

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 913**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/30</b>	(2006.01)	<b>C01F 7/00</b>	(2006.01)
<b>C01B 33/12</b>	(2006.01)		
<b>B01J 20/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 21/08</b>	(2006.01)		
<b>B01J 27/236</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/08</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)		
<b>C01B 33/18</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2016 PCT/GB2016/050024**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110698**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2016 E 16700660 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3245258**

54 Título: **Microesferas de hidróxido doble con capa de SiO<sub>2</sub> y métodos para fabricarlas**

30 Prioridad:

**06.01.2015 GB 201500115**

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

**09.03.2020**

73 Titular/es:

**SCG CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
1 Siam Cement Road, Bangsue Sub-district,  
Bangsue District  
Bangkok 10800, TH**

72 Inventor/es:

**O'HARE, DERMOT y  
CHEN, CHUNPING**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 746 913 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

Microesferas de hidróxido doble con capa de SiO<sub>2</sub> y métodos para fabricarlas

La presente invención se refiere a nuevas microesferas de hidróxido doble con capa (LDH) de SiO<sub>2</sub> y a métodos para hacerlas.

5 Los hidróxidos con doble capa (LDHs) son una clase de compuestos que comprenden dos o más cationes metálicos y tienen una estructura en capas. En Structure and Bonding; vol. 119, 2005 Layered Double Hydroxides ed. X Duan y D.G. Evans se suministra una revisión de los LDHs. Las hidrotalcitas, tal vez los ejemplos más conocidos de LDHs, han sido estudiadas por muchos años. Los LDHs pueden intercalar aniones entre las capas de la estructura.

10 Las partículas de concha de núcleo han sido descritas en la literatura por "core@shell" (por ejemplo por Teng et al., Nano Letters, 2003, 3, 261-264, o por "core/shell" (por ejemplo J. Am. Chem Soc., 2001, 123, páginas 7961-7962). Se ha adoptado la nomenclatura "core@shell" dado que surge como la abreviatura más comúnmente aceptada.

15 Shao et al, Chem. Mater. 2012, 24, páginas 1192-1197 describen las microesferas de concha de núcleo de SiO<sub>2</sub>/LDH. Antes del tratamiento con una solución de precursor metálico, las microesferas de SiO<sub>2</sub> son recubiertas dispersándolas en una solución de capa base de Al(OOH) por dos horas con agitación vigorosa seguida por centrifugación, lavado con etanol y secado en aire por 30 minutos. Este tratamiento de recubrimiento de las microesferas de SiO<sub>2</sub> fue repetido 10 veces antes de someter las esferas de SiO<sub>2</sub> así recubiertas con una delgada capa de Al(OOH), a tratamiento en autoclave a 100°C por 48 horas en una solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y urea. Se reportó que las microesferas huecas de SiO<sub>2</sub>-NiAl-LDH obtenidas mediante este proceso exhibían excelente desempeño de pseudocapacitancia. Infortunadamente, el requerimiento para el recubrimiento con Al(OOH) de la superficie de SiO<sub>2</sub>, antes del crecimiento de LDH, hace este proceso inadecuado para el uso en una escala industrial.

25 Chen et al, J. Mater. Chem. A, 1, 3877-3880 describen la síntesis de SiO<sub>2</sub>@MgAl-LDHs que tienen uso en el retiro de contaminantes farmacéuticos del agua. La síntesis descrita comprende la coprecipitación de LDH desde una solución de precursor metálico que contiene las microesferas de SiO<sub>2</sub>, seguido por crecimiento directo de nanoláminas de LDH asistido por ultrasonido, sobre la superficie de las microesferas de SiO<sub>2</sub>. Infortunadamente, el método reportado no permite ajustar la morfología de la superficie de las LDHs y el área superficial del producto SiO<sub>2</sub>@LDHs no es alta.

30 CN103525363 describe materiales compuestos infrarrojos del tipo concha-núcleo y un método de preparación de ellos.

JPH05125223 describe una partícula recubierta con hidrotalcita, un proceso para su preparación y un agente de composición para una resina.

35 EP2706040 describe partículas para recuperar un anión de una solución acuosa, en el que las partículas comprenden una micropartícula magnética que tiene un hidróxido doble en capas depositado sobre su superficie.

40 Es un objeto de la presente invención suministrar un método fácil para fabricar microesferas de SiO<sub>2</sub>@LDH, que supere las limitaciones de la técnica previa, el cual en particular no requiera de un paso de formación inicial de una película de Al(OOH) sobre la superficie de SiO<sub>2</sub>, antes del tratamiento con solución de precursor metálico o el requerimiento de ayuda con ultrasonido para lograr el crecimiento de LDH sobre la superficie de SiO<sub>2</sub>. También es un objetivo de la presente invención suministrar SiO<sub>2</sub>@LDHs donde puedan ajustarse fácilmente el espesor, tamaño y morfología de la capa de LDH, para diferentes aplicaciones. Todavía es un objetivo adicional de la presente invención suministrar SiO<sub>2</sub>@LDHs que tengan elevada área superficial.

Este objetivo es logrado mediante un método para fabricar microesferas de hidróxido doble con capa de sílice que tienen la fórmula general I

45 
$$(\text{SiO}_2)_p @ \{ [M^{z+}_{(1-x)} M^{y+}_x (\text{OH})_2]^a (\text{X}^{n-})_{a/n} \cdot b\text{H}_2\text{O} \cdot c(\text{solvente AMO}) \}_q \quad (I)$$

en la que,

M<sup>z+</sup> y M<sup>y+</sup> son dos diferentes cationes metálicos cargados;

z = 1 o 2;

y = 3 o 4;

$0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c tiene un valor que es mayor a cero y hasta 10;

$p > 0$ ,

5  $q > 0$ ;

$X^{n-}$  es un anión; con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

el solvente AMO es un solvente orgánico 100% miscible acuoso;

10 cuyo método comprende los pasos:

(a) contacto de las microesferas de sílice y una solución que contiene ion metálico, que contiene los iones metálicos  $M^{z+}$  y  $M^{y+}$  en la presencia de una base y solución de anión;

(b) recolección del producto; y

(c) opcionalmente tratamiento del producto con solvente AMO y recuperación del material tratado con solvente.

15 También se describe aquí una microesfera de hidróxido doble con capa de sílice o una pluralidad de ellas obtenida, obtenida directamente u obtenible mediante un proceso definido aquí.

Se sabe que una microesfera de hidróxido doble con capa de sílice comprende una microesfera de sílice que tiene LDH sólido unido a su superficie. Tal material, denotado como  $SiO_2@LDH$ , puede ser un material de concha de núcleo en el que la microesfera de  $SiO_2$  es una esfera sólida, un material de cáscara-yema de huevo en el que la microesfera de  $SiO_2$  comprende una concha exterior y una esfera  $SiO_2$  más pequeña contenida dentro de la concha exterior, en la que existe una porción hueca entre la esfera más pequeña y la superficie interior de la concha exterior, o un material de concha hueca en el que la microesfera de  $SiO_2$  tiene un interior hueco.

20

En una realización, el proceso no incluye un paso de crecimiento del LDH sobre la superficie de  $SiO_2$  usando ultrasonido.

25 Las microesferas de  $SiO_2$  usadas en la preparación de las microesferas de  $SiO_2@LDH$  de acuerdo con la invención pueden ser sólidas, microesferas de concha-yema de huevo o huecas y están disponibles comercialmente en una variedad de tamaño (diámetros). Sin embargo, las microesferas de  $SiO_2$  pueden ser preparadas mediante un procedimiento de Stöber modificado, que involucra la hidrólisis catalizada con amoníaco y condensación de tetraetilortosilicato usando etanol como solvente y bromuro de cetiltrimetilamonio como tensioactivo porógeno, como es conocido en la técnica.

30

En una realización, las microesferas de sílice no contienen hierro.

En otra realización, las microesferas de sílice comprenden más de 75% peso/peso de  $SiO_2$ . De manera adecuada, las microesferas de sílice comprenden más de 85% peso/peso de  $SiO_2$ . De modo más adecuado, las microesferas de sílice comprenden más de 95% peso/peso de  $SiO_2$ . De modo adecuado al máximo, las microesferas de sílice

35

En otra realización, las microesferas de sílice consisten esencialmente en  $SiO_2$ .

En otra realización, las microesferas de sílice consisten en  $SiO_2$ .

En otra realización, las microesferas de  $SiO_2$  tienen un promedio de diámetro entre 0.15  $\mu m$  y 8  $\mu m$ . De modo adecuado, las microesferas de  $SiO_2$  tienen un promedio de diámetro entre 0.15  $\mu m$  y 2  $\mu m$ . De modo más adecuado, las microesferas de  $SiO_2$  tienen un promedio de diámetro entre 0.15  $\mu m$  y 1  $\mu m$ . De modo adecuado al

40

máximo, las microesferas de  $SiO_2$  tienen un promedio de diámetro entre 0.2  $\mu m$  y 0.8  $\mu m$ .

Las nanolaminas de LDH crecidas sobre la superficie de las microesferas de  $SiO_2$  comprenden, y preferiblemente consisten en, LDH representado por la fórmula general I



en la que  $M^{z+}$  y  $M^{y+}$  son diferentes cationes metálicos cargados;  $z = 1$  o  $2$ ;  $y = 3$  o  $4$ ;  $0 < x < 0.9$ ;  $b = 0 - 10$ ;  $c = 0 - 10$ ,  $X^{n-}$  es un anión,  $n$  es la carga del anión,  $n > 0$  (preferiblemente 1-5);  $a = z(1-x)+xy-2$ ; y solvente AMO es un solvente orgánico 100% miscible acuoso.

