplo en un bol o una placa vibratoria) a fin de permitir que los granos de polvo situados en las capas profundas tengan una probabilidad significativa de subir a la superficie para estar expuestos al menos una vez al haz durante el tratamiento. Se puede considerar que la duración del tratamiento depende de la dosis total de iones requerida para tratar una cantidad de polvo dada (expresada en gramos) con un haz de intensidad definida. Es deseable que el tratamiento sea suficientemente eficaz para permitir que una cantidad  
40 significativa de granos sea tratada a fin de obtener el efecto deseado en condiciones óptimas. Para una intensidad elevada, es decir, para un tiempo de tratamiento más bien corto, es deseable favorecer medios de mezcla muy eficaces y, por tanto costosos (por ejemplo medios de mezcla ultrasónicos) para permitir que los granos tengan una probabilidad no insignificante de estar expuestos al menos una vez al haz. Por el contrario, si la mezcla del polvo resulta ser demasiado lenta debido al empleo de medios menos costosos, se puede prever la reducción de la  
45 intensidad del haz y el aumento, por tanto, del tiempo de tratamiento para permitir que los granos de polvo puedan tener una mayor probabilidad de estar expuestos al haz. Una mezcla deficiente se puede traducir en una sobreexposición al haz de determinados granos, lo que puede ser perjudicial por sobredosis para el efecto óptimo deseado, en detrimento de otros granos que pueden permanecer sin estar expuestos a ningún tratamiento.

50 Los inventores han podido establecer los dos parámetros relevantes del haz de iones que permiten obtener el efecto deseado por el procedimiento de la invención: la tensión de aceleración de los iones y la dosis de tratamiento (expresada en números de iones) relativa a una cantidad de polvo que se va a tratar (expresada en gramos), es decir, la dosis total de iones acumulada al final del tratamiento por unidad de masa de polvo que se va a tratar.

55 La tasa de tratamiento del polvo se puede asociar a la eficacia de la mezcla efectuada mediante medios diversos y variados, particularmente de acuerdo con modos no limitativos dos ejemplos de los cuales se han citado anteriormente. Para una dosis de tratamiento (expresada en número de iones) asociada a una cantidad de polvo (expresada en gramos), se denomina "tasa de tratamiento de un polvo" a la relación entre el número de granos de polvo que se han expuesto al menos una vez al haz y el número total de granos del polvo inicial. Por ejemplo, para  
60 una tasa del 90 %, se estima que un 10 % de los granos no han sido expuestos al haz debido a que se han mantenido durante todo el tratamiento en capas profundas, fuera del alcance de los iones del haz. El 90 % de los granos restantes lo han estado al menos una vez, incluso varias veces. Esta tasa de tratamiento comprendida entre un 0 % (el polvo no ha sido expuesto) y que tiende al 100 % sin alcanzarlo nunca (porque no existe ninguna certidumbre estadística de que así lo sea) constituye una magnitud característica que cuantifica la eficacia de mezcla del polvo. Esta tasa de tratamiento se corresponde con la probabilidad de que un grano de polvo sea tratado una  
65 vez, incluso varias veces.

De acuerdo con una realización del procedimiento, un polvo a base de óxido de cerio tras el tratamiento está constituido por granos no tratados o tratados, estándolo cada grano una o varias veces, parcialmente o totalmente sobre toda su superficie, en un espesor no superior al recorrido del ion, para aumentar la movilidad del oxígeno en la superficie y en la masa, para disminuir la temperatura de reducción de dicho polvo.

De acuerdo con una realización, para una dosis de iones definida relativa a una cantidad de polvo dada, la tasa de tratamiento del polvo requerida es superior o igual al 10 %. De acuerdo con una realización, la tasa de tratamiento del polvo requerida es superior o igual al 50 % y no superior al 80 %. Así se puede amplificar el efecto deseado con duraciones de tratamiento relativamente aceptables.

De forma general, aunque no limitativa, el polvo a base de óxido de cerio está constituido por granos con una forma (que se pueden aproximar a una forma de esfera) y un tamaño diferentes. La distribución de tamaños se puede establecer mediante granulometría que es el estudio de la distribución estadística de los tamaños de una colección de elementos finitos de un material natural o fraccionado. El análisis granulométrico es el conjunto de operaciones que permiten determinar la distribución de los tamaños de los elementos que componen la colección. El polvo a base de óxido de cerio está constituido generalmente por granos cuyo tamaño puede variar de 10 nm a 5 micrómetros con una gran proporción de granos con un tamaño medio correspondiente a un centenar de nanómetros, es decir, un tamaño esencialmente comparable al recorrido de los iones del haz. Se puede estimar, sin equivocarse demasiado, que los granos de polvo pueden ser atravesados de una parte a otra por los iones, dejando poca superficie de los granos sin tratar.

Los granos de polvo pueden ser densos o porosos. Se presentan generalmente en forma de canales múltiples para facilitar la circulación del oxígeno.

La selección de las condiciones de bombardeo y las condiciones de mezcla de acuerdo con la invención permiten obtener ventajosamente polvos a base de óxido de cerio que presentan una gran movilidad del oxígeno en la superficie y en profundidad, así como una disminución de su temperatura de reducción.

Los inventores han podido constatar que los intervalos seleccionados de acuerdo con la invención, asociados al tipo de iones del bombardeo iónico, y relativos a la tensión de aceleración (denominada también energía) y la dosis de iones por unidad de masa de polvos que se van a tratar permiten seleccionar condiciones experimentales en las que la producción de polvos a base de óxido de cerio presenta propiedades ventajosas. A fin de optimizar los resultados, puede ser útil considerar la tasa de tratamiento de los granos de polvo.

Además, han podido constatar que el procedimiento se puede llevar a cabo "en frío", particularmente a temperatura ambiente y que conviene que la temperatura del polvo a base de cerio siga siendo inferior o igual al valor  $T_f/3$  durante la implementación del procedimiento. De este modo se puede evitar ventajosamente que los granos de polvo se fraccionen o se fusionen. El valor  $T_f$  del óxido de cerio es de aproximadamente 2400 °C, es decir, 2673 Kelvin; por tanto, el valor  $T_f/3$  del óxido de cerio es de aproximadamente 890 Kelvin, es decir, de aproximadamente 620 °C.

