

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 951**

51 Int. Cl.:

**C01G 35/00** (2006.01)

**H01L 39/24** (2006.01)

**C30B 7/14** (2006.01)

**C30B 29/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2016 PCT/EP2016/051581**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016 WO16139013**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2016 E 16701635 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3265430**

54 Título: **Uso de partículas cristalinas de óxido de tantalio como centro de fijación en un superconductor**

30 Prioridad:

**02.03.2015 EP 15157159**

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

**21.02.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DRIESSCHE, ISABEL VAN;  
DE KEUKELEERE, KATRIEN;  
DE ROO, JONATHAN y  
ZEGER, HENS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 743 951 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

Uso de partículas cristalinas de óxido de tantalio como centro de fijación en un superconductor

5 La presente invención se refiere al uso de partículas cristalinas de óxido de tantalio como centros de fijación en superconductores de óxido y una tinta para preparar un superconductor que comprende dichas partículas.

10 Las partículas de óxido de tantalio tienen diversas aplicaciones, tales como capa anticorrosión, agente de formación de imágenes, como material fotoluminiscente y fotocatalítico, como catalizador o como centro de fijación para superconductores de óxido. En la mayoría de estas aplicaciones, es ventajoso emplear pequeñas nanopartículas cristalinas. Los procedimientos para la producción de partículas de óxido de tantalio son conocidos de la técnica anterior.

15 Bonitatibus *et al.* divulgan una síntesis de nanopartículas de óxido de tantalio en ACS Nano, volumen 6 (2012), páginas 6650-6658.

El documento WO2013/139843 divulga el uso de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub> como centro de fijación en el superconductor y también menciona partículas que contienen tantalio.

20 Sin embargo, hasta el momento no se han informado procedimientos para obtener partículas cristalinas con un tamaño de partícula muy pequeño. Las partículas de tamaño de partícula muy pequeño tienen la ventaja de que un gramo de material constituye más partículas en comparación con las partículas con un tamaño de partícula más grande que aumenta el efecto de las partículas. Al mismo tiempo, la cristalinidad ayuda a prevenir la disolución parcial o total de partículas en su entorno, particularmente cuando se calienta a altas temperaturas. Por lo tanto,  
25 era un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir partículas cristalinas de óxido de tantalio de tamaño de partícula pequeño. El objeto se dirigió hacia un procedimiento que es instrumentalmente fácil y permite una fácil ampliación a escala industrial.

30 Estos objetos se lograron mediante un procedimiento para producir partículas cristalinas de óxido de tantalio que comprende calentar una solución libre de agua que contiene:

- (a) un alcóxido de tantalio,
- (b) un ácido, y
- (c) un solvente.

35 La presente invención se refiere al uso de partículas cristalinas, que contienen óxido de tantalio y tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 20 nm, como centro de fijación en superconductores.

40 Las realizaciones preferentes de la presente invención se pueden encontrar en la descripción y las reivindicaciones. Las combinaciones de diferentes realizaciones caen dentro del alcance de la presente invención.

45 El procedimiento desvelado en la presente memoria comprende calentar una solución libre de agua. El término "libre de agua", en el contexto de la presente invención, usualmente significa que la solución tiene un contenido de agua de menos de 500 ppm, preferentemente menor de 200 ppm, en particular menor de 100 ppm, tal como menor de 50 ppm. El término "ppm" se refiere a partes por millón como se usa comúnmente. El contenido de agua de una solución se puede determinar mediante valoración directa de acuerdo con Karl Fischer, por ejemplo, tal como se describe a detalle en DIN 51777-1 parte 1 (1983).

50 Antes de calentar, la solución es preferentemente homogénea, lo que significa que todos los compuestos están disueltos. La solución es preferentemente líquida a presión normal en el intervalo de 0 a 400 °C, más preferentemente en el intervalo de 25 a 350 °C, tal como 50 a 300 °C.