5 Como se estableció anteriormente,  $M^{z+}$  y  $M^{y+}$  son cationes metálicos cargados diferentes. Teniendo en cuenta el hecho de que  $z = 1$  o  $2$ ,  $M$  será un catión metálico monovalente o un catión metálico divalente. Cuando  $z = 1$ ,  $M$  es un catión metálico monovalente individual o dos o más cationes metálicos monovalentes diferentes. Cuando  $z = 2$ ,  $M$  es un catión metálico divalente individual o dos o más cationes metálicos divalentes diferentes. En una realización,  $z = 2$ , es decir  $M$  es uno o más cationes metálicos divalentes.  $M'$ , en vista del hecho de que  $y = 3$  o  $4$ , será un catión metálico trivalente o un catión metálico tetravalente. Cuando  $z = 3$ ,  $M'$  es un catión metálico trivalente individual o dos o más cationes metálicos trivalentes diferentes. Cuando  $z = 4$ ,  $M'$  es un catión metálico tetravalente individual o dos o más cationes metálicos tetravalentes diferentes. En una realización,  $y = 3$ , es decir  $M'$  es uno o más cationes metálicos trivalentes.

15 Un ejemplo preferido de un metal monovalente, para  $M$ , es Li. Ejemplos de metales divalentes, para  $M$ , incluyen Ca, Mg, Zn, Fe, Co, Cu y Ni y mezclas de dos o más de estos. Preferiblemente, el metal divalente  $M$ , si está presente, es Ca, Ni o Mg. Ejemplos de metales, para  $M'$ , incluyen Al, Ga, In, Y y Fe. Preferiblemente,  $M'$  es un catión trivalente, por ejemplo Al. Preferiblemente, el LDH será un LDH de Li-Al, de Mg-Al o de Ca-Al.

El anión  $X^{n-}$  en el LDH es cualquier anión orgánico o inorgánico apropiado. Ejemplos de aniones que pueden ser usados como  $X^{n-}$ , en el LDH incluyen aniones carbonato, hidróxido, nitrato, borato, sulfato, fosfato y haluro ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Preferiblemente, el anión  $X^{n-}$ , es seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $Cl^-$ .

20 El solvente AMO es cualquier solvente orgánico acuoso miscible, es decir un solvente que es 100% miscible con agua. Los ejemplos de solventes orgánicos adecuados miscibles en agua para uso en la presente invención incluyen uno o más de acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, metanol, n-propanol, isopropanol, o tetrahidrofurano. De manera adecuada, los solventes orgánicos miscibles en agua para uso en la presente invención son seleccionados de alcanoles menores ( $C_{1-3}$ ) y acetona. Preferiblemente, el solvente AMO es metanol, etanol o acetona, especialmente acetona y etanol.

De acuerdo con una realización preferida, los hidróxidos con doble capa son aquellos que tienen la fórmula general I anterior

en la cual  $M^{z+}$  es un catión metálico divalente;

$M^{y+}$  es un catión metálico trivalente; y

30 cada uno de  $b$  y  $c$  es un número > cero, que da compuestos opcionalmente hidratados con una cantidad estequiométrica o una cantidad no estequiométrica de agua y/o un solvente orgánico acuoso miscible (solvente AMO), tal como acetona o etanol.

Preferiblemente, en el LDH de la fórmula anterior,  $M$  es Mg o Ca y  $M'$  es Al. El ion  $X^{n-}$  contrario es seleccionado típicamente de  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$ . En una realización con máxima preferencia, el LDH será uno en el que  $M$  es Mg,  $M'$  es Al y  $X^{n-}$  es  $CO_3^{2-}$ .

40 En la realización del método de la invención, preferiblemente se dispersan las microesferas de  $SiO_2$  en una solución acuosa que contiene la sal de anión deseado, por ejemplo  $Na_2CO_3$ . Puede añadirse entonces una solución de precursor metálico, es decir una solución que combina los cationes metálicos monovalentes o divalentes requeridos y los cationes trivalentes requeridos, preferiblemente gota a gota, dentro de la dispersión de las microesferas de  $SiO_2$ . Preferiblemente, la adición de la solución de precursor metálico es llevada a cabo bajo agitación. El pH de la solución de reacción es controlado preferiblemente dentro del intervalo de pH de 8 a 12, típicamente 8-11, más preferiblemente 9 a 10.

En una realización, el método de la presente invención no incluye amoníaco.

45 La estructura de las microesferas de  $SiO_2@LDH$  puede ser controlada por la tendencia de  $SiO_2$  a disolverse o disolverse parcialmente a temperaturas más elevadas y valores más elevados de pH. Por ejemplo, la ejecución de la adición de solución de precursor metálico a la dispersión de microesferas de  $SiO_2$  a temperatura ambiente y a pH de 10, da partículas de  $SiO_2@LDH$  sólido, aunque aumentando la temperatura de las soluciones de reacción, por ejemplo a  $40^\circ C$ , es posible obtener partículas de  $SiO_2@LDH$  de cáscara de yema de huevo. Ejecutando la reacción a temperatura ambiente pero usando una solución con pH mayor, por ejemplo pH 11, es posible producir 50 partículas de  $SiO_2@LDH$  de concha hueca.

Típicamente, puede usarse NaOH para ajustar el pH de la solución.

Durante la reacción, el LDH producido de la reacción de solución de precursor metálico, es formado como nanoláminas sobre las superficies de SiO<sub>2</sub> de las microesferas.

Se prefiere que la temperatura de la solución que contiene ion metálico en el paso (a) esté dentro de un intervalo de 20 a 150°C. Más preferiblemente, de 20 a 80°C.

- 5 En una realización preferida, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen un área superficial específica de por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente por lo menos 177 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente por lo menos 200 m<sup>2</sup>/g, e incluso más preferiblemente por lo menos 250 m<sup>2</sup>/g.

De manera adecuada, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice comprenden núcleos de microesferas de sílice sólida y tienen área superficial específica de por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g.

- 10 De manera adecuada, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice comprenden núcleos de microesferas con concha de yema de huevo y tienen un área superficial específica de por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g.

De manera adecuada, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice comprenden núcleos de microesferas de concha hueca y tienen área superficial específica de por lo menos 130 m<sup>2</sup>/g.

- 15 Con máxima preferencia, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen por lo menos una estructura de concha hueca, estructuras de concha-yema de huevo y de concha de núcleo sólido.

En una realización preferida, las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen un espesor de capa de hidróxido de capa doble mayor a 65 nm, preferiblemente mayor a 110 nm, más preferiblemente mayor a 160 nm.

- 20 El producto sólido obtenido es recolectado a partir del medio acuoso. Ejemplos de métodos de recolección del producto sólido incluyen centrifugación y filtración. Típicamente, el sólido recolectado puede dispersarse nuevamente en agua y entonces recolectarse nuevamente. Preferiblemente, se repiten dos veces los pasos de recolección y nueva dispersión.

El material sólido obtenido finalmente puede entonces ser sometido a secado, por ejemplo, en un horno por varias horas.

- 25 En el evento en que se requiera un producto que contiene solvente AMO, el material obtenido después del procedimiento de recolección/nueva dispersión descrito anteriormente, puede ser lavado con, y preferiblemente también dispersado nuevamente en, el solvente deseado, por ejemplo acetona o etanol. Si se emplea la nueva dispersión, preferiblemente la dispersión es agitada. Se prefiere la dispersión por más de 2 horas en el solvente. El producto final puede entonces ser recolectado desde el solvente y entonces secado, típicamente en un horno, por varias horas.

- 30 En una realización, la capa de LDH se forma *in situ*. De manera adecuada, la LDH es formada y aplicada como recubrimiento sobre las microesferas de sílice *in situ*.

- 35 El crecimiento de nanoláminas de LDH sobre la superficie de las microesferas de SiO<sub>2</sub> es "ajustable". Es decir, variando la química de la solución de precursor, el pH del medio de reacción y la tasa de adición de la solución de precursor a la dispersión de microesferas de SiO<sub>2</sub>, pueden variarse la extensión de, y la longitud y/o espesor de, las nanoláminas de LDH formadas sobre la superficie de SiO<sub>2</sub>.

La producción de las microesferas de SiO<sub>2</sub>@LDH de acuerdo con la invención puede ser llevada a cabo como un proceso en lote o, con reemplazo apropiado de reactivos, como un proceso continuo.

- 40 Los productos del método de la presente invención donde los SiO<sub>2</sub>@LDHs son tratados con solvente, es decir los productos que tienen la fórmula I anterior donde c es mayor a cero, son una solución al problema subyacente de la presente invención *per se*.

También se describen aquí microesferas de hidróxido doble con capa de sílice, que tienen la fórmula I



en la que,

M<sup>z+</sup> y M<sup>y+</sup> son dos cationes metálicos cargados diferentes;

- 45 z = 1 o 2;

y = 3 o 4;

$0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c es 0 a 10;

$p > 0$ ,

5  $q > 0$ ;

$X^{n-}$  es un anión; con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

solvente AMO es un solvente orgánico acuoso 100% miscible.

10  $M'$  en la fórmula I arriba es preferiblemente Al.

M en la fórmula I arriba es preferiblemente Li, Mg, Ga, In, Ni, Co, Cu o Ca, más preferiblemente Mg o Ni.

$X^{n-}$  en la fórmula I arriba puede ser seleccionado de aniones carbonato, nitrato, borato, sulfato, fosfato, hidróxido y haluro ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Preferiblemente, el anión  $X^{n-}$  es seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $Cl^-$ .

15 Las microesferas de  $SiO_2@LDH$  pueden contener LDH que tienen la fórmula I de arriba en la cual M es Mg,  $M'$  es Al y  $X^{n-}$  es  $CO_3^-$ .

El solvente AMO en la fórmula I arriba es uno que es miscible en agua, especialmente uno que es 100% miscible en agua. Los ejemplos de solventes que pueden ser usados incluyen metanol, etanol y acetona. El solvente puede ser etanol o acetona.

Los  $SiO_2@LDH$ s pueden ser usados como catalizadores y/o soportes de catalizador.

20 Ejemplos de los hidróxidos dobles con capa de sílice incluyen:

1.1 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general I



en la que,

$M^{z+}$  es seleccionado de  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ , y  $M^{y+}$  es  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ ;

25  $0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c es 0 a 10;

$p > 0$ ,

$q > 0$ ;

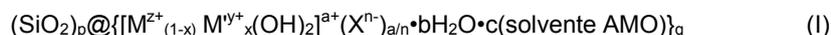
30  $X^{n-}$  es seleccionado de aniones carbonato, hidróxido, nitrato, borato, sulfato, fosfato y haluro ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ); con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

el solvente AMO es seleccionado de un alcohol menor ( $C_{1-3}$ ) (por ejemplo etanol) o acetona.