Sin querer quedar ligado a teoría científica alguna, se puede pensar que el bombardeo de iones en estas condiciones produce el efecto de una "nanoperforación" a escala nanométrica gracias a la cual se crean nanohuecos por impacto de los iones en el polvo, particularmente en la estructura porosa del polvo. Estos nanohuecos permiten una mejor circulación del oxígeno, tanto en cuanto al almacenamiento como en cuanto a la liberación. En el sentido de la presente invención, los nanohuecos son volúmenes vacíos cuya dimensión mayor es superior o igual a 10 nanómetros y cuya dimensión menor es superior o igual a un nanómetro. Estos nanohuecos tienen una profundidad que está relacionada con el recorrido del ion en el polvo, y un diámetro que está relacionado con la masa y la energía del ion incidente. Para un ion ligero, los nanohuecos son en general largos (por ejemplos de unos centenares de nm) y estrechos (por ejemplo de algunos nm, incluso decenas de nm), para iones más pesados los huecos en general son más cortos y más anchos.

De acuerdo con diferentes realizaciones que se pueden combinar entre ellas:

- la dosis de iones por unidad de masa es superior o igual a  $10^{18}$  iones/g de polvo que se va a tratar y/o inferior o igual a  $10^{20}$  iones/g de polvo que se va a tratar.
- el polvo se esparce sobre una superficie antes de cada tratamiento que se puede repetir una o más veces o, incluso se mezcla bajo el haz durante el tratamiento mediante un dispositivo vibratorio (por ejemplo, un bol vibratorio o una placa vibratoria);
- la tensión de aceleración de los iones está comprendida entre 20 kV y 200 kV;
- los iones son producidos por una fuente de resonancia ciclotrónica electrónica (RCE) que tiene la ventaja de ser compacta y de ahorrar energía;
- los granos de dicho polvo presentan una tasa de tratamiento comprendida entre un 1 % y un 99 %; de acuerdo con una realización; la tasa de tratamiento del polvo es superior o igual al 10 %, preferentemente superior al 50 %.

De acuerdo con una realización del procedimiento, el tratamiento del polvo para crear huecos largos y estrechos se lleva a cabo con iones ligeros, seleccionados entre los iones de los elementos de la lista constituida por helio (He), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), neón (Ne). La selección de iones ligeros puede permitir un mecanismo ventajoso de almacenamiento o de liberación de oxígeno.

De acuerdo con diferentes realizaciones del procedimiento que se pueden combinar entre ellas:

- la superficie de esparcimiento del polvo se calcula para que el espesor del polvo sea al menos igual a dos veces el recorrido del ion en dicho polvo;
- la superficie de esparcimiento del polvo o un dispositivo vibratorio (por ejemplo, un bol o una placa vibratoria) en el que se encuentra el polvo, son móviles con respecto al haz de iones a una velocidad,  $V_D$ , comprendida entre 0,1 mm/s y 1000 mm/s. La velocidad de deslizamiento,  $V_D$ , puede ser constante o variable. De acuerdo con una realización, la superficie de esparcimiento del polvo o el dispositivo vibratorio se desplazan y el haz de iones es fijo. De acuerdo con otra realización, el haz de iones barre la superficie de esparcimiento o el dispositivo vibratorio en el que se encuentra el polvo que se va a tratar. También es posible que la superficie de esparcimiento o el dispositivo vibratorio se desplacen cuando el haz de iones es móvil. De acuerdo con una realización, la superficie de esparcimiento o el dispositivo vibratorio se desplazan bajo el haz de iones de acuerdo con una pluralidad, N, de pases a la velocidad  $V_D$ . Así, también es posible tratar el polvo con una dosis total de iones correspondiente a la suma de dosis de iones recibidas por la superficie de esparcimiento o el dispositivo vibratorio al concluir los N pases. Se observa igualmente que si la densidad de flujo de potencia del haz permite que el polvo permanezca durante el tratamiento a una temperatura aceptable, el tratamiento puede ser estático y resultar de uno o varios "destellos" de iones; el número y la duración de los destellos se ajustan para lograr la dosis requerida, a una temperatura aceptable, después de cada operación de mezcla fuera del haz o durante la operación de mezcla bajo el haz con un dispositivo vibratorio;
- el polvo a base de óxido de cerio se selecciona entre la lista constituida por un polvo de cerina ( $CeO_2$ ), un polvo de óxidos mixtos de cerio y de zirconio, por ejemplo, de cerina-zirconia ( $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$ );

La invención se refiere igualmente a un polvo a base de óxido de acuerdo con la reivindicación 8, en el que los granos de dicho polvo presentan una tasa de tratamiento comprendida entre un 1 % y un 99 %, que comprende nanohuecos.

La invención se dirige también a un dispositivo de catálisis heterogénea de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende una zona de transformación de un gas o un líquido que comprende al menos un polvo a base de óxido de cerio tratado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención o que comprende al menos el polvo de acuerdo con la reivindicación 8. De acuerdo con una realización, el dispositivo de catálisis heterogénea comprende un soporte en forma de panel, por ejemplo de alúmina, cuyas paredes están revestidas con un polvo a base de óxido de cerio tratado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención o de un polvo que comprende nanohuecos mencionado anteriormente en el presente documento.

De acuerdo con una realización, el dispositivo de catalizador heterogéneo es un convertidor catalítico, destinado a limitar la nocividad de los gases de escape de vehículos de motor. Se obtienen así promotores a base de óxido de cerio de reactividad mejorada a baja temperatura asociados a catalizadores de oxidación como el platino (Pt). De este modo, se puede contemplar la reducción ventajosa de la cantidad y el coste de un catalizador utilizado en un convertidor catalítico.

La temperatura de uso de un polvo a base de óxido de cerio tratado de acuerdo con el procedimiento de la presente divulgación o un polvo que comprende nanohuecos mencionado anteriormente en el presente documento es superior o igual a 50 °C, incluso superior o igual a 100 °C, durante una catálisis heterogénea en un convertidor catalítico.

Los sustratos que utilizan promotores a base de óxido de cerio tratados de acuerdo con la presente divulgación se pueden utilizar en numerosos dominios técnicos diferentes tales como, por ejemplo, los relativos a las pilas de combustible, al tratamiento del petróleo o productos petrolíferos, por ejemplo para facilitar la oxidación del CO durante la regeneración de un catalizador en un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluido.