55 La solución libre de agua contiene un alcóxido de tantalio. Preferentemente, el tantalio en el alcóxido de tantalio está en el estado de oxidación +5. Los alcóxidos incluyen alcóxidos lineales y ramificados. Ejemplos de alcóxidos lineales son metóxido, etóxido, *n*-propilóxido, *n*-butilóxido, *n*-pentilóxido, *n*-hexilóxido, *n*-heptilóxido, *n*-octilóxido, *n*-nonilóxido, *n*-decilóxido. Ejemplos de alcóxidos ramificados son *iso*-propilóxido, *iso*-butilóxido, *sec*-butilóxido, *terc*-butilóxido, 2-metil-pentilóxido, 2-etilhexilóxido, ciclopropilóxido, ciclohexilóxido, indanilóxido, norbomolóxido. Preferentemente, el alcóxido es un alcóxido C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, más preferentemente un alcóxido C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, en particular un alcóxido C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Es posible que los alcóxidos en el alcóxido de tantalio sean todos iguales o diferentes entre sí,  
60 preferentemente, todos son iguales. Ejemplos preferentes de alcóxidos de tantalio son metóxido de tantalio (V), etóxido de tantalio (V), butóxido de tantalio (V).

65 La concentración del alcóxido de tantalio en la solución libre de agua es preferentemente de 10 a 200 mmol/l, más preferentemente de 30 a 150 mmol/l, en particular de 50 a 100 mmol/l.

La solución libre de agua contiene un ácido. El ácido es preferentemente capaz de formar un éster con el alcóxido del alcóxido de tantalio. Los ácidos incluyen ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos sulfónicos. Se prefieren los ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos incluyen ácidos saturados lineales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido noanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido no adecílico, ácido icosanoico. Los ácidos carboxílicos incluyen además ácidos lineales insaturados tales como ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapienico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido accénico, ácido linoleico, ácido linoeláidico, ácido araquidónico, ácido eicosapentanoico, ácido erúxico, ácido docosahexaenoico. Los ácidos carboxílicos incluyen además ácidos carboxílicos ramificados tales como ácido sec-butírico o ácido pivalico. Se prefieren los ácidos carboxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>26</sub>, se prefieren los ácidos carboxílicos C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub>, en particular los ácidos carboxílicos C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>, tales como el ácido oleico.

La relación molar del ácido al alcóxido de tantalio en la solución libre de agua es preferentemente de 2,5 a 50, más preferentemente de 5 a 30, en particular de 10 a 20.

La solución libre de agua contiene un solvente. Se pueden usar todos los solventes que disuelven el alcóxido de tantalio y el ácido. Se prefieren los solventes no polares. Los solventes no polares usualmente tienen un momento dipolar de 1,65 D (Debye) o menos, preferentemente 1,6 D o menos, en particular 1,5 D o menos. Los solventes incluyen hidrocarburos que incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, octano, decano, isoundecano, hexadecano, decalina; hidrocarburos alifáticos insaturados tales como octeno, undeceno, hexadeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como xileno, mesitileno, tetralina, nitrobenzeno. Otros solventes adecuados son éteres tales como dihexileter o difenil éter; amidas tales como dimetilformamida o dimetilacetamida; ésteres tales como butil éster de ácido butírico, éster etílico de ácido láurico; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido o sulfolano. Se prefieren los hidrocarburos, los hidrocarburos C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> son más preferentes, en particular los hidrocarburos C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub>.

La solución sin agua se calienta. Preferentemente, la solución libre de agua se calienta a una temperatura de 120 a 400 °C, más preferentemente de 150 °C a 320 °C, en particular de 180 a 260 °C. La solución libre de agua se mantiene preferentemente a esta temperatura durante 1 min a 5 h, más preferentemente durante 5 a 60 min, en particular 10 a 30 min. La solución libre de agua se calienta preferentemente a una velocidad de calentamiento de 1 a 100 °C/min, más preferentemente de 5 a 50 °C/min, en particular de 10 a 30 °C/min. El calentamiento generalmente se efectúa mediante un calentamiento eléctrico o un intercambiador de calor de un sistema de vapor. Alternativamente, es posible el calentamiento asistido por microondas. Preferentemente, la solución libre de agua se mantiene en movimiento al calentarla para asegurar una distribución homogénea de compuestos y calor, por ejemplo, mediante agitación.

Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el ácido en la solución libre de agua forma un éster con el alcóxido del alcóxido de tantalio al calentarse, proporcionando de ese modo agua en una cantidad muy pequeña y suficiente que provoca la formación de partículas cristalinas de óxido de tantalio.

