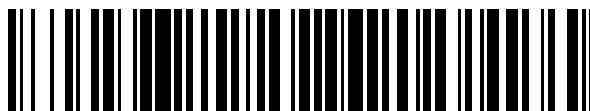


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 232**

51 Int. Cl.:

C04B 35/50	(2006.01)	B01J 37/30	(2006.01)
C04B 35/622	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
C04B 35/626	(2006.01)		
C04B 38/04	(2006.01)		
C04B 38/06	(2006.01)		
B01J 23/10	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		
B01J 35/08	(2006.01)		
B01J 37/06	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015** **E 15200498 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019** **EP 3034483**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un sustrato de óxido cerámico mediante la utilización de una resina de intercambio iónico**

30 Prioridad:

16.12.2014 FR 1462550

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

03.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 752 232 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 preparación de un sustrato de óxido cerámico mediante la utilización de una resina de intercambio iónico

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un sustrato que comprende al menos un óxido cerámico a partir de una resina de intercambio iónico. El procedimiento de preparación de la invención permite obtener un sustrato con composición y porosidad controladas, es decir, que se puede presentar en forma de sustrato con una composición química precisa en el óxido cerámico y un tamaño de poros y una distribución de los mismos controlados.

10

Por su naturaleza, es decir, por el hecho de que estén formados por óxido cerámico, los sustratos obtenidos mediante el procedimiento de la invención presentan las propiedades inherentes a un óxido cerámico, a saber, el carácter refractario, la estabilidad térmica o química en una amplia gama de medios.

15

En vista de las propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente, la invención puede, por lo tanto, encontrar aplicación, por ejemplo, como membranas, en un espectro muy amplio de campos de aplicación, tal como el campo de la extracción (por ejemplo, la extracción sólido/líquido, la extracción sólido/gas), la separación, la filtración, pero también la activación de reacciones químicas, en particular en la hidrometalurgia, la petroquímica o incluso la catálisis heterogénea.

20

Estado de la técnica

25

Ya se han propuesto varias vías de síntesis de sustratos de óxido cerámico en la técnica anterior, en particular, vías que implican una mezcla de polvos, tal como una vía que implica un prensado en seco de polvos o incluso la vía que implica el uso de polvo(s) en suspensión, tal como la colada en moldes de barbotina (conocida por el término anglosajón "*slip-casting*"), según se describe en *Ceramic International*, 40 (2014) 5299-5305.

30

Sin embargo, estas técnicas de conformado presentan ciertas limitaciones. En efecto, se han desarrollado para fabricar cerámicas densas y, a veces, son difíciles de adaptar para obtener sustratos porosos. También dependen del tamaño de partícula de los polvos que intervienen.

35

Más específicamente, en lo que se refiere a la técnica que implica el uso de suspensiones en polvo, a veces es muy difícil manejar redes macroporosas, que requieren la realización de barbotinas/suspensiones estables de partículas de gran tamaño (por ejemplo, partículas de diámetro > 10 µm) pero también mesoporosas, que involucran el empleo de partículas nanométricas que presentan fuertes tendencias a aglomerarse y que, por lo tanto, son difíciles de mantener dispersas para obtener suspensiones estables.

40

Una solución que se ha propuesto para abordar estas limitaciones es el desarrollo de procedimientos basados en la colada en gel (correspondiente a la terminología anglosajona "*gel casting*"), tal como se describe en *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 2569-2591. Esta técnica es un procedimiento por vía húmeda que involucra coloides. A diferencia de las vías secas que involucran polvos, este método permite un mejor control de la interacción partícula/partícula y conduce a una alta homogeneidad de las fases presentes (fase sólida y fluido portador). Este método de bajo coste permite el conformado rápido de piezas cerámicas complejas. Sin embargo, los procedimientos basados en la colada en gel a menudo involucran compuestos tóxicos y requieren optimizaciones a veces complejas a fin de limitar los fenómenos de exfoliación de la superficie y/o de acumulación de tensiones internas en el cuerpo verde (es decir, la cerámica no tratada térmicamente).