### Descripción de las figuras

Otras particularidades y ventajas de la presente divulgación se desprenderán en la descripción siguiente de los ejemplos de realización no limitativos, particularmente con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- la figura 1 ilustra el tratamiento con un haz de iones de un polvo (P) esparcido sobre una superficie (S) precisando los parámetros específicos del tratamiento como el espesor (e) del polvo que se va a tratar, el recorrido (a) de los iones que inciden en el polvo; basándose en esta figura los inventores han construido un modelo de mezcla binomial de polvo: en cada operación de mezcla un grano de polvo tiene una probabilidad  $p = (a/e)$  de encontrarse en la zona expuesta al haz y una probabilidad  $q = (1-(a/e))$  de estar fuera del alcance del

haz, siendo  $p + q = 1$

- 5 - las figuras 2.a a 2.b ilustran los rendimientos experimentales ventajosos (expresados en unidades arbitrarias (UA)) obtenidos para transformar el hidrógeno en agua a diferentes temperaturas, con cerina ( $\text{CeO}_2$ ) y cerina-zirconia ( $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ ) tratadas de acuerdo con el procedimiento de la presente divulgación;
- 10 - la figura 3 indica por extrapolación la tasa de tratamiento de un polvo a base de óxido de cerio (en ordenadas expresada en %) con un haz de iones de nitrógeno con una energía media de 50 keV, en función de la cantidad de polvo esparcido sobre una superficie de 100 cm<sup>2</sup> y del número total de operaciones de mezcla N (en abscisas), habiendo efectuado cada una antes de cada tratamiento con un haz de iones. Esta extrapolación se basa en el modelo de tratamiento de polvo expuesto anteriormente en la figura 1. Los inventores estiman que una tasa mínima de tratamiento igual al 10 % es deseable en un polvo y que es preferente que esta tasa sea superior al 50 %.
- 15 - la figura 4 indica por extrapolación la tasa de tratamiento de un polvo de óxido de cerio (en ordenadas expresada en %) con un haz de iones de nitrógeno con una energía media de 50 keV, para una cantidad de polvo fijada en 0,15 mg, esparcida sobre 3 superficies con áreas respectivas iguales a 50, 100 y 200 cm<sup>2</sup>, en función del número total de operaciones de mezcla N (en abscisas), habiendo efectuado cada una antes de cada tratamiento con un haz de iones. Esta extrapolación se basa en el modelo de tratamiento de polvo expuesto en la figura 1. Los inventores estiman que una tasa mínima de tratamiento igual al 10 % es deseable en un polvo y que es preferente que esta tasa sea superior al 50 %.
- 20 - la figura 5 indica por extrapolación la tasa de tratamiento de un polvo de óxido de cerio (en ordenadas expresada en %) en función de varios tipos de iones (del más ligero, He; al más pesado, Ar), con una energía de 50 keV, para una cantidad de polvo fijada en 0,15 mg, esparcida sobre una superficie fija de 100 cm<sup>2</sup>, en función del número total de operaciones de mezcla N (en abscisas), habiendo efectuado cada una antes de cada tratamiento con un haz de iones. Esta extrapolación se basa en el modelo de tratamiento de polvo expuesto en la figura 1. Los inventores estiman que una tasa mínima de tratamiento igual al 10 % es deseable en un polvo y que es preferente que esta tasa sea superior al 50 %.

30 Por razones de claridad, las dimensiones de los diferentes elementos representados en estas figuras no están necesariamente en proporción con sus dimensiones reales. Las mismas referencias numéricas en las diferentes figuras corresponden a las mismas partes.

### 35 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con ejemplos de implementación de la presente invención, mezclas de polvos de cerina ( $\text{CeO}_2$ ) así como de cerina-zirconia ( $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ ) se mezclaron y se esparcieron antes de cada tratamiento sobre una superficie de aluminio y fueron el objeto de estudios experimentales para un tratamiento con iones de nitrógeno emitidos por una fuente RCE. El tratamiento consistía en repetir 16 veces el mismo procedimiento que comprende las etapas siguientes: en primer lugar mezcla y esparcimiento uniforme de 150 mg de polvo sobre una superficie cuadrada de 100 cm<sup>2</sup> con un pincel fino, en segundo lugar tratamiento del polvo esparcido con un haz de 40 mm de diámetro, que se desplaza a una velocidad de 80 mm/s, con una amplitud de desplazamiento de 60 x 40 cm, en 11 pases (correspondientes a un paso de avance del haz del 30 %) para conseguir una dosis de iones por unidad de superficie igual a  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> al final de cada tratamiento; Después de haber repetido 16 veces el procedimiento, la dosis de tratamiento total acumulado para los 150 mg de polvo esparcido sobre 100 cm<sup>2</sup> es igual a  $16 \times 5 \times 10^{15} \times 100$ , es decir,  $8 \times 10^{18}$  iones, lo que se corresponde con una dosis total de tratamiento por unidad de masa de polvo igual a  $5 \times 10^{19}$  iones/gramo de polvo. Los inventores estiman que el intervalo de dosis para tener un tratamiento particularmente eficaz debe estar comprendido preferentemente entre  $10^{18}$  iones/gramo y  $10^{20}$  iones/gramo de polvo. Se ha estimado la tasa de tratamiento en un 80 % para un recorrido de los iones de nitrógeno a 50 keV en un polvo de cerina o de cerina-zirconia evaluado en 0,2 micrómetros y un espesor de polvo de cerina o de cerina-zirconia sobre 100 cm<sup>2</sup> evaluado en 2 micrómetros, es decir, 10 veces el recorrido del ion.

55 El haz de iones que se ha utilizado para tratar los polvos anteriores comprende iones  $\text{N}^+$  cuya intensidad es esencialmente igual a 0,58 mA, iones  $\text{N}^{2+}$  cuya intensidad es esencialmente igual a 0,32 mA y, por último, iones  $\text{N}^{3+}$  cuya intensidad es esencialmente igual a 0,1 mA; la tensión de extracción y de aceleración de estos iones es de 35 kV; la energía del  $\text{N}^+$  es de 35 keV, la del  $\text{N}^{2+}$  es de 70 keV, la del  $\text{N}^{3+}$  es de 105 keV. Se estima que la energía media de estos iones es de aproximadamente 50 keV.

60 A continuación, para evaluar el impacto del tratamiento sobre la transformación de hidrógeno en agua en función de la temperatura, se ha efectuado un estudio experimental en polvos de cerina y de cerina-zirconia no tratados y tratados. Este estudio ha consistido en inyectar en una célula un flujo de un 5 % de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) en un flujo de argón (Ar) a razón de 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> variando la temperatura entre 30 y 800 °C de acuerdo con un incremento gradual de la temperatura de 7,5 °C/min. La tasa de formación de agua se ha medido en función de la temperatura en la superficie o en la masa del polvo no tratado y tratado.

Tales ensayos son representativos de las reacciones que se producen en los convertidores catalíticos de tres vías, donde se añaden compuestos-tampones de óxido de cerio a la alúmina de un soporte para limitar el impacto de las variaciones de composición de los gases almacenando oxígeno cuando está en exceso a fin de descargarlo cuando falta.