Preferentemente, la solución libre de agua contiene además una amina. Se puede usar cualquier amina que se pueda disolver en la solución libre de agua. Preferentemente, se usan aminas primarias, en particular monoalquilaminas, en las que la cadena alquílica puede ser lineal o ramificada, puede estar sustituida y puede contener enlaces insaturados tales como enlaces dobles o triples. Ejemplos de monoalquilaminas son decilamina, dodecilamina, hexadecilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, oleilamina. La relación molar de la amina al tantalio es preferentemente de 2,5 a 50, más preferentemente de 5 a 30, en particular de 10 a 20.

El procedimiento produce partículas cristalinas que contienen óxido de tantalio. Estos tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 20 nm, preferentemente de 2 a 15 nm, más preferentemente de 3 a 10 nm, en particular de 4 a 8 nm. El diámetro promedio en peso se mide preferentemente mediante dispersión dinámica de luz de conformidad con ISO 22412 (2008), preferentemente usando la teoría de Mie. Las partículas tienen una baja dispersión de la distribución de tamaño de partícula D<sub>90</sub>/D<sub>50</sub> medida por dispersión dinámica de la luz, preferentemente un valor D<sub>90</sub>/D<sub>50</sub> de 1,2 o menor, más preferentemente 1,15 o menor, en particular 1,1 o menor.

Las partículas son cristalinas. El término "cristalino" en el contexto de la presente invención significa que el grado de cristalinidad de las partículas es al menos 50%, preferentemente al menos 70%, en particular al menos 90%. El grado de cristalinidad se define como la relación del radio promedio en peso de las partículas observadas visualmente en el HR-TEM y el radio de las partículas determinado mediante la evaluación del ancho total a medio máximo (FWHM) del pico dominante del patrón de difracción de rayos X (XRD) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer. Una relación de 1 determina un grado de cristalinidad del 100%.

Las partículas son estables frente a la agregación cuando se suspenden en un solvente no polar. Preferentemente, las partículas tienen un ácido en su superficie que actúa como estabilizador, más preferentemente un ácido carboxílico como se describió anteriormente.

Las partículas cristalinas son particularmente adecuadas como centros de fijación en superconductores de óxido. Una ventaja de las partículas cristalinas es que el tamaño de partícula pequeño produce un alto efecto de fijación, mientras que las partículas no se disuelven parcialmente durante la formación del superconductor a altas temperaturas y, por lo tanto, no contaminan el material superconductor. Preferentemente, el superconductor contiene  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ , en donde RE significa tierra rara o itrio y x es de 0,01 a 0,3, más preferentemente el superconductor contiene  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

Preferentemente, el superconductor se hace mediante deposición en solución química de una tinta según la presente invención que contiene:

- (a) un compuesto que contiene itrio o tierras raras,
- (b) un compuesto que contiene metal alcalinotérreo,
- (c) un compuesto que contiene metal de transición,
- (d) un alcohol, y
- (e) partículas cristalinas, que contienen óxido de tantalio y tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 20 nm.

El compuesto que contiene itrio o metales de tierras raras, el compuesto que contiene metales alcalinotérreos y el compuesto que contiene metales de transición incluyen óxidos, hidróxidos, halogenuros, carboxilatos, alcoxilatos, nitratos o sulfatos. Se prefieren los carboxilatos, en particular acetato o propionato. Los carboxilatos y alcoxilatos pueden estar sustituidos, preferentemente por flúor, como difluoroacetato, trifluoroacetato o propionato parcial o totalmente fluorado.

Al menos uno de los compuestos que contienen metal de tierras raras o itrio, el compuesto que contiene metales alcalinotérreos y el compuesto que contiene metales de transición contiene flúor. Preferentemente, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo contiene flúor, por ejemplo, trifluoroacetato.

Preferentemente, el itrio o el metal de tierras raras es itrio, disprosio o erbio, en particular itrio. Preferentemente, el metal alcalinotérreo es bario. Preferentemente, el metal de transición es cobre.

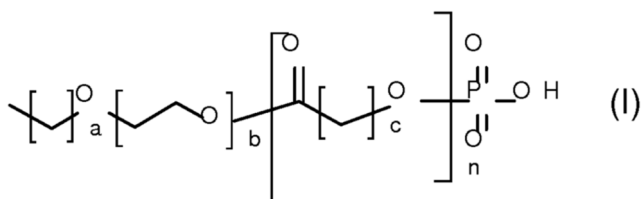
Preferentemente, la relación molar del compuesto que contiene metal de transición y el compuesto que contiene itrio o metal de tierras raras en la tinta está entre 3:0,7 a 3:2, más preferentemente 3:1,2 a 3:1,4. Preferentemente, la relación molar del compuesto que contiene metal de transición y el compuesto que contiene metal alcalinotérreo en la tinta está entre 3:1 a 3:2, más preferentemente 3:1,7 a 3:1,9.