35 1.2 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general I



en la que,

$M^{z+}$  es seleccionado de  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ , y  $M^{y+}$  es  $Al^{3+}$ ;

$0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c es 0 a 10;

5  $p > 0$ ,

$q > 0$ ;

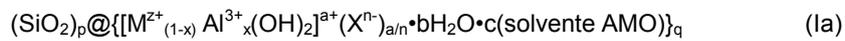
$X^{n-}$  es seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  o  $Cl^-$ ; con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

10 el solvente AMO es acetona o etanol.

1.3 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general la



en la que,

$M^{z+}$  es seleccionado de  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ ;

15  $0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c es 0 a 10;

$p > 0$ ,

$q > 0$ ;

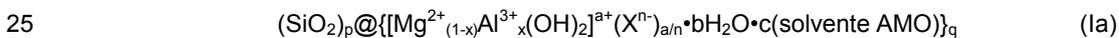
20  $X^{n-}$  es seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  o  $Cl^-$ ; con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

el solvente AMO es acetona o etanol.

1.4 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general la



en la que,

$0 < x < 0.9$ ;

b es 0 a 10;

c es 0 a 10;

30  $p > 0$ ,

$q > 0$ ;

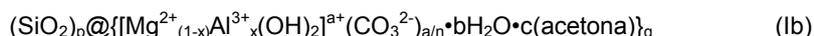
$X^{n-}$  es seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  o  $Cl^-$ ; con  $n > 0$  (preferiblemente 1-5)

$$a = z(1-x) + xy-2;$$

y

35 el solvente AMO es acetona o etanol.

1.5 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general Ib



en la que,

$0 < x < 0.9$ ;

5 b es 0 a 10;

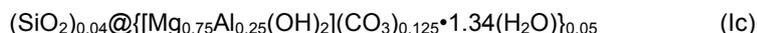
c es 0 a 10;

$p > 0$ ,

$q > 0$ ;

$$a = z(1-x) + xy - 2.$$

10 1.6 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general Ic



1.7 Las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice tienen la fórmula general Id



15 Los rasgos preferidos, adecuados y opcionales de cualquier aspecto particular de la presente invención son también rasgos preferidos, adecuados y opcionales de cualquier otro aspecto.

Figuras

Figura 1. Patrones XRD que muestran tres tamaños de nanopartículas de sílice (a) 300nm, (b) 550nm y (c) 800nm.

Figura 2. Curvas de TGA de nanopartículas de sílice con diferente tamaño (a) 800nm, (b) 550nm y (c) 300nm.

Figura 3. Imágenes SEM de microesferas de sílice de 800nm preparadas vía crecimiento inoculado.

20 Figura 4. Patrones XRD de (a) microesferas de sílice de 550nm, (b) nanopartículas de LDH y (c) microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  ((b) y (c) fueron sintetizadas de acuerdo con el ejemplo 1).

Figura 5. Porcentaje en peso de pérdida de (a) LDH, (b) microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  y (c) nanopartículas de sílice ((a) y (b) fueron sintetizadas de acuerdo con el ejemplo 1).

25 Figura 6. RMN de  $^{29}\text{Si}$  de estado sólido de (a) microesferas de sílice y (b) microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  ((b) fueron sintetizadas de acuerdo con el ejemplo 1).

Figura 7. Patrones XRD de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas a diferentes condiciones de pH (a) método de amoníaco (ejemplo 4), (b) pH 9, (c) pH 10 y (d) pH 11 ((b)-(d): ejemplo 1).

Figura 8. TGA de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas a diferentes condiciones de pH (a) pH 11, (b) pH 10, (c) método de amoníaco y (d) pH 9.

30 Figura 9. Imágenes TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  sintetizadas de acuerdo con el ejemplo 1 excepto a diferentes temperaturas (a) temperatura ambiente (b) 40°C.

Figura 10. Curvas TGA y dTGA de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 excepto a diferentes temperaturas (a) temperatura ambiente y (b) 40°C, (i) curva TGA, (ii) curva dTGA.

35 Figura 11. RMN de estado sólido (a)  $^{29}\text{Si}$  (b)  $^{27}\text{Al}$ .  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparados de acuerdo con el ejemplo 1 excepto a diferentes temperaturas (i) a temperatura ambiente (ii) a 40°C.

Figura 12. Patrones XRD de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas con diferentes relaciones Mg:Al (a) 1:1 (ejemplo 2), (b) 3:1 (ejemplo 3).

Figura 13. Patrones XRD de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 (a) lavado con agua convencional (b) lavado con acetona.

40 Figura 14. TGA de microesferas de  $\text{SiO}_2 @ \text{LDH}$  preparadas de acuerdo con el ejemplo 2 (a) lavado con agua

convencional (b) lavado con acetona.

Figura 15. Imagen TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2@\text{LDH}$  con diferente relación de Mg/Al (a) 1:1 (ejemplo 2), (b) 2:1 (ejemplo 1) y (c) 3:1 (ejemplo 3).

Figura 16. Imagen TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2@\text{LDH}$  de acuerdo con el ejemplo 1 excepto con diferente tamaño de sílice (a) 300nm, (b) 550nm y (c) 800nm.

Figura 17. Imagen TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2@\text{LDH}$  con diferente morfología (a) sólido (ejemplo 1), (b) concha-yema de huevo (ejemplo 1 a 40°C) y (c) huecas (ejemplo 1 a pH 11).

Figura 18. Patrones XRD de  $\text{SiO}_2@\text{AMO-LDH}$  con una Mg:Al = 3:1 (a) pH=10 y temperatura ambiente (b) pH=10 y 40 °C (c) pH=11 y 40 °C.

Figura 19. Patrones XRD de  $\text{SiO}_2@\text{AMO-LDH}$  con Mg:Ni:Al = 2.7:0.3:1 (a) pH=10 y temperatura ambiente (b) pH=10 y 40 °C (c) pH=11 y 40 °C.

Figura 20. Patrones XRD de  $\text{SiO}_2@\text{AMO-LDH}$  con una Mg:Al:Fe = 3:0.9:0.1 (a) pH=10 y temperatura ambiente (b) pH=10 y 40 °C (c) pH=11 y 40 °C;

Figura 21. Imagen TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2@\text{AMO LDH}$  de acuerdo con el ejemplos 5 y 7 a pH=10 y temperatura ambiente (a) Mg:Al=3:1 (b) Mg:Al:Fe = 3:0.9:0.1.

Figura 22. Imagen TEM de microesferas de  $\text{SiO}_2@\text{AMO-LDH}$  con Mg:Ni:Al=2.7:0.3:1 con diferente morfología de acuerdo con el ejemplo 6 (a) pH=10 y temperatura ambiente (b) pH=10 y 40 °C (c) pH=11 y 40 °C.

## Métodos experimentales

### 1. Detalles generales

#### 20 1.1 Difracción de rayos X en polvo

Los datos de difracción de rayos X en polvo (XRD) fueron recolectados en un difractómetro PANAnalytical X'Pert Pro en modo de reflexión y un PANAnalytical Empyrean Series 2 a 40 kV y 40 mA usando radiación Cu Ka ( $a_1 = 1.54057 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 1.54433 \text{ \AA}$ , promedio ponderado =  $1.54178 \text{ \AA}$ ). Se registraron los barridos desde  $5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$  con velocidades de barrido y tamaños de rendija variables. Las muestras fueron montadas sobre soportes de muestra de acero inoxidable. Los picos a  $43\text{-}44^\circ$  son producidos por el retenedor de muestra de XRD y pueden ser ignorados.

#### 1.2 Análisis termogravimétrico

Las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) fueron recolectadas usando un instrumento Netzsch STA 409 PC. La muestra (10 - 20 mg) fue calentada en un crisol de corindón entre 30°C y 800°C a una tasa de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  bajo una corriente de flujo de nitrógeno.

#### 1.3 Espectroscopía RMN de estado sólido

Se registraron espectros de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  en un aparato Varian Chemagnetics CMX Infinity 200 (4.7 T). Las muestras fueron empacadas en rotores de zirconio de 7.5 mm. Para todas las mediciones se usó una muestra de resonancia doble MAS y una tasa MAS de 4 kHz para  $^{29}\text{Si}$ , mientras se usó una tasa MAS de 6 kHz para  $^{27}\text{Al}$ . El espectro RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  fue adquirido con una excitación de pulso simple aplicada usando una longitud de pulso corta ( $0.7 \mu\text{s}$ ). Cada espectro fue el resultado de 2000 barridos separados por un retardo de 1 s. Los desplazamientos químicos de  $^{27}\text{Al}$  son tomados frente a una solución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ) como referencia. Con objeto de obtener el espectro RMN DPMAS cuantitativo de  $^{29}\text{Si}$ , típicamente se adquirieron 5000 transitorios con un tiempo de adquisición de 68 ms (1024 puntos de datos cero llenados a 16K) y retardo de reciclaje de 30 s. Todos los espectros  $^{29}\text{Si}$  fueron llevados a la caolinita como referencia (la cual se tomó como  $\delta = -91.7 \text{ ppm}$  sobre una escala donde  $\delta(\text{TMS})=0 \text{ ppm}$ ) como una referencia secundaria.

#### 1.4 Microscopía de transmisión de electrones

Se ejecutó análisis de Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM) en un microscopio JEOL 2100 con un voltaje de aceleración de 200 kV. Se dispersaron las partículas en agua o etanol con aplicación de ultrasonido y entonces se vertieron sobre rejillas de cobre recubiertas con película de carbono, y se dejaron secar.

#### 1.5 Microscopía de barrido de electrones

Se ejecutó análisis de Microscopía de Barrido de Electrones (SEM) en un microscopio de barrido de electrones JEOL JSM 6610. Se dispersaron las partículas en agua y se vertió sobre una oblea de sílice limpia. Antes de tomar las imágenes, se recubrieron las muestras con una capa delgada de platino para prevenir la carga y para mejorar la calidad de la imagen. Se usó espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), también llevada a cabo sobre este instrumento, para determinar las cantidades relativas de elementos constituyentes sobre la superficie de la muestra.