5 Para validar el impacto del tratamiento por bombardeo iónico de los polvos de óxido de cerio para convertidores catalíticos de tres vías, los inventores han estudiado, por tanto, la reacción de oxidación del hidrógeno en forma de agua en presencia de óxido de cerio con o sin aporte de platino. En efecto, la reacción de oxidación del hidrógeno en forma de agua es muy próxima y representativa, en cuanto a las reacciones químicas, de los dos tipos de reacciones de oxidación que se producen en el convertidor catalítico de tres vías, a saber, la del monóxido de carbono en dióxido de carbono y la de los gases no quemados con formación de agua. Las tablas 1 y 2 y las figuras asociadas ilustran las mejoras constatadas por los inventores y basadas en esta reacción de oxidación del hidrógeno obtenidas con polvos de óxido de cerio tratados de acuerdo con el procedimiento de la invención. Estas mejoras constatadas se pueden trasladar fácilmente, en términos de eficacia, a las reacciones de oxidación que se producen en el convertidor catalítico de tres vías.

La tabla 1 consigna los resultados experimentales obtenidos para la temperatura de reducción en la superficie y en la masa para una cerina no tratada y una tratada, la tabla 2 los resultados obtenidos para una cerina-zirconia no tratada y una tratada.

Tabla 1

Muestra CeO <sub>2</sub>	Dosis estimadas (10 <sup>17</sup> iones/g de polvo)	Temperatura de reducción en la superficie (°C)	Temperatura de reducción en la masa (°C)
no tratada	0	340	780
10	5	280	770

Tabla 2

Muestra Ce <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub>	Dosis estimadas (10 <sup>17</sup> iones/g de polvo)	Temperatura de reducción en la superficie (°C)	Temperatura de reducción en la masa (°C)
no tratada	0	358	561
10	5	270, 305, 370	408

25 En la tabla 1 se observa que para la cerina tratada, la temperatura de reducción en la superficie disminuye muy ventajosamente, pasando de 340 a 280 °C, es decir, hay una disminución de 60 °C; la temperatura de reducción en la masa disminuye menos, pasando de 780 °C a 770 °C.

30 En la tabla 2 se observa que para la cerina-zirconia tratada, la temperatura de reducción en la superficie disminuye muy ventajosamente, pasando de 358 a 270 °C, es decir, hay una disminución de 88 °C; disminuye mucho más en la masa pasando de 561 °C a 408 °C, es decir, hay una disminución de 153 °C.

35 Las figuras 2.a y 2.b dan los detalles de estos resultados para el polvo de cerina y el polvo de cerina-zirconia, respectivamente. El eje de abscisas representa el eje de las temperaturas sobre el que se desplaza a razón de 7,5 °C/min, el eje de ordenadas representa la tasa de producción de agua (expresada en unidades arbitrarias). Se observa que en la figura 2.a, la curva (2) asociada al polvo de cerina tratada de acuerdo con el procedimiento de la invención se separa muy favorablemente de la curva (1) asociada al polvo de cerina no tratada en la zona de temperatura comprendida entre 100 °C y 500 °C, en la que la tasa de producción de agua es dos veces más elevada. Asimismo, en la figura 2.b, la curva (2) asociada al polvo de cerina-zirconia tratado de acuerdo con el procedimiento de la invención, se distingue por una tasa de producción de agua masiva y elevada en un intervalo de temperatura inferior a aproximadamente 200 °C con respecto a la de la curva (1) asociada al polvo de cerina-zirconia no tratado.

45 Así, los inventores han podido identificar experimentalmente un punto de funcionamiento particularmente ventajoso del procedimiento de la invención aplicado a los polvos a base de óxido de cerio, para una dosis total por unidad de masa de polvo que se va a tratar (5 x 10<sup>19</sup> iones/g de polvo) y una tasa de tratamiento (80 %). Los inventores recomiendan ampliar este punto de funcionamiento preferente a un intervalo de dosis totales en número de iones por unidad de masa de polvo que se va a tratar comprendido entre 10<sup>18</sup> y 10<sup>20</sup> iones/g y a un intervalo de tasas de tratamiento superior al 10 %, preferentemente superior al 50 %.

50 Puesto que la dosis total por unidad de masa de polvo que se va a tratar es fija en el interior del intervalo recomendado a continuación, los inventores han buscado, basándose en el modelo empírico simple expuesto en la figura 1, comprender y estimar la tasa de tratamiento de un polvo en función de las condiciones empleadas por el procedimiento de la invención como la cantidad de polvo, su superficie de esparcimiento o, incluso, el tipo y la

energía de los iones del haz. La figura 1 ilustra el tratamiento de un polvo (P) esparcido sobre un sustrato (S) de acuerdo con un espesor constante (e), atravesado parcialmente por un haz de iones (F) cuyo alcance en el polvo delimita una zona de recorrido con una profundidad máxima (a). Más allá de esta zona, los granos de polvo se encuentran fuera del alcance del haz. Este modelo de tratamiento plantea la hipótesis de que en cada operación de mezcla y antes de cada tratamiento, un grano de polvo puede estar situado en la zona de recorrido de los iones incidentes o fuera de esta misma zona. Un aumento de la zona de recorrido del ion incidente, un aumento del número de operaciones de mezcla, una reducción del espesor del polvo que se va a tratar obtenida mediante una reducción de la cantidad de polvo o mediante un aumento de la superficie de esparcimiento, son todos factores que favorecen la probabilidad de que un grano de polvo esté expuesto al menos una vez al haz. Los inventores han podido cuantificar el impacto de estos factores sobre la tasa de tratamiento, las tendencias asociadas se ilustran en las figuras 3, 4 y 5.

La figura 3 representa el impacto del esparcimiento de una cantidad de polvo a base de óxido de cerio dada sobre la tasa de tratamiento del polvo. El haz está constituido por iones de nitrógeno con una energía media de aproximadamente 50 keV que recorren una distancia media de 0,2 micrómetros en el polvo. Para un esparcimiento de 0,15 mg de polvo de óxido de cerio esparcido sobre 100 cm<sup>2</sup> y tratado de acuerdo con 16 operaciones de mezcla, la tasa de tratamiento de los granos de polvo es de aproximadamente un 80 % (condiciones de tratamiento de los polvos estudiadas experimentalmente). Se observa que para aumentar en un 15 % la eficacia de la operación de mezcla pasando de una tasa de tratamiento del 80 % al 95 %, se puede multiplicar por 2 el número de operaciones de mezcla, de otro modo se puede prever un sistema de mezcla más potente. Para lograr una tasa de tratamiento mínima del 10 %, se puede multiplicar por 2 el número de operaciones de mezcla cuando se multiplica por 2 la cantidad de polvo que se va a tratar.