La tinta además contiene un alcohol como se describe para el procedimiento anterior. Preferentemente, el alcohol es una mezcla de metanol y alcoholes  $C_2$  a  $C_{12}$ .

La tinta contiene el compuesto que contiene metales de tierras raras o itrio, el compuesto que contiene metales de tierras alcalinas y el compuesto que contiene metales de transición en una relación molar considerada óptima para el crecimiento y/o propiedades del superconductor, teniendo en cuenta la composición molar de los metales respectivos en el superconductor a producir. Su concentración depende del superconductor que se produzca. En general, su concentración en la solución es independiente entre sí de 0,01 a 10 mol/l, preferentemente de 0,1 a 1 mol/l.

Preferentemente, la tinta contiene las partículas de óxido de tantalio a una concentración a la cual la relación molar de metal en las partículas de óxido de tantalio al itrio o al compuesto que contiene tierras raras es del 1 al 30%, más preferentemente del 3 al 20%, en particular 5 a 15%. En muchos casos, esto corresponde a 0,1 a 5% en peso de partículas de óxido de tantalio con respecto a la tinta.

Preferentemente, las partículas cristalinas que contienen óxido de tantalio se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico. Más preferentemente, las partículas cristalinas que contienen óxido de tantalio se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto de fórmula general (I):

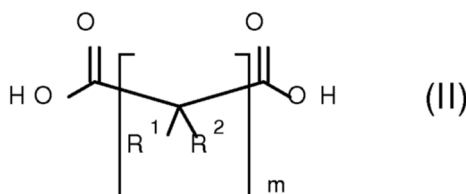


en la que a es de 0 a 5, y

b y c son independientes entre sí de 1 a 14, y n es de 1 a 5.

Preferentemente, a es 0. Preferentemente, b es de 2 a 10, más preferentemente de 3 a 8. Preferentemente, c es de 2 a 10, más preferentemente de 3 a 6. Preferentemente, n es de 2 a 4. En un ejemplo preferente, a es 0, b es 6, c es 5, n es 3.

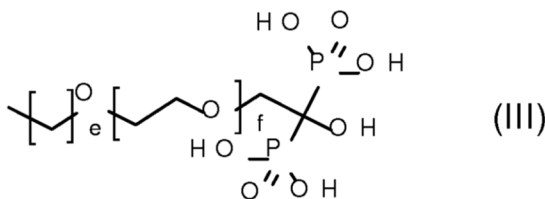
También preferentemente, el compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico es un compuesto de fórmula general (II):



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientes entre sí H, OH o COOH, y m es de 1 a 12.

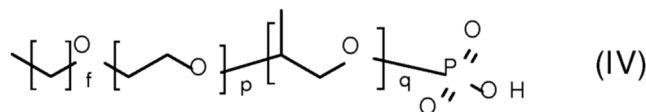
Si m es mayor que 1, es posible que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sean todos iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos para el compuesto de fórmula general (II) incluyen ácidos dicarboxílicos en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno, tal como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico; ácidos dicarboxílicos con grupos hidroxilo tales como ácido tartrónico, ácido málico, ácido tártrico; o ácidos tricarboxílicos tales como ácido cítrico o ácido isocítrico.

Otro compuesto orgánico preferente que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico es un compuesto de fórmula general (III):



en la que e y f son independientes entre sí de 0 a 12. Preferentemente, e es 0. Preferentemente, f es de 2 a 6.

Otro compuesto orgánico preferente que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico es un compuesto de fórmula general (IV):



en la que f es de 0 a 5, y

p y q son independientes entre sí de 1 a 14, preferentemente de 2 a 12. La relación de p a q es preferentemente de 20:80 a 80:20, en particular de 40:60 a 60:40.

El compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico se pone en contacto con las partículas cristalinas que contienen óxido de tantalio, ya sea precipitando las partículas cristalinas de una suspensión mediante un solvente altamente polar, como la acetona, separando el precipitado y redispersando el precipitado en un alcohol con el compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico. Alternativamente, el compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y un grupo éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico se agrega a una suspensión de las partículas cristalinas, se agrega un alcohol de alto punto de ebullición y el solvente de bajo punto de ebullición se elimina por evaporación.

Preferentemente, la tinta contiene además estabilizantes, agentes humectantes y/u otros aditivos. La cantidad de estos componentes puede variar en el intervalo de 0 a 30% en peso en relación con el peso total de los compuestos secos utilizados. Pueden ser necesarios aditivos para ajustar la viscosidad. Los aditivos incluyen bases de Lewis; aminas tales como TEA (trietanolamina), DEA (dietanolamina); tensioactivo ácidos policarboxílicos tales como

PMAA (ácido polimetacrílico) y PAA (ácido poliacrílico), PVP (polivinilpirrolidona), etilcelulosa.

Preferentemente, la tinta se calienta y/o agita para homogeneizar todos los ingredientes, como a reflujo. Además, la tinta puede contener además varios aditivos para aumentar la estabilidad de la solución y facilitar el procedimiento de deposición. Ejemplos de tales aditivos incluyen agentes humectantes, agentes gelificantes y antioxidantes.

Para hacer un superconductor con la tinta según la presente invención, la tinta se deposita habitualmente sobre un sustrato. La deposición de la tinta se puede llevar a cabo de varias maneras. La tinta se puede aplicar, por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión (inmersión del sustrato en la tinta), recubrimiento por rotación (aplicación de la tinta a un sustrato rotativo), recubrimiento por pulverización (pulverización o atomización de la tinta sobre el sustrato), recubrimiento capilar (aplicación de la tinta a través de un capilar), recubrimiento por boquilla ranurada (aplicando la tinta a través de una ranura estrecha) e impresión por chorro de tinta. Se prefieren el revestimiento por boquilla ranurada y la impresión por chorro de tinta.

Preferentemente, la tinta se evapora después de la deposición para formar una película a una temperatura por debajo del punto de ebullición del solvente, tal como 10 a 100 °C por debajo del punto de ebullición del solvente, preferentemente 20 a 50 °C por debajo del punto de ebullición punto del solvente.

El sustrato puede ser cualquier material capaz de soportar capas tampón y/o superconductoras. Por ejemplo, se describen sustratos adecuados en los documentos EP 830 218, EP 1 208 244, EP 1 198 846, EP 2 137 330. A menudo, el sustrato es una tira/cinta de metal y/o aleación, por lo que el metal y/o la aleación pueden ser níquel, plata, cobre, zinc, aluminio, hierro, cromo, vanadio, paladio, molibdeno, tungsteno y/o sus aleaciones. Preferentemente, el sustrato está basado en níquel. Más preferentemente, el sustrato está basado en níquel y contiene del 1 al 10% at., en particular del 3 al 9% at. de tungsteno. También se pueden usar como sustrato cintas de metal laminadas, cintas recubiertas con un segundo metal como recubrimiento galvánico o cualquier otra cinta multimaterial con una superficie adecuada.

El sustrato tiene preferentemente textura, es decir, tiene una superficie texturizada. Los sustratos son usualmente de 20 a 200 µm de espesor, preferentemente de 40 a 100 µm. La longitud es usualmente mayor que 1 m, el ancho es usualmente entre 1 cm y 1 m.

Preferentemente, la superficie del sustrato se planariza antes de que la película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal de tierra alcalina y un metal de transición se deposite, por ejemplo, mediante electropulido. A menudo es ventajoso someter el sustrato planarizado de este modo a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico incluye calentar el sustrato a 600 a 1000 °C durante 2 a 15 minutos, en el que el tiempo se refiere al tiempo durante el cual el sustrato está a la temperatura máxima. Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza bajo atmósfera reductora tal como una atmósfera que contiene hidrógeno. La planarización y/o el tratamiento térmico pueden repetirse.

Preferentemente, la superficie del sustrato tiene una rugosidad con rms de conformidad con DIN EN ISO 4287 y 4288 de menos de 15 nm. La rugosidad se refiere a un área de 10 x 10 µm dentro de los límites de un grano cristalino de la superficie del sustrato, de modo que los límites de grano del sustrato metálico no influyen en la medición de rugosidad especificada.