#### 1.6 Análisis de área superficial de Brunauer-Emmett-Teller

Se midieron las áreas superficiales específicas Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, recolectadas de un equipo de análisis Quantachrome Autosorb para área superficial y tamaño de poro.

##### Ejemplo 1

Se dispersaron esferas de sílice (100 mg, 550 nm) en agua desionizada (20 mL) usando tratamiento de ultrasonido. Después de 30 min., se añadió a la solución Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.96 mmol) y se llevó a cabo una aplicación adicional de ultrasonido por 5 min, para formar la solución A. A continuación, a la solución A se añadió una solución acuosa (19.2 mL) que contenía Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (0.96 mmol) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (0.48 mmol), a una tasa de 60 mL/h bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Se controló en 10 el pH de la solución de reacción, mediante la adición de NaOH 1 M. El sólido obtenido fue recolectado con centrifugación a 4000 rpm por 5 min y entonces dispersado nuevamente en agua desionizada (40 mL) y se agitó por 1 h. La recolección y nueva dispersión fueron repetidas dos veces. Después de ello, se lavó el sólido con acetona (40 mL) y entonces se dispersó nuevamente en acetona (40 mL) y se dejó en agitación durante la noche. Se secó entonces el sólido bajo vacío.

El SiO<sub>2</sub>@LDH obtenido en este Ejemplo, antes del tratamiento con acetona, tiene la fórmula:-



El SiO<sub>2</sub>@AMO-LDH,, obtenido después del tratamiento con acetona, tiene la fórmula:-



Se obtuvieron partículas de concha de yema de huevo llevando a cabo la adición de la solución acuosa que contenía el Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O a 40°C y pH10.

Se obtuvieron partículas de concha hueca, llevando a cabo la adición de la solución acuosa que contenía Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente pero a pH 11.

#### 30 Análisis de área superficial

El SiO<sub>2</sub>@LDH sólido, el SiO<sub>2</sub>@LDH de concha de yema de huevo y el SiO<sub>2</sub>@LDH de concha hueca, preparados como se describió anteriormente pero sin tratamiento con acetona, fueron sometidos a análisis de área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Las áreas superficiales BET N<sub>2</sub> de los productos fueron:

	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> @LDH sólido (es decir concha de núcleo)	107
SiO <sub>2</sub> @LDH de concha de yema de huevo	118
SiO <sub>2</sub> @LDH de concha hueca	177

35 Las áreas superficiales BET reportadas anteriormente pueden ser comparadas de manera favorable con aquellas de SiO<sub>2</sub>@LDHs preparados de acuerdo con (A) Shao et al. Chem. Mater. 2012, 24, páginas 1192-1197 y con aquellas de SiO<sub>2</sub>@LDHs preparadas de acuerdo con (B) Chen et al. J. Mater. Chem. A, 1, 3877-3880.

(A) Microesferas de SiO<sub>2</sub> pretratadas con Al(OOH).

Producto SiO<sub>2</sub>@NiAl LDH.

	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Microesferas sólidas de SiO <sub>2</sub> (es decir concha de núcleo)	42.3
Microesferas de SiO <sub>2</sub> @LDH de concha de yema de huevo	68
Microesferas de concha hueca de SiO <sub>2</sub> @LDH	124

(B) Microesferas de SiO<sub>2</sub> -método sin pretratamiento con amoniaco.

Producto SiO<sub>2</sub>@LDH.

	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Microesferas sólidas de SiO <sub>2</sub> @LDH (es decir concha de núcleo)	61

Se prepararon SiO<sub>2</sub>@LDHs de concha de núcleo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos 2 y 3 abajo, teniendo diferentes espesores de capa de LDH. Se varió la relación de Mg:Al para controlar el espesor de la capa de LDH. Se encontró que una relación Mg:Al de 1:1 daba una capa de LDH con espesor de 65nm, se encontró que una relación de 2:1 daba una capa de LDH con espesor de 110nm y se obtuvo una capa de 160nm de espesor, usando una relación Mg:Al de 3:1. Las imágenes TEM son mostradas en la Figura 15. Se prepararon también SiO<sub>2</sub>@LDHs de concha de núcleo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 arriba, usando microesferas de SiO<sub>2</sub> de diferente tamaño, 300 nm, 550 nm y 800 nm. Las imágenes TEM son mostradas en la Figura 16. En la Figura 17 se muestran imágenes TEM de los SiO<sub>2</sub>@LDHs producidos con diferente morfología (a) sólida (Ejemplo 1), (b) cáscara de yema de huevo (Ejemplo 1 a 40°C) y (c) huecas (Ejemplo 1 a pH11), como se describió anteriormente.

Ejemplo 2

Con objeto de obtener un LDH de Mg:Al 1:1, se repitió el procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 1, excepto que a la solución A y bajo agitación vigorosa, se añadió una solución acuosa (19.2 mL) que contenía Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (0.72 mmol) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (0.72 mmol), a una tasa de 60 mL/h.

Ejemplo 3

Con objeto de obtener un LDH de Mg:Al de 3:1, se repitió el procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 1, excepto que a la solución A y bajo agitación vigorosa se añadió una solución acuosa (19.2 mL) que contenía Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (1.08 mmol) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (0.36 mmol), a una tasa de 60 mL/h.

En la Figura 12 se muestran los patrones XRD de las muestras de SiO<sub>2</sub>@LDH preparados con relaciones Mg:Al de 1:1 (Ejemplo 2) y 3:1 (Ejemplo 3).

Ejemplo 4

Se sintetizaron las partículas de sílice@LDH mediante el método de coprecipitación. Se dispersaron esferas de sílice (100 mg, 550 nm) en agua desionizada (20 mL), usando tratamiento de ultrasonido. Después de 30 min, se añadió la sal de anión (0.96 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a la solución que contenía amoniaco (0.8 mL, 35%) y se llevó a cabo una aplicación adicional de ultrasonido por 5 min, para formar la solución A. A continuación se añadió a la solución A bajo agitación vigorosa, una solución acuosa (19.2 mL) que contenía Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (0.96 mmol) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (0.48 mmol), a una tasa de 60 mL/h. El sólido obtenido fue recolectado con centrifugación a 4000 rpm por 5 min y entonces se le dispersó de nuevo en agua desionizada (40 mL) y se agitó por 1 h. Se repitieron dos veces la recolección y nueva dispersión. Después de ello se lavó el sólido con acetona (40 mL) y entonces se dispersó nuevamente en acetona (40 mL) y se dejó en agitación durante la noche. Se secó entonces el sólido bajo vacío. Se secó entonces la suspensión bajo vacío para la caracterización de los materiales.

Los rasgos divulgados en la descripción precedente, en las reivindicaciones así como en los dibujos acompañantes, pueden ser material tanto separadamente como en cualquier combinación de ellos, para realizar la invención en diversas formas de la misma.

Ejemplo 5

Con objeto de obtener sílice@AMO-LDHs en Mg:Al = 3:1. Sintetice las partículas de sílice@LDH usando el método de coprecipitación, disperse esferas de sílice (100 mg) en el agua desionizada (20 mL) usando tratamiento de

5 ultrasonido por 30 min, añada la sal de anión  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.96 mmol) a la solución y trate adicionalmente mediante ultrasonido por 5 min, la solución finalmente llamada A. Entonces añada una solución acuosa (19.2 mL) que contiene (1.08 mmol)  $\text{Mg}^{2+}$  y (0.36 mmol)  $\text{Al}^{3+}$  a la solución A a la tasa de 60 mL/h con agitación vigorosa. El pH de la solución de reacción es controlado con la adición de NaOH 1 M mediante un equipo de autotitulación. Y la morfología de sílice@LDH es controlada mediante pH y temperatura. El sólido obtenido es recolectado mediante centrifugación a 5000 rpm por 5 min y entonces dispersado nuevamente en agua desionizada (40mL) y se agita por 1 h, se repite dos veces el lavado requerido. Antes del aislamiento final, se lava el sólido con acetona (40mL) y se deja en agitación durante la noche, y se seca entonces la suspensión bajo vacío.

#### Ejemplo 6

10 Con objeto de obtener sílice@AMO-LDHs en Mg:Ni:Al = 2.7:0.3:1. Se sintetizarán las partículas de sílice@LDH, usando un método de coprecipitación, disperse esferas de sílice (100 mg) en el agua desionizada (20 mL) usando tratamiento de ultrasonido por 30 min, añada la sal de anión  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.96 mmol) a la solución y trate adicionalmente con ultrasonido por 5 min, la solución llamada finalmente A. Entonces añada una solución acuosa (19.2 mL) que contiene (0.972 mmol)  $\text{Mg}^{2+}$ , (0.108 mmol)  $\text{Ni}^{2+}$  y (0.36 mmol)  $\text{Al}^{3+}$  a la solución A a la tasa de 60 mL/h con agitación vigorosa. El pH de la solución de reacción es controlado con la adición de NaOH 1 M mediante un equipo de autotitulación. Como sigue, la morfología de sílice@LDH es controlada mediante pH y temperatura. El sólido obtenido es recolectado con centrifugación a 5000 rpm por 5 min y entonces dispersado nuevamente en agua desionizada (40mL) y se agita por 1 h, se repite dos veces el lavado requerido. Antes del aislamiento final, se lava el sólido con acetona (40mL) y se deja agitando durante la noche, y se seca entonces la suspensión bajo vacío.