La figura 4 representa el impacto del esparcimiento de una cantidad de polvo a base de óxido de cerio dada sobre la tasa de tratamiento del polvo. El haz está constituido por iones de nitrógeno con una energía media de aproximadamente 50 keV que recorren una distancia media de 0,2 micrómetros en el polvo.

En las condiciones experimentales indicadas anteriormente en el presente documento, 0,15 mg de polvo esparcido y tratado sobre 100 cm<sup>2</sup> posee un espesor de aproximadamente 2 micrómetros. El alcance de los iones es de aproximadamente 0,2 micrómetros. Para 16 operaciones de mezcla se estima que el polvo había sido tratado con una tasa del 80 %. A fin de aumentar en un factor de 2 la cantidad de polvo que se va a tratar, se puede aumentar en un factor de 2 el número de operaciones de mezcla a fin de obtener una tasa de tratamiento idéntica.

Para evaluar experimentalmente el impacto de la superficie sobre el tratamiento de 150 mg de polvos de alúmina con una dosis total de  $8 \times 10^{17}$  iones de nitrógeno, es decir,  $5 \times 10^{19}$  iones/g de polvo de alúmina, según diferentes superficies de esparcimiento iguales a 1200 cm<sup>2</sup>, 100 cm<sup>2</sup>, 100 cm<sup>2</sup> asociadas a un número de operaciones de mezcla respectivas igual a 2, 2 y 16, los inventores han procedido a un análisis de fotoelectrones X (XPS por *X-ray photo electron spectroscopy* (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) denominada también ESCA por *Electron spectroscopy for chemical analysis* (espectroscopía electrónica para análisis químico)) del polvo. Han podido constatar que el espectro del polvo no había cambiado prácticamente en los dos primeros casos, como si los granos de los polvos no hubieran estado expuestos de manera significativa al haz, a diferencia del tercer caso para el que las cargas electrostáticas depositadas por el haz sobre los polvos hacían imposible el análisis de XPS. Los inventores han concluido que, en el primer caso, el espesor de los polvos estimado en una media de 0,3 micrómetros, pudiendo ser muy por debajo de 0,1 micrómetros por sitio, parecía demasiado bajo para ser tratado eficazmente por un haz cuyo recorrido en el polvo era de aproximadamente de 0,3 a 0,4 micrómetros. Los inventores recomiendan preferentemente esparcir una cantidad de polvo dada sobre una superficie calculada para que el espesor (e) sea al menos igual a dos veces el recorrido medio del ion en dicho polvo. En el ejemplo del segundo caso el número de operaciones de mezcla no era suficiente; han evaluado una tasa de tratamiento de aproximadamente un 10 % (basándose en el modelo de la figura 1 aplicado a los polvos de alúmina), para obtener una marca significativa por el análisis de XPS. Los inventores recomiendan sobre esta base preferentemente un número de operaciones de mezcla mínimo que permita lograr una tasa mínima de tratamiento al menos igual al 10 %. En el tercer caso, los inventores han constatado que los granos de los polvos han estado expuestos mayoritariamente al haz en la medida en que estos conservan una carga eléctrica persistente, lo que hace imposible el análisis de XPS. Los inventores han evaluado la tasa de tratamiento en un 60 %, seis veces superior a la del segundo caso, estimada en un 10 %. Los inventores recomiendan sobre esta base preferentemente un número de operaciones de mezcla mínimo que permita lograr preferentemente una tasa mínima de tratamiento de los granos de polvo al menos igual al 50 %.

La figura 4 ilustra el impacto de la selección del tipo de iones sobre la tasa de tratamiento, para 150 mg de polvo a base de óxido de cerio esparcido sobre 100 cm<sup>2</sup>. Para una tasa de tratamiento cualquiera, se observa que para un mismo número de operaciones de mezcla idéntica, el helio permite una tasa de tratamiento un 60 % superior a la del nitrógeno, el cual tiene una tasa de tratamiento un 60 % superior a la del argón. Los inventores recomiendan sobre esta base preferentemente usar de forma prioritaria iones ligeros como helio (He), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), neón (Ne).

Se recuerda que el cálculo de la tasa de tratamiento de un polvo basado en el recorrido de un ion en un óxido

metálico dado, un ion incidente dado con una energía dada, se basa en los principios de la física de las interacciones de las partículas con la materia. Métodos y datos que permiten efectuar estos cálculos se divulgan en particular en las publicaciones "The Stopping and Range of Ions in Matter" de J.F. Ziegler, volúmenes 2-6, Pergamon Press, 1977-1985, "The Stopping and Range of Ions in Solids" de J.F. Ziegler, J.P. Biersack y U. Littmark, Pergamon Press, Nueva York, 1985 (nueva edición en 2009) y J.P. Biersack y L. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. 174, 257, 1980.

Asimismo, se han desarrollado y comercializado programas informáticos para facilitar o efectuar tales cálculos como, por ejemplo, los programas comercializados con los nombres "SRIM" (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) y "TRIM" (*The Transport of Ions in Matter*), desarrollados en particular por James F. Ziegler.

Es evidente que se pueden combinar los cálculos y resultados expuestos a fin de determinar el número de operaciones de mezcla deseado sobre una superficie de esparcimiento dada, para proceder al tratamiento de una cantidad de polvo con una tasa de tratamiento deseada para las combinaciones posibles, particularmente del tipo de polvo de óxido metálico, del tipo de ion para el tratamiento, de la energía de estos iones.

Así, es posible proceder a la selección de la dosis de iones por gramo de polvo que se va a tratar y el número de operaciones de mezcla que se va a efectuar sobre una superficie de esparcimiento a fin de tratarlo de forma predictiva.

Cabe señalar que las observaciones experimentales sobre muestras que han sido objeto de un tratamiento con un haz de iones permiten confirmar o ajustar el intervalo de dosis de iones y el número de operaciones de mezcla seleccionados. Tales observaciones se pueden efectuar en particular mediante XPS para mejorar la operación de mezcla o mediante medición de la temperatura de reducción del polvo tratado para optimizar la dosis requerida.