Preferentemente, entre el sustrato y la película hay una o más capas tampón. La capa tampón puede contener cualquier material capaz de soportar la capa superconductoras. Los ejemplos de materiales de la capa tampón incluyen metales y óxidos metálicos, como plata, níquel, TbO<sub>x</sub>, GaO<sub>x</sub>, CeO<sub>2</sub>, zirconia estabilizada con itria (YSZ), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub>, LaCuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, NdAlaO<sub>3</sub> o algunos nitruros conocidos por los expertos en la técnica. Los materiales preferentes de la capa tampón son óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ); diversos circonatos, tales como circonato de gadolinio, circonato de lantano; titanatos, tales como titanato de estroncio; y óxidos simples, tales como óxido de cerio u óxido de magnesio. Más preferentemente, la capa tampón contiene circonato de lantano, óxido de cerio, óxido de itrio, óxido de cerio dopado con gadolinio y/o titanato de estroncio. Incluso más preferentemente, la capa tampón contiene circonato de lantano y/u óxido de cerio.

Para mejorar el grado de transferencia de textura y la eficiencia como barrera de difusión, múltiples capas de tampón que contienen un material tampón diferente están entre el sustrato y la película. Preferentemente, el sustrato incluye dos o tres capas tampón, por ejemplo, una primera capa tampón que comprende circonato de lantano y una segunda capa tampón que contiene óxido de cerio.

Se prefiere calentar la película a una temperatura de 300 a 600 °C, preferentemente de 350 a 450 °C para eliminar las partes orgánicas restantes de los precursores. El sustrato se mantiene a esta temperatura durante 1 a 30 min, preferentemente de 5 a 15 min.

Posteriormente, la película se calienta preferentemente a una temperatura de 700 a 900 °C, preferentemente de

750 a 850 °C en una atmósfera que contiene agua y oxígeno para cristalizar la película. La presión parcial del agua es del 1 al 99,5% de la presión total de la atmósfera, y la presión parcial del oxígeno es del 0,5 al 90% de la presión total de la atmósfera, preferentemente del 2 al 90%. Incluso más preferentemente, durante la primera etapa de calentamiento a 700 a 900 °C, la presión parcial del agua es del 1 al 20% de la presión total de la atmósfera, preferentemente del 1,5 al 5%, y durante la segunda etapa de este calentamiento, la presión del agua es del 90 al 99,5% de la presión total, preferentemente del 95 al 99%.

A menudo, el cable superconductor se corta en bandas más pequeñas y se estabiliza recubriéndolo con un metal conductor como el cobre, por ejemplo, mediante electrodeposición.

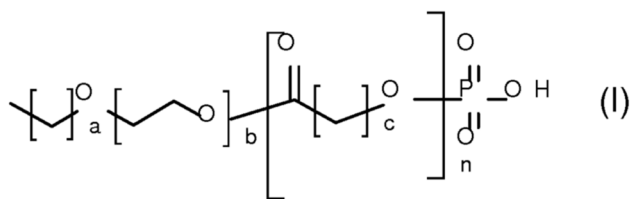
## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se desgasificaron 4,3 ml de ácido oleico y 9 ml de octadeceno al vacío a 120 °C durante una hora. Luego, la temperatura se elevó a 180 °C y se inyectaron rápidamente 0,25 ml de etóxido de tantalio en la mezcla. La mezcla de reacción se calentó adicionalmente a 260 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 15 minutos, después de lo cual la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las partículas se precipitaron y se redisolieron en cloroformo. Este procedimiento de purificación se repitió dos veces. El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) representado en la Figura 1 muestra que las partículas son de tamaño uniforme (5 nm de diámetro) y a partir de las imágenes de alta resolución se puede concluir que las partículas son cristalinas. La Figura 2 muestra un difractograma de rayos X de la muestra obtenida, en el que los picos se asignan a los planos cristalinos de óxido de tantalio.