45

El artículo de Hyuk Kim y col. "*Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet*" (J. Am. Ceram Soc., 85 [6] 1473-76, 2002) describe la síntesis de una circonita porosa estabilizada por óxido de itrio a partir de materiales compuestos de NiO/YSZ formados por "*tape casting*" (colada en cinta).

50

El artículo de Marie Caisso y col. "*Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation*" (Journal of Solid State Chemistry 218, 155-163, 2014) describe el uso de una resina de intercambio iónico para formar microesferas nanoestructuradas de una solución sólida $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$.

55

Asimismo, en vista de lo existente, los inventores se han fijado el objetivo de elaborar un procedimiento de preparación de un sustrato de óxido cerámico que no requiera el uso de polvos, ya sean secos o en suspensión y que tampoco requiera el uso de un gel y las desventajas que de ello se derivan, como se ha mencionado anteriormente.

60

Además, los inventores se han fijado el objetivo de elaborar un procedimiento de preparación de un sustrato de

65

óxido cerámico, cuya composición y porosidad puedan ser controladas.

Exposición de la invención

- 5 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un sustrato que comprende un primer óxido cerámico que comprende sucesivamente:
- 10 a) una etapa de puesta en contacto con una resina de intercambio iónico de una solución acuosa que comprende uno o más elementos químicos, llamado(s) primer(os) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución del primer óxido cerámico, y uno o más elementos químicos, llamado(s) segundo(s) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución de un segundo óxido cerámico, estando dichos uno o más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos en forma iónica, mediante la cual dichos uno o más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos permanecen fijados a la resina por intercambio iónico;
- 15 b) una etapa de tratamiento térmico de dicha resina bajo una atmósfera oxidante para formar una mezcla que comprende dicho primer óxido cerámico y dicho segundo óxido cerámico;
- c) una etapa de eliminación selectiva de dicho segundo óxido cerámico, mediante la cual se mantiene el sustrato que comprende un primer óxido cerámico.
- 20 Por lo tanto, el procedimiento de la invención es un procedimiento que no involucra la técnica de pulvimetalurgia para formar el sustrato y las desventajas que de ello se derivan, tales como, en particular, la manipulación de polvos, que pueden presentar un carácter cancerígeno, mutagénico y/o reprotóxicos (que es el caso, por ejemplo, de polvos de NiO) y, *a fortiori*, la utilización de la mezcla en seco de estos polvos, lo que presentaría riesgos de diseminación de partículas finas y generaría la necesidad de realizar inversiones en materia de contención (por ejemplo, instalación de cajas de guantes, de salas blancas).
- 25 Por el contrario, el procedimiento de la invención utiliza la capacidad de una resina de intercambio iónico para fijar a la vez dichos uno o más elementos químicos, llamado(s) primer(os) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución del primer óxido cerámico destinado a constituir dicho sustrato y dichos uno o más elementos químicos, llamado(s) segundo(s) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución del segundo óxido cerámico destinado a constituir un material sacrificial. La fijación se realiza por intercambio entre los contraiones portados por los grupos de intercambio de la resina y el uno o más primeros y segundos elementos químicos presentes en forma iónica (libre o complejada) en la solución.
- 30 A través del uso de resina de intercambio iónico, realizándose la fijación iónica a escala atómica, el procedimiento de la invención permite beneficiarse de una distribución homogénea de los uno o más primeros elementos químicos y de los uno o más segundos elementos químicos en la mezcla de óxidos obtenida en la etapa b) y, por consiguiente, permite un control de la porosidad cuando se elimina el segundo óxido cerámico.
- 35 Además, la composición del sustrato se puede ajustar perfectamente jugando con la composición de la solución utilizada en la etapa a) como, más particularmente, la proporción de los uno o más primeros elementos químicos en la solución.
- 40 Como se mencionó anteriormente, el primer óxido cerámico comprende uno o más primeros elementos químicos y el segundo óxido cerámico comprende uno o más segundos elementos químicos.
- 45 Dichos uno o más elementos químicos susceptibles de formar parte de la composición del primer óxido cerámico y del segundo óxido cerámico se pueden seleccionar de entre elementos pertenecientes a la categoría de elementos de transición, elementos lantánidos, elementos actínidos o elementos seleccionados de entre Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Ti, Pb, Bi e Y. Más específicamente, puede tratarse, en el caso de los uno o más primeros elementos químicos, de un elemento lantánido, tal como el cerio o el gadolinio.
- Más específicamente, puede tratarse, para el uno o más segundos elementos químicos, de un elemento metálico, tal como un elemento de transición.
- 55 A modo de ejemplo, el primer elemento químico puede ser cerio y el segundo elemento químico puede ser cobre o níquel.
- 60 Se entiende que el uno o más elementos químicos susceptibles de formar parte de la composición del primer óxido cerámico y del segundo óxido cerámico son elementos distintos, a fin de permitir la eliminación selectiva de la segunda cerámica sin que esta eliminación afecte a la primera cerámica destinada a constituir el sustrato. También se entiende que el uno o más segundos elementos químicos se seleccionarán a fin de que, en la etapa b), formen un óxido separado del formado por el uno o más primeros elementos químicos.
- 65 Antes de la implementación de la etapa a), el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de preparación de la solución acuosa que comprende dicho uno o más primeros elementos químicos y dicho uno o más