#### Ejemplo 7

25 Con objeto de obtener sílice@AMO-LDHs en Mg:Al:Fe = 3:0.9:0.1. sintetice las partículas de sílice@LDH usando el método de coprecipitación, disperse esferas de sílice (100 mg) en el agua desionizada (20 mL) usando tratamiento de ultrasonido por 30 min, añada la sal de anión  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.96 mmol) a la solución y trate adicionalmente mediante ultrasonido por 5 min, la solución llamada finalmente A. Entonces añada a la solución A con agitación vigorosa, una solución acuosa (19.2 mL) que contiene (1.08 mmol)  $\text{Mg}^{2+}$ , (0.324 mmol)  $\text{Al}^{3+}$  y (0.036 mmol)  $\text{Fe}^{3+}$  a la tasa de 60 mL/h. Se controla el pH de la solución de reacción con la adición de NaOH 1 M mediante un equipo de autotitulación. Como sigue, se controla la morfología de sílice@LDH mediante pH y temperatura. El sólido obtenido es recolectado con centrifugación a 5000 rpm por 5 min y entonces es dispersado nuevamente en agua desionizada (40mL) y se agita por 1 h, se repite dos veces el lavado requerido. Antes del aislamiento final, se lava con acetona (40mL) el sólido y se deja agitar durante la noche, y se seca entonces la suspensión bajo vacío.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer microesferas de hidróxido doble con capa de sílice que tiene la fórmula I



en la que,

- 5  $M^{z+}$  y  $M^{y+}$  son dos cationes metálicos cargados diferentes;  
 $z = 1$  o  $2$ ;  
 $y = 3$  o  $4$ ;  
 $0 < x < 0.9$ ;  
 $b$  es  $0$  a  $10$ ;
- 10  $c$  tiene un valor que es mayor a cero y hasta  $10$ ;  
 $p > 0$ ,  
 $q > 0$ ,  
 $X^{n-}$  es un anión; con  $n > 0$   
 $a = z(1-x) + xy - 2$ ;  $y$
- 15 el solvente AMO es un solvente orgánico acuoso 100% miscible;  
 cuyo método comprende los pasos:  
 (a) contacto de microesferas de sílice y una solución que contiene ion metálico que contiene iones  $M^{z+}$  y  $M^{y+}$  metálicos en la presencia de una base y una solución de anión;  
 (b) recolección del producto; y
- 20 (c) tratamiento del producto con solvente AMO y recuperación del material tratado con solvente, para obtener las microesferas de hidróxido doble con capa de sílice de fórmula (I).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que  $M'$  es uno o más cationes metálicos trivalentes y  $M$  es uno o más cationes metálicos divalentes.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que  $X^{n-}$  es seleccionado de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , o una mezcla de dos o más de ellos.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que  $X^{n-}$  es seleccionado de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , o una mezcla de dos o más de ellos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que  $M$  es  $\text{Mg}$ ,  $M'$  es  $\text{Al}$  y  $X^{n-}$  es  $\text{CO}_3^{2-}$ .
6. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el pH de la solución que contiene ion metálico en el paso (a) está dentro de un intervalo de 8 a 12.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el pH es de 9 a 10.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto recolectado en el paso (b) es dispersado en el solvente AMO y en el que  $c$  en la fórmula I tiene un valor que es mayor a cero y hasta 10.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la dispersión del producto en el solvente AMO es mantenida por 2 o más horas y entonces el material tratado es separado del solvente.
10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que  
 (A) el solvente AMO es acetona, etanol o metanol o una mezcla de ellos;
- o

(B) el solvente AMO es acetona o etanol.

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que

(A) la temperatura de la solución que contiene ion metálico en el paso (a) está dentro de un intervalo de 20 a 150°C;

5 o

(B) la temperatura de la solución que contiene ion metálico en el paso (a) está dentro de un intervalo de 20 a 80°C.

12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las microesferas de sílice comprenden más de 95% peso/peso de SiO<sub>2</sub>.

10 13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el paso (a) comprende la dispersión de las microesferas de sílice en una solución acuosa que contiene una sal de anión y entonces adición de la solución que contiene ion metálico, gota a gota dentro de la dispersión de las microesferas de sílice.

14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el método no incluye amoníaco.

15 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el método no incluye un paso de crecimiento de hidróxido doble en capas, sobre la superficie de las microesferas de sílice usando ultrasonido.