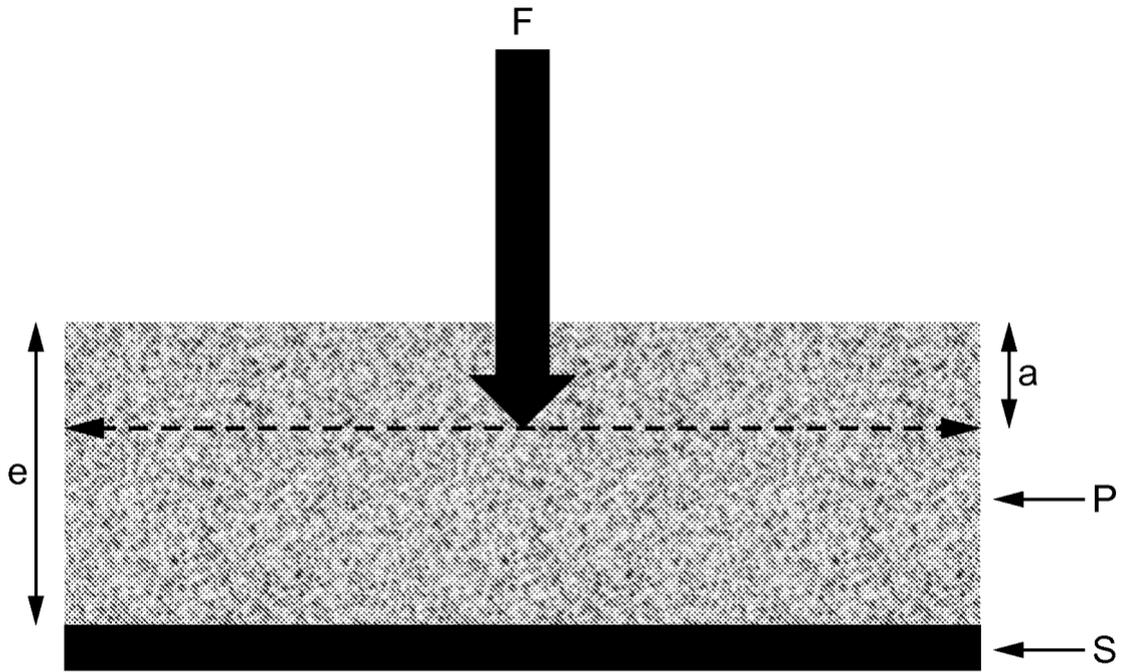
Para extrapolar los resultados anteriores, con un sistema de mezcla vibratorio (bol, placa...) bajo un haz, los inventores recomiendan, por ejemplo, caracterizar este depositando una capa de polvo a base de óxido de cerio coloreada de blanco sobre una capa a base de óxido de cerio coloreada de negro y observar, en función del tiempo de vibración, la mezcla estadística de los granos blancos y negros en la superficie del polvo en función del tiempo con el fin de establecer una relación entre el número de operaciones de mezcla y el tiempo de vibración del dispositivo. En el instante  $t_0 = 0$ , el 100 % de los granos de polvo en la superficie son blancos. Cuando en un instante característico  $t_1$ , el 25 % de los granos son blancos y el 75 % de los granos son negros, los inventores estiman que el 50 % de los granos de polvos negros y blancos mezclados han estado expuestos al menos una vez al haz. Se puede establecer así una correspondencia entre el sistema de mezcla con un dispositivo vibratorio y el sistema de mezcla descrito anteriormente, para el cual se puede determinar con el modelo estadístico binomial de la figura 1, el número de operaciones de mezcla necesario para tratar con una tasa de tratamiento dada, un polvo cuya cantidad es igual a la cantidad de polvo blanco y de polvo negro, el espesor es igual a la suma de los espesores de polvo blanco y de polvo negro, la superficie de esparcimiento es igual a la del polvo blanco, la cual es, a su vez, igual a la de polvo negro. De este modo es fácil relacionar proporcionalmente un número de operaciones de mezcla con una duración de vibración del dispositivo, y extrapolar estos resultados para conocer, por ejemplo, el tiempo de vibración del dispositivo a fin de tener una tasa de tratamiento de los granos de polvo igual al 80 %.

Las metodologías presentadas en los ejemplos anteriores del presente documento permiten al experto en la técnica encontrar fácilmente los medios para implementar la presente invención, por medio de ensayos previos simples que son capaces de especificar las condiciones de tratamiento favorables de acuerdo con los intervalos indicados.

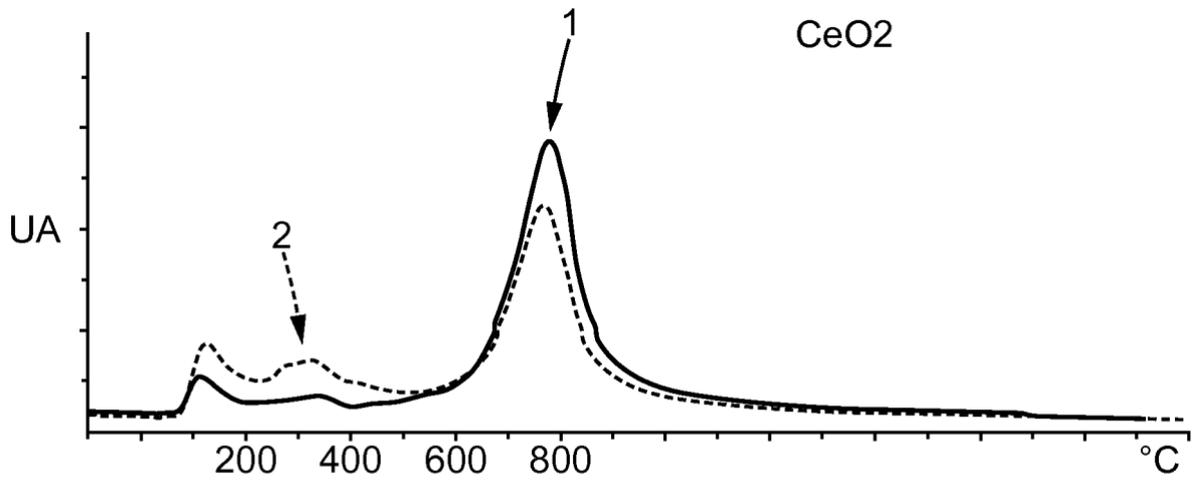
Conviene señalar que si bien se han presentado ejemplos de implementación con polvos a base de óxido de cerio, el procedimiento se puede llevar a cabo con muchos sistemas de mezcla y muchos polvos de óxidos metálicos que comprenden cerio con el fin de obtener un aumento de la porosidad que permita un mejor almacenamiento y una mejor liberación del oxígeno a escala nanoscópica.