**REIVINDICACIONES**

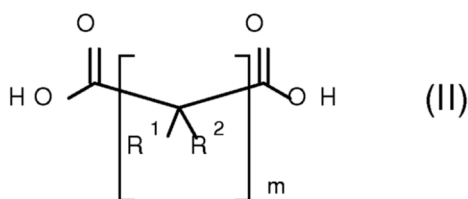
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
1. Uso de partículas cristalinas, que contienen óxido de tantalio y tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 20 nm, como centro de fijación en superconductores.
  2. Uso según la reivindicación 1, en el que el grado de cristalinidad de las partículas cristalinas es al menos 70%.
  3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en el que la distribución de tamaño de partícula  $D_{90}/D_{50}$  es 1,2 o menor.
  4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el superconductor contiene  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ , en el que RE representa tierra rara y x es 0,01 a 0,3.
  5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el superconductor se deposita sobre un sustrato texturizado.
  6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el superconductor se deposita sobre una capa tampón.
  7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el superconductor se deposita sobre dos capas tampón, cada una de las cuales contiene un material tampón diferente.
  8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el superconductor está recubierto con un material conductor.
  9. Uso según la reivindicación 8, en el que el material conductor es cobre.
  10. Una tinta para preparar un superconductor que comprende:
    - (a) un compuesto que contiene itrio o tierras raras,
    - (b) un compuesto que contiene metal alcalinotérreo,
    - (c) un compuesto que contiene metal de transición,
    - (d) un alcohol, y
    - (e) partículas cristalinas, que contienen óxido de tantalio y tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 20 nm.
  11. La tinta según la reivindicación 10, en la que las partículas cristalinas se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto de fórmula general (I):



50

en la que a es de 0 a 5, y  
b y c son independientes entre sí de 1 a 14, y  
n es de 1 a 5.

- 55
- 60
12. La tinta según la reivindicación 10, en la que las partículas cristalinas se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto de fórmula general (II):

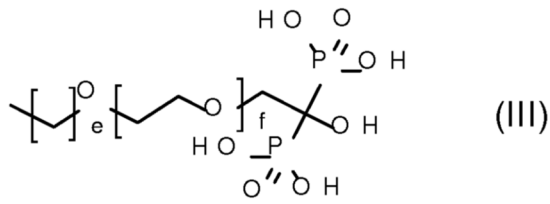


en la que  $R^1$  y  $R^2$  son independientes entre sí H, OH o COOH, y  
m es de 1 a 12.



13. La tinta según la reivindicación 10, en la que las partículas cristalinas se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto de fórmula general (III):

5

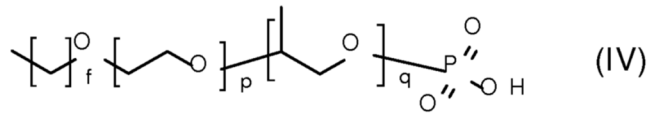


10

en la que e y f son independientes entre sí de 0 a 12.

14. La tinta según la reivindicación 10, en la que las partículas cristalinas se estabilizan adicionalmente mediante un compuesto de fórmula general (IV):

15



20

en la que f es de 0 a 5, y p y q son independientes entre sí de 1 a 14.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

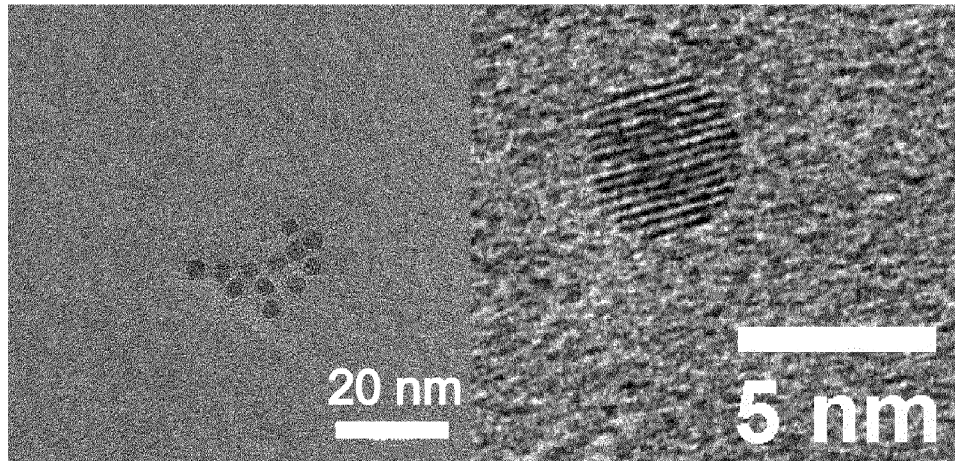


Figura 2