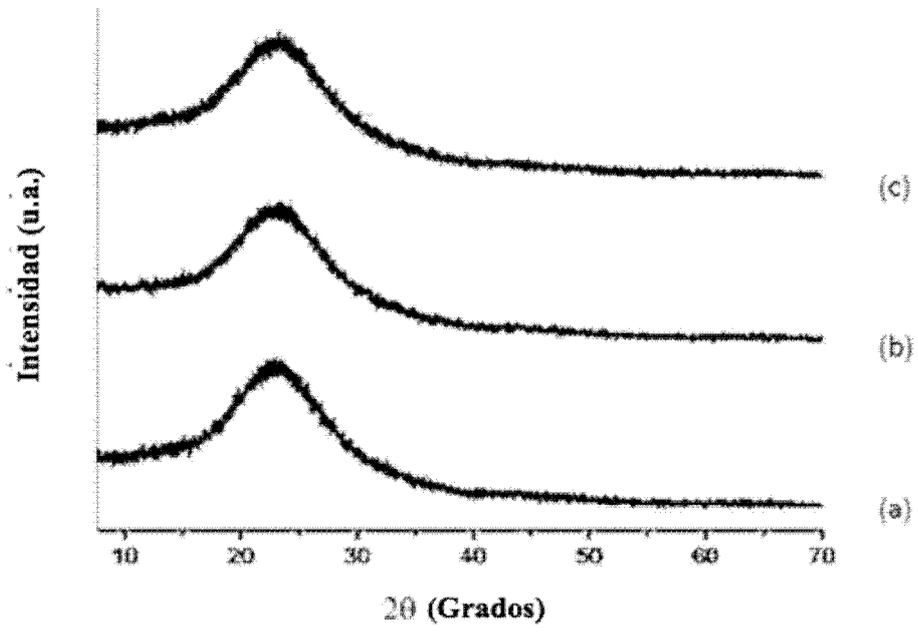


Figura 1

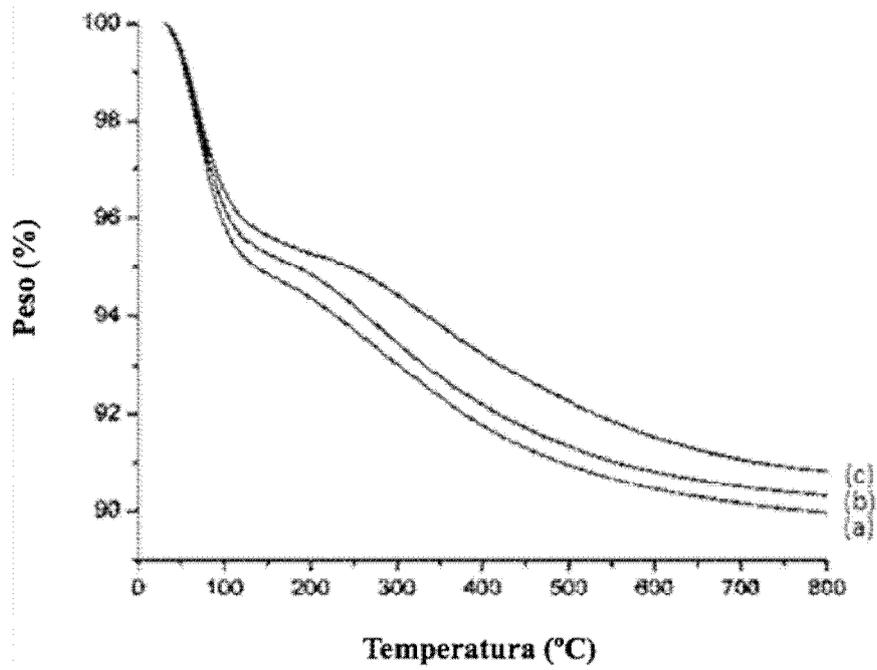


Figura 2

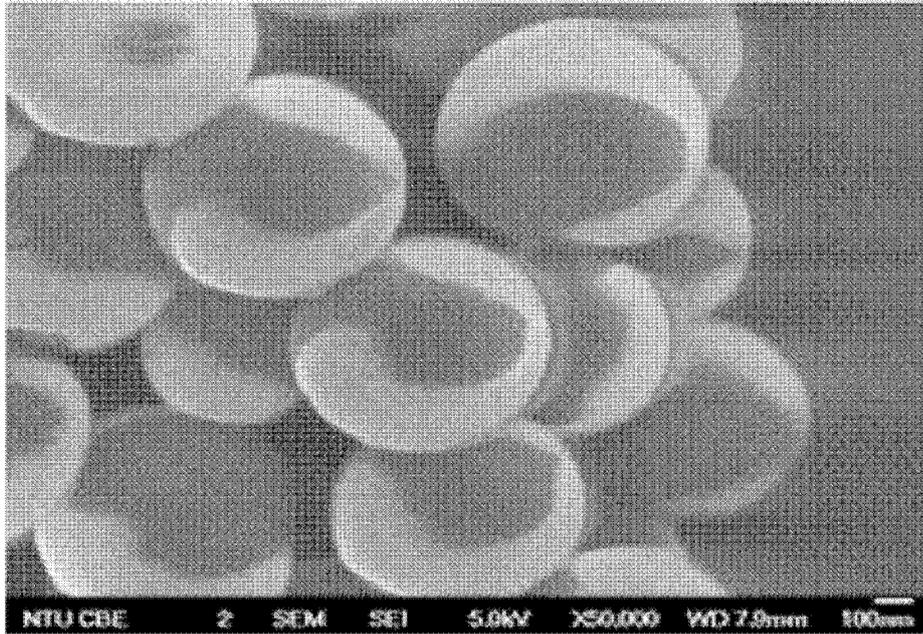


Figura 3

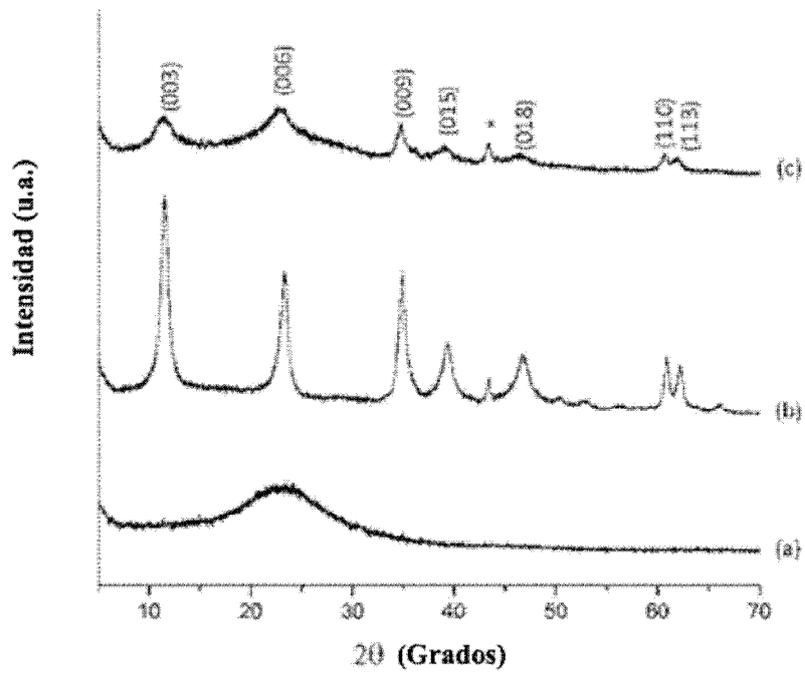


Figura 4

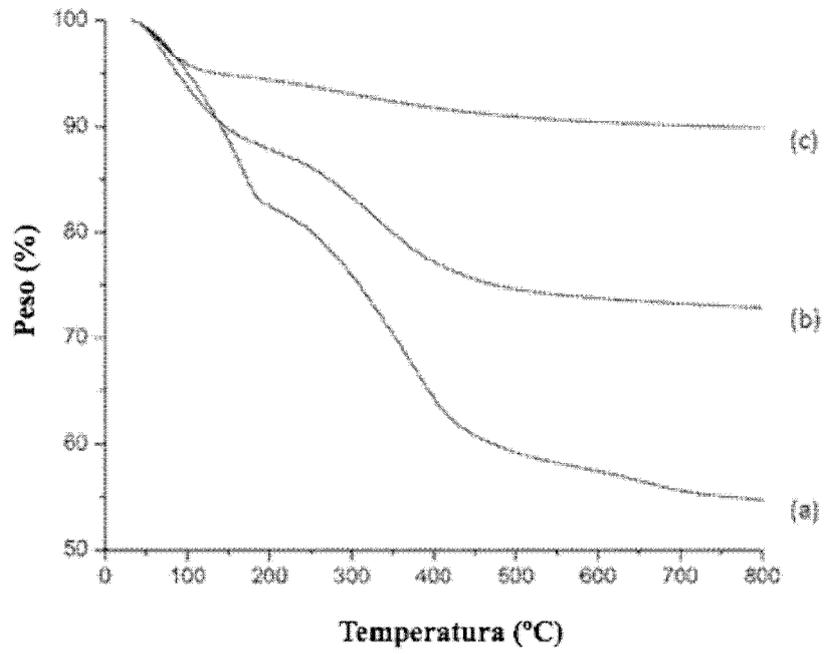


Figura 5

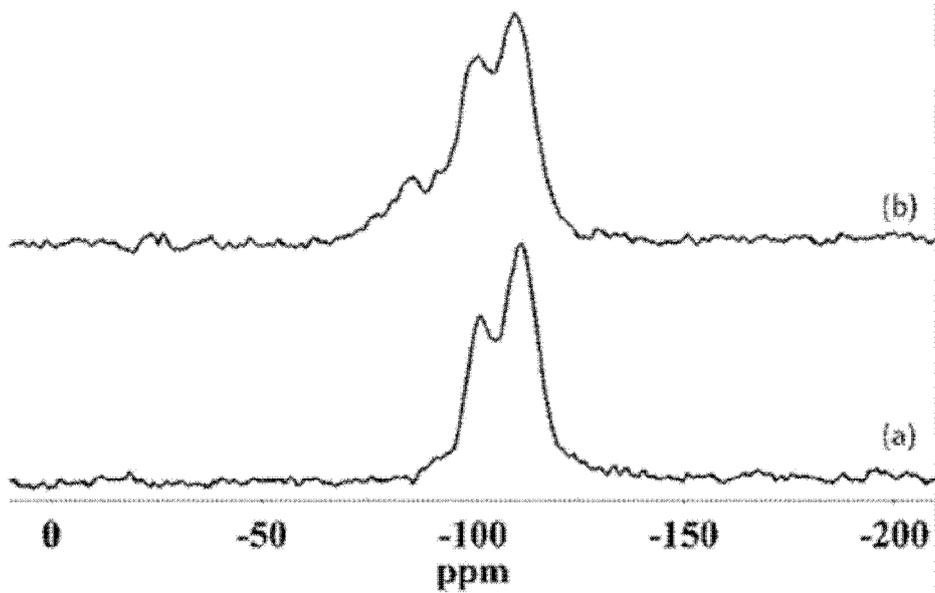


Figura 6

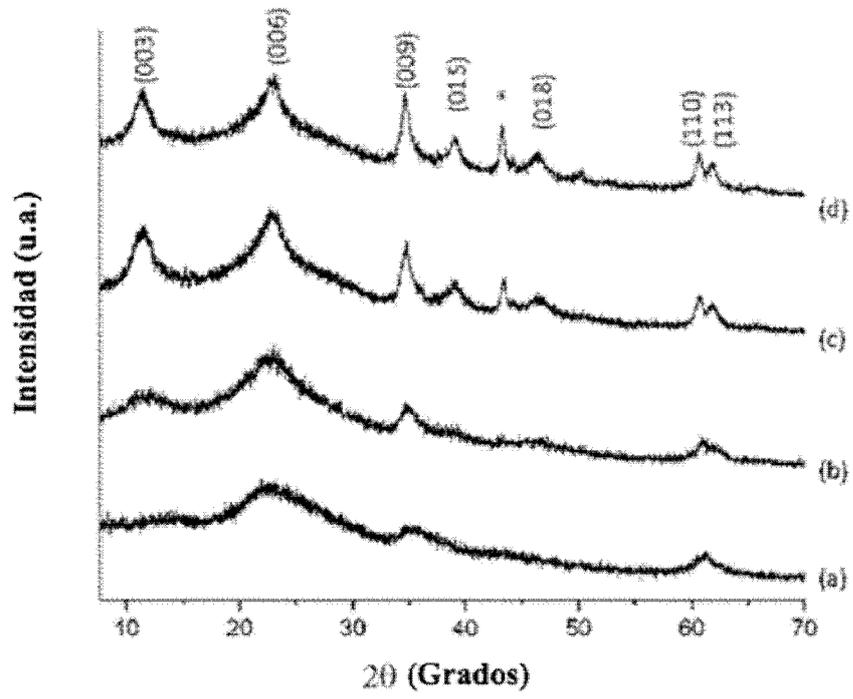


Figura 7

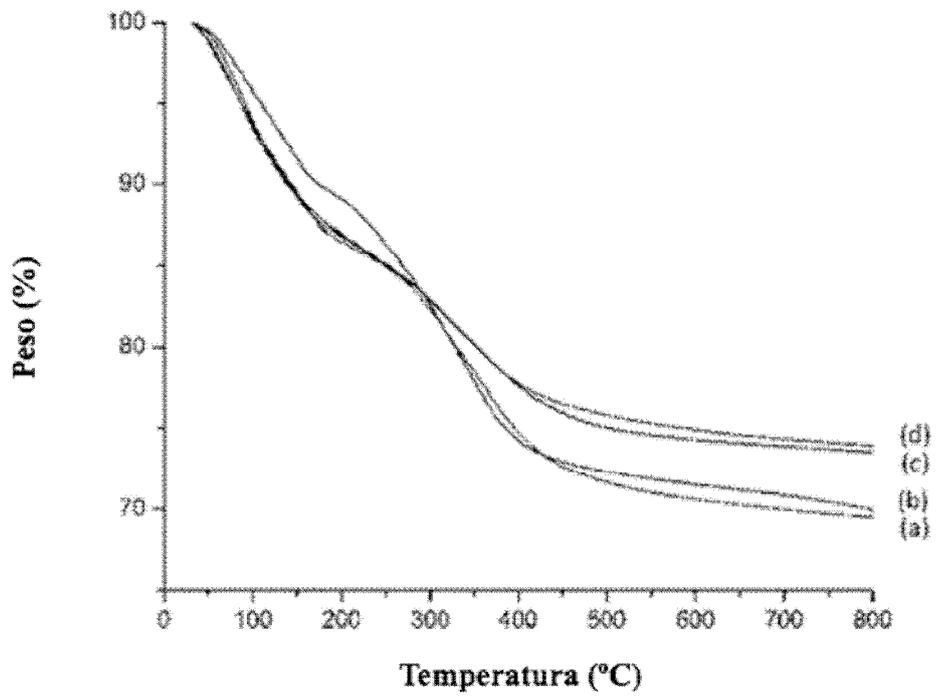