## REIVINDICACIONES

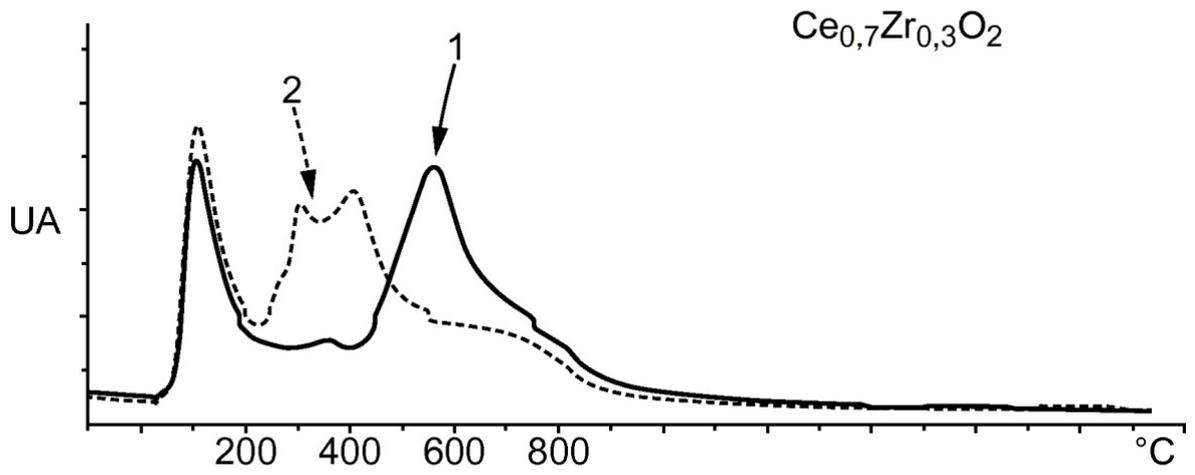
1. Procedimiento de tratamiento con un haz de iones (F) de un polvo (P) a base de óxido de cerio **caracterizado por que**:
- 5
- el polvo se mezcla una o varias veces durante el tratamiento;
  - los iones del haz de iones se seleccionan entre los iones de los elementos de la lista constituida por helio (He), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr), xenón (Xe);
  - la tensión de aceleración de los iones es superior o igual a 10 kV e inferior o igual a 1000 kV;
- 10
- la temperatura del polvo (P) es inferior o igual a  $T_f/3$ , siendo  $T_f$  la temperatura de fusión de dicho polvo (P);
  - se selecciona la dosis total de iones acumulada al final del tratamiento por unidad de masa de polvo que se va a tratar en un intervalo comprendido entre  $10^{16}$  iones/gramo de polvo y  $10^{22}$  iones/gramo de polvo (P) para disminuir la temperatura de reducción del polvo a base de óxido de cerio.
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior **caracterizado por que** la dosis de iones por unidad de masa de polvo que se va a tratar está comprendida entre  $10^{18}$  iones/gramo de polvo y  $10^{20}$  iones/gramo de polvo.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la tensión de aceleración de los iones está comprendida entre 20 kV y 200 kV.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el tratamiento del polvo (P) se lleva a cabo con iones ligeros, seleccionados entre los iones de los elementos de la lista constituida por helio (He), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), neón (Ne).
- 25
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la superficie de esparcimiento del polvo se calcula para que el espesor del polvo sea al menos igual a dos veces el recorrido del ion en dicho polvo.
- 30
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la superficie de esparcimiento (S) del polvo (P) o un dispositivo vibrante que contiene el polvo son móviles con respecto al haz de iones (F) a una velocidad,  $V_D$ , comprendida entre 0,1 mm/s y 1000 mm/s, de acuerdo con una pluralidad, N, de pases a la velocidad  $V_D$ .
- 35
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el polvo (P) a base de óxido de cerio se selecciona entre la lista constituida por un polvo de cerina ( $CeO_2$ ), un polvo de óxidos mixtos de cerio y de zirconio, por ejemplo, un polvo de cerina-zirconia ( $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$ ).
- 40
8. Polvo (P) a base de óxido de cerio obtenido de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los granos de dicho polvo presentan una tasa de tratamiento comprendida entre un 1 % y un 99 % y comprenden nanohuecos.
- 45
9. Dispositivo de catálisis heterogénea que comprende una zona de transformación de un gas o un líquido **caracterizado por que** la zona de transformación de un gas o un líquido comprende un polvo (P) a base de óxido de cerio obtenido de acuerdo con el procedimiento de tratamiento con un haz de iones de un polvo a base de óxido de cerio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o un polvo de acuerdo con la reivindicación 8.
- 50
10. Dispositivo de catálisis heterogénea de acuerdo con la reivindicación anterior en el que el dispositivo de catalizador heterogéneo es un convertidor catalítico.