segundos elementos químicos en forma iónica (libre o complejada).

Esta solución acuosa se puede obtener por disolución de al menos una sal de los uno o más primeros elementos químicos y al menos una sal de los uno o más segundos elementos metálicos en una solución acuosa, pudiendo esta sal o estas sales ser nitratos, entendiéndose que las sales se introducen en la solución acuosa en cantidades predeterminadas en función de la composición y de la porosidad del sustrato que se desea obtener.

Con respecto al uno o más primeros elementos químicos, estas cantidades predeterminadas pueden corresponder a las proporciones estequiométricas de estos elementos en el sustrato objetivo.

Como se mencionó anteriormente, la etapa a) consiste en poner en contacto con una resina de intercambio iónico una solución acuosa que comprende uno o más elementos químicos, llamado(s) primer(os) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución del primer óxido cerámico y uno o más elementos químicos, llamado(s) segundo(s) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución de un segundo óxido cerámico, mediante la cual el uno o más primeros elementos químicos y el uno o más segundos elementos químicos permanecen fijados a la resina.

De manera convencional, una resina de intercambio iónico es un polímero tridimensional (por ejemplo, de la familia de los polímeros poliacrílicos) que comprende grupos ionizados o ionizables, lo que le confiere propiedades de intercambio iónico.

Cuando el uno o más primeros elementos químicos y el uno o más segundos elementos químicos se presentan en forma catiónica, la resina de intercambio iónico es, de manera ventajosa, una resina de intercambio catiónico, tal como, por ejemplo, una resina que comprende grupos carboxilatos que portan iones NH_4^+ , siendo capaces estos últimos de intercambiarse con el uno o más primeros y segundos elementos químicos en forma catiónica.

Las resinas usadas pueden presentarse en diversas formas, tales como formas compactadas (por ejemplo, cilindros, membranas, gránulos o microesferas), formas divididas tales como polvos.

A modo de ejemplo, las resinas pueden presentarse en forma de perlas o microesferas.

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

A modo de ejemplo, las resinas usadas en el contexto de la invención pueden ser resinas resultantes de la (co)polimerización de acrilonitrilo con un agente de reticulación, en particular, divinilbenceno (DVB). Será necesario prever, después de la polimerización, una etapa de hidrólisis de los grupos -CN en grupos carboxílicos.

Las resinas comerciales que pueden utilizarse para implementar el procedimiento de la invención pueden ser las resinas suministradas por Rohm&Haas