Figura 8

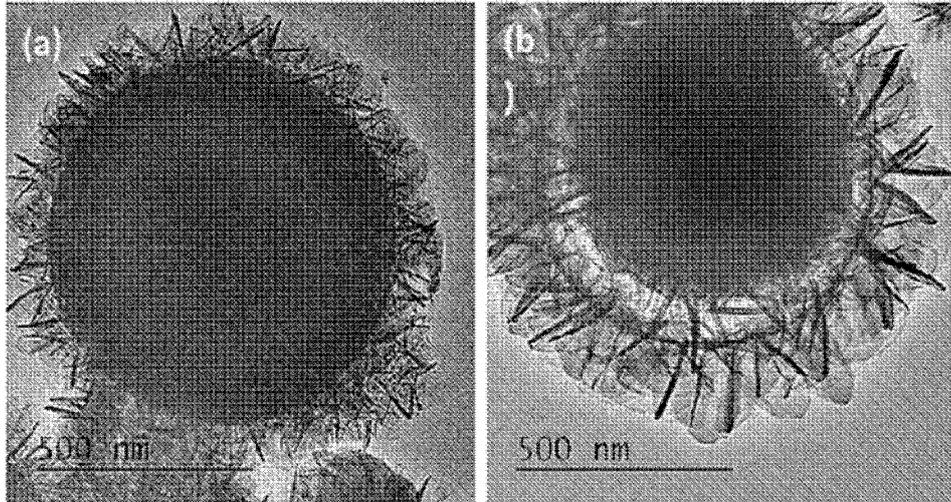


Figura 9

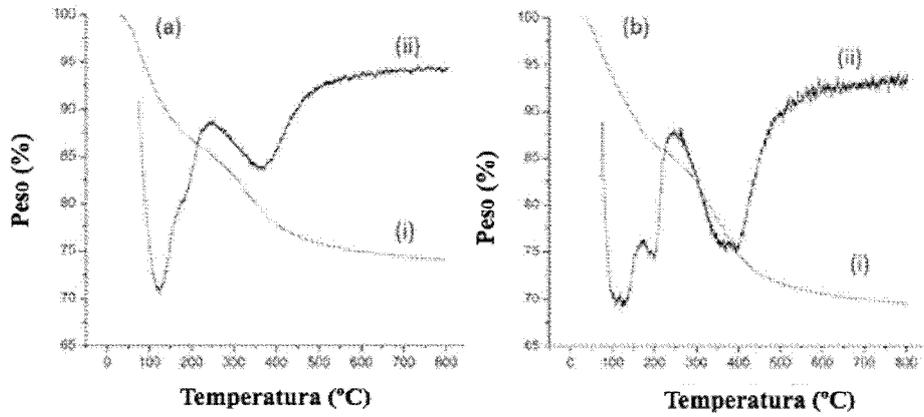


Figura 10

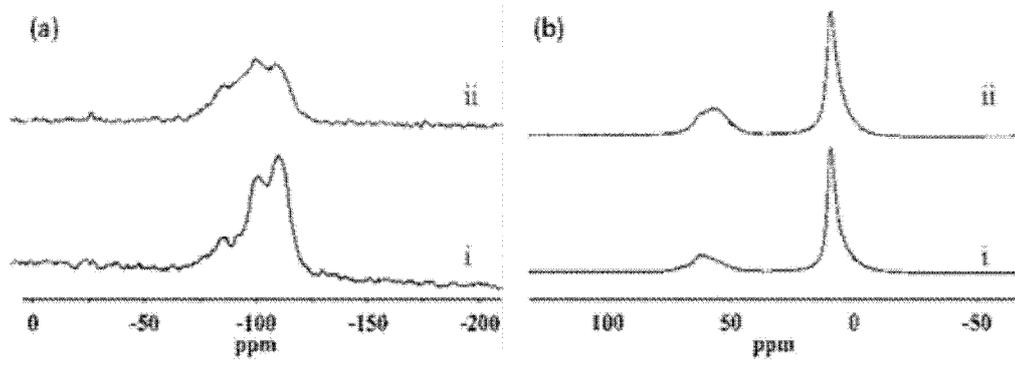


Figura 11

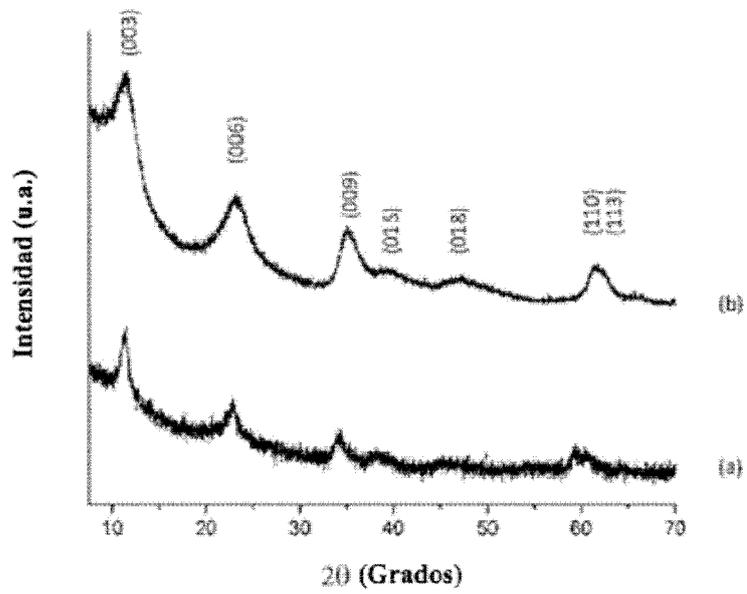


Figura 12

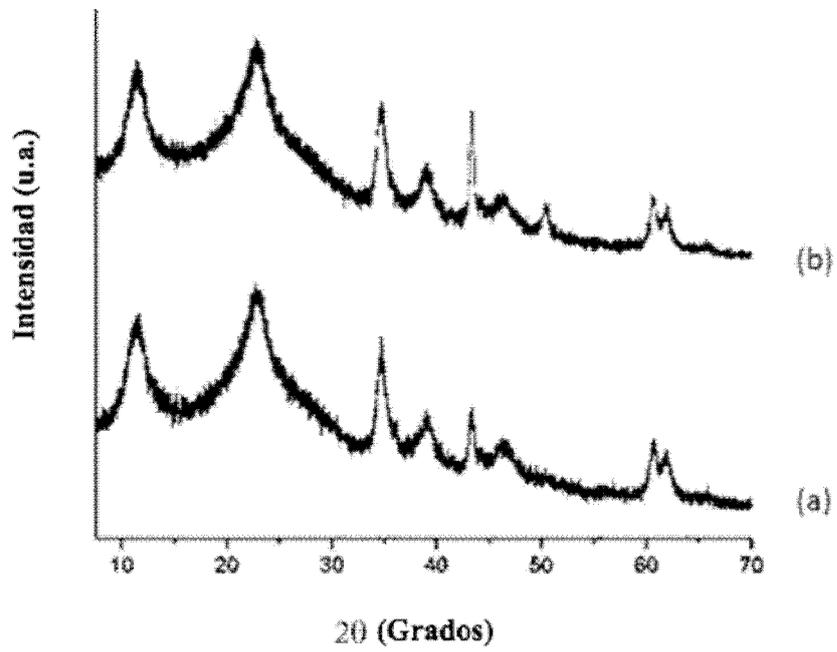


Figura 13

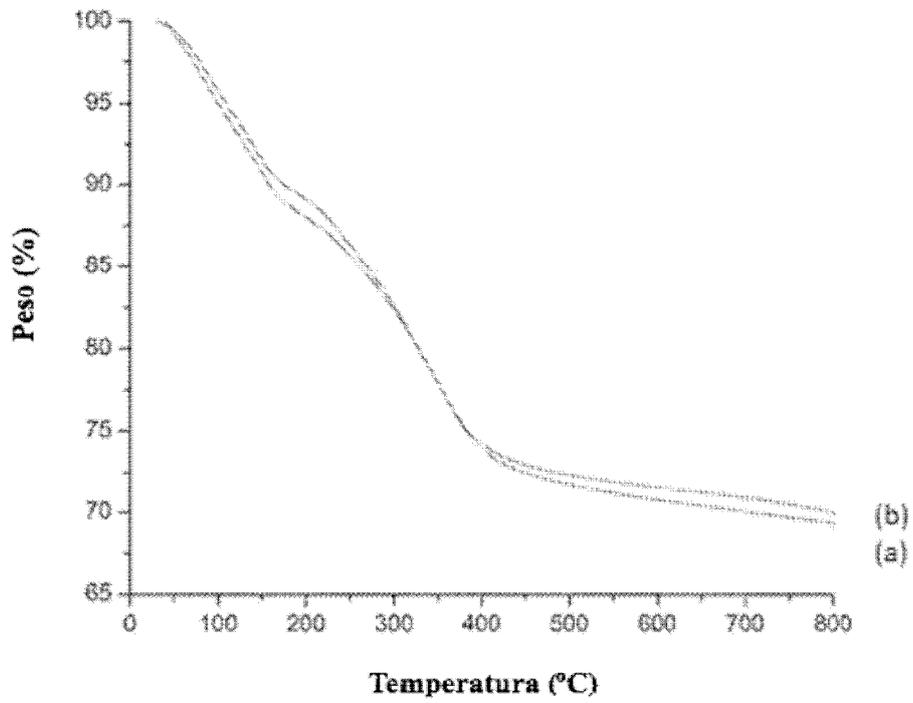


Figura 14

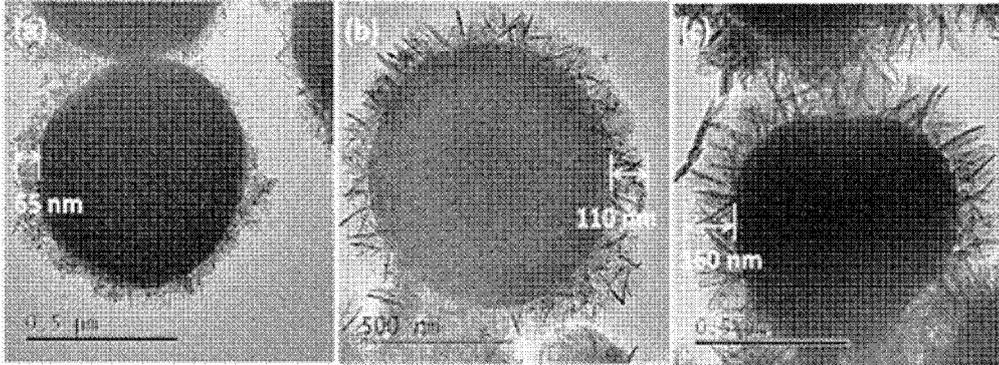