**FIG. 1**



**FIG. 2a**



**FIG. 2b**

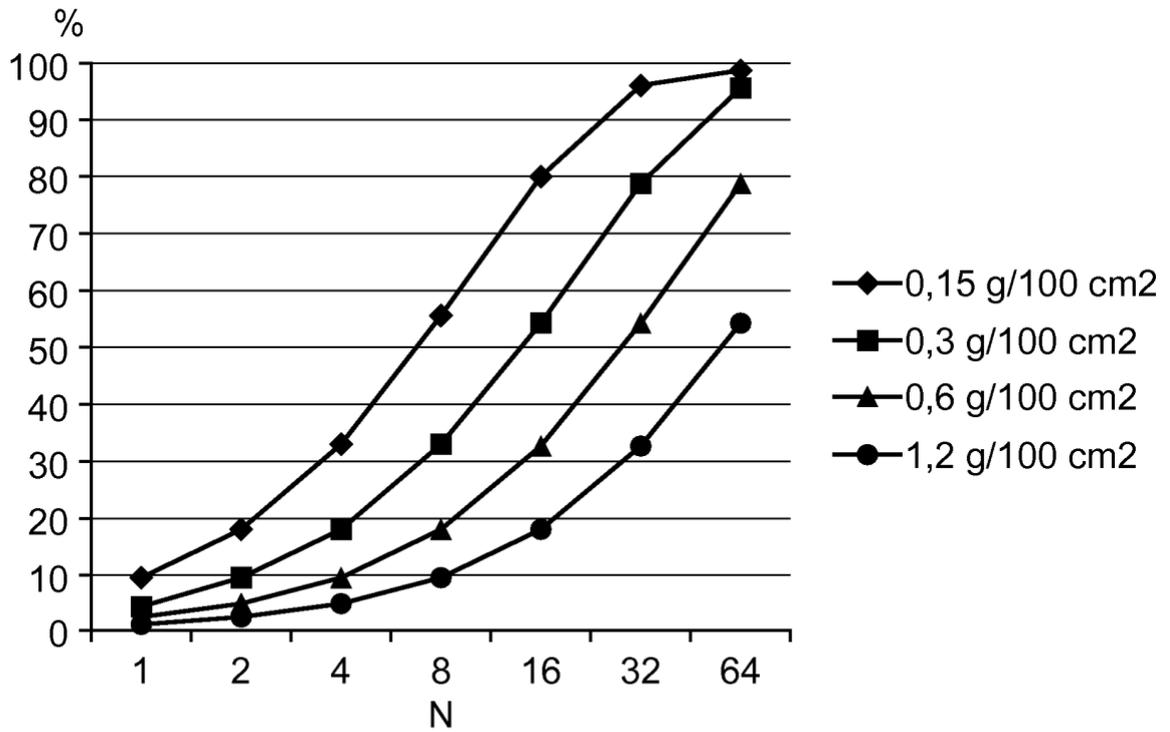


FIG. 3

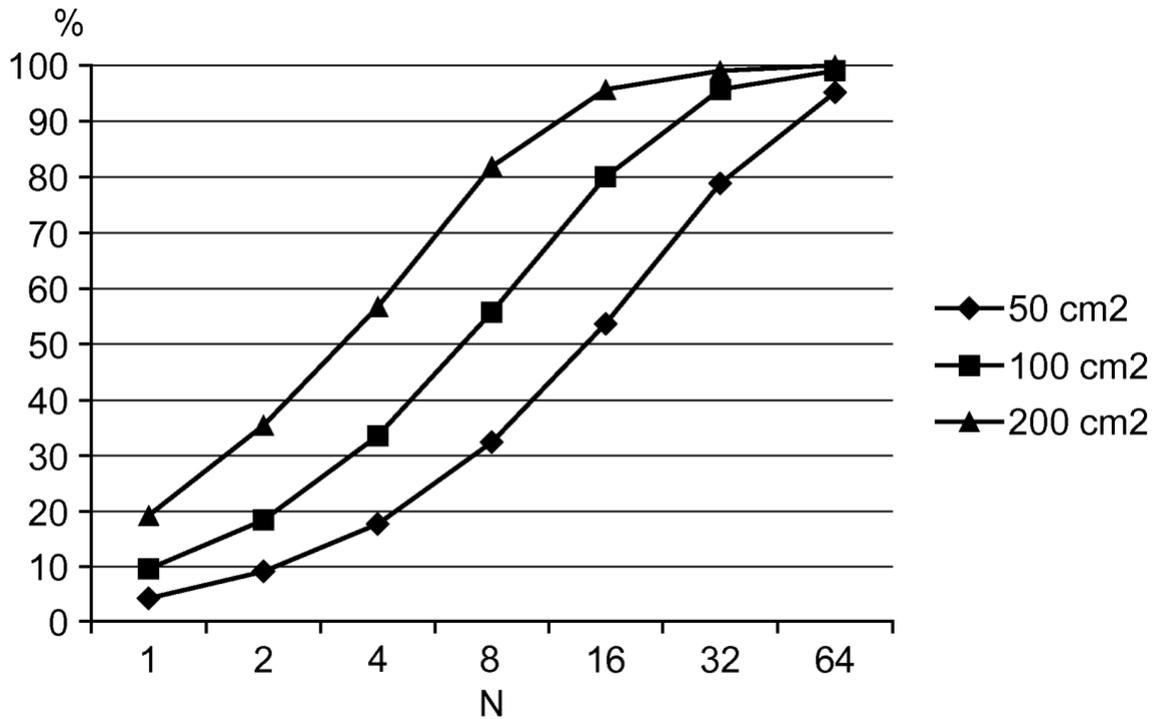
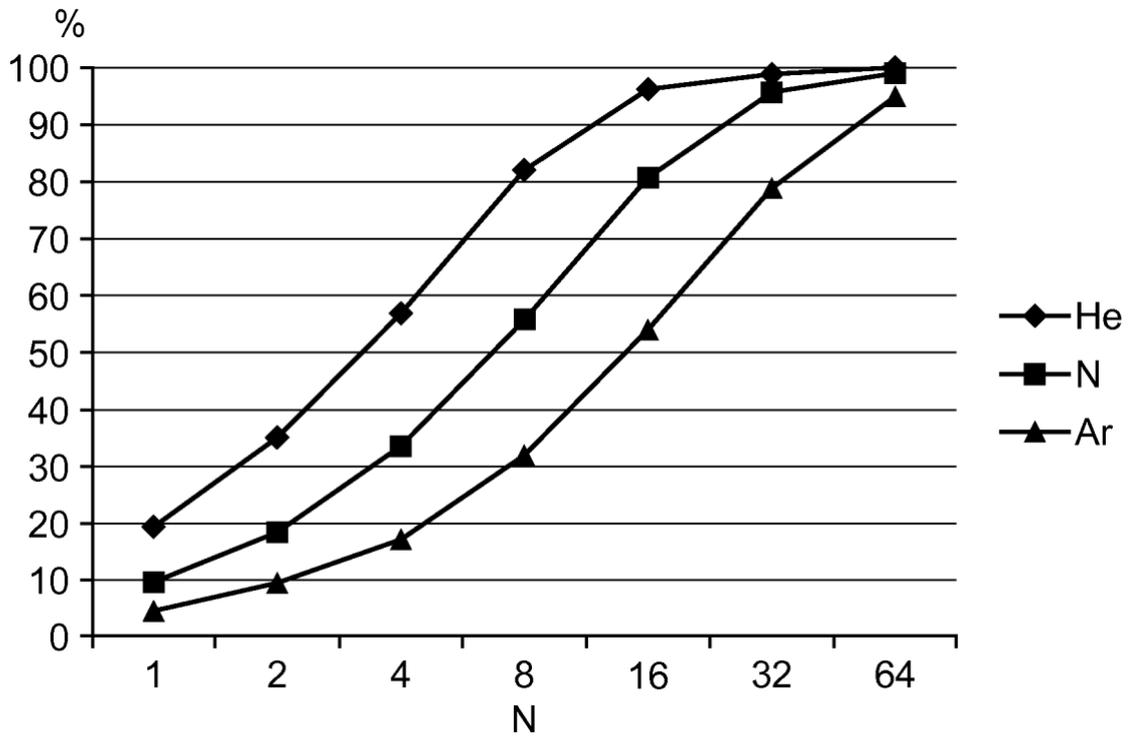


FIG. 4



**FIG. 5**