Figura 15

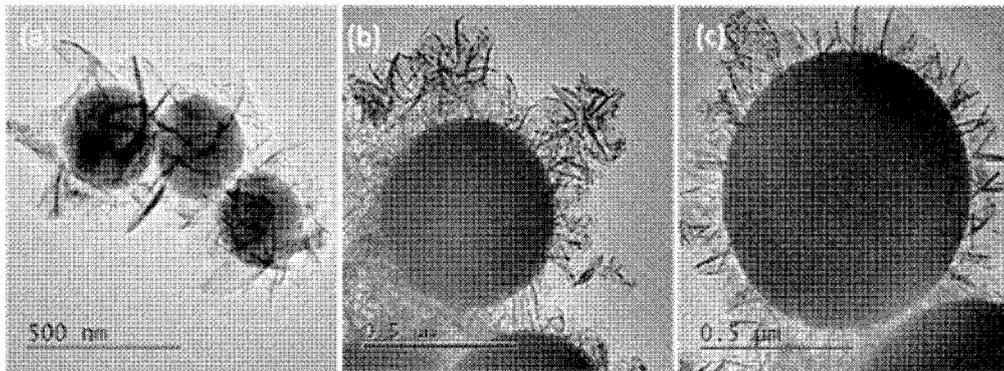


Figura 16

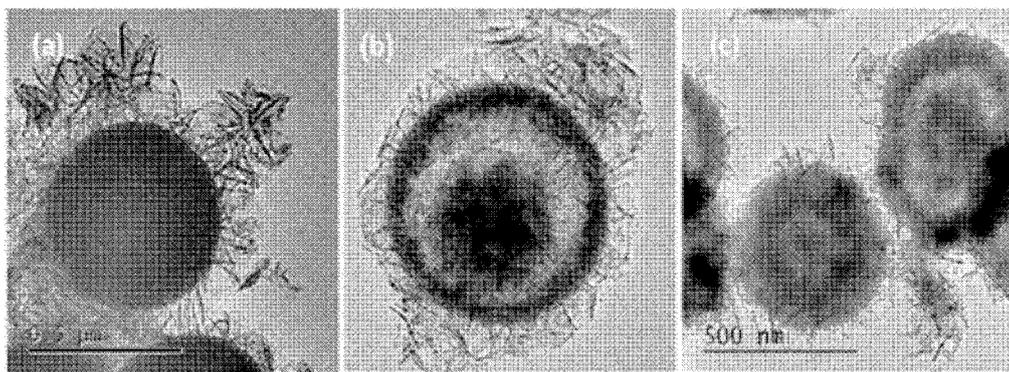


Figura 17

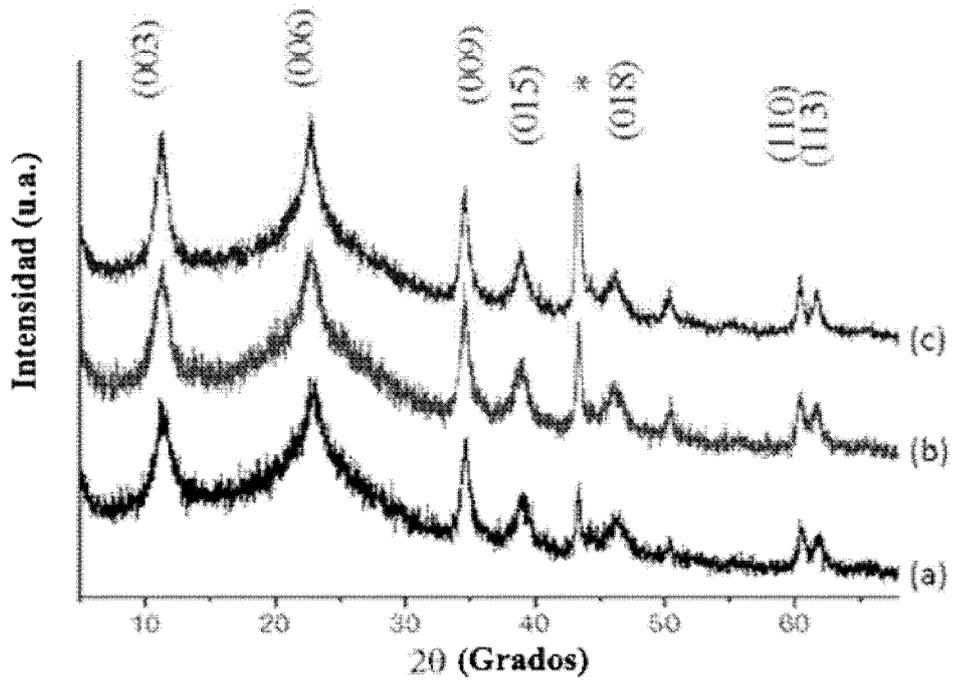


Figura 18

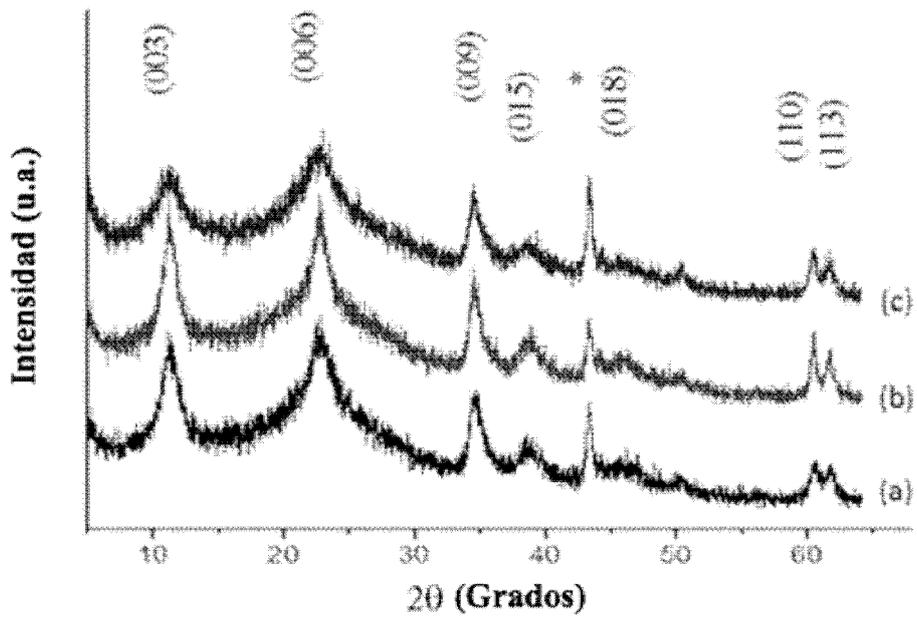


Figura 19

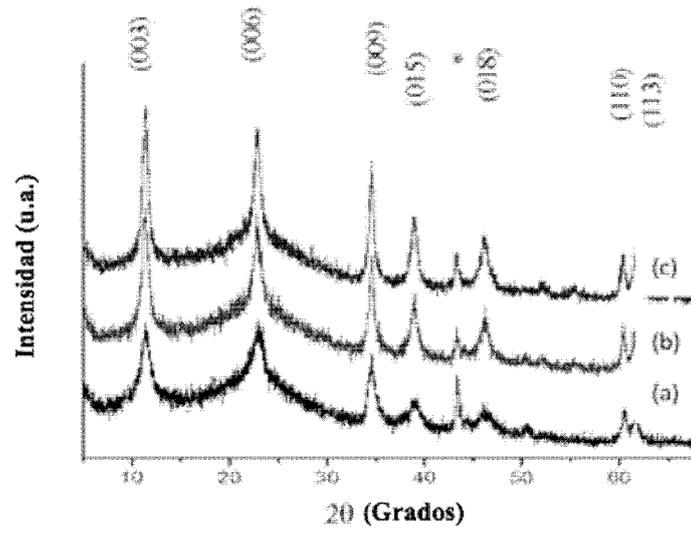


Figura 20

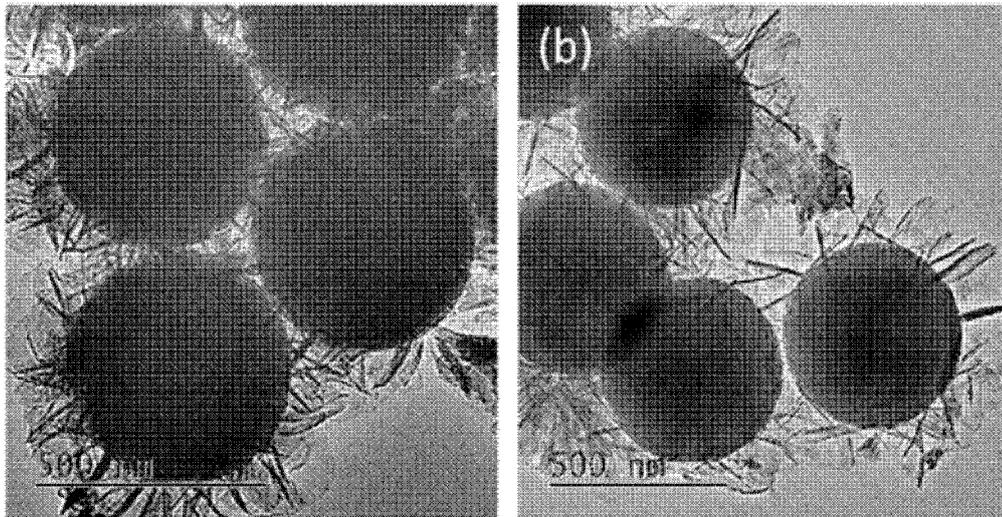
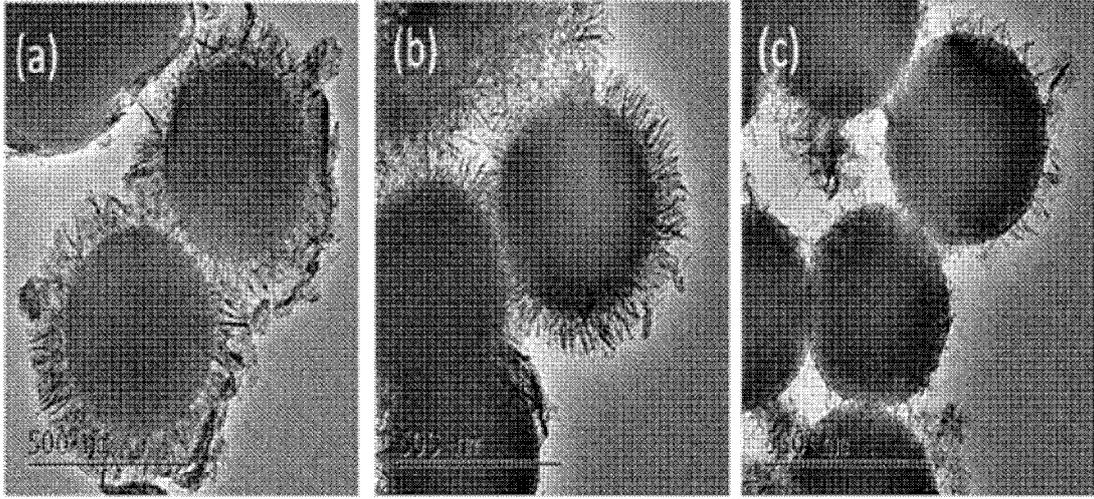


Figura 21



**Figura 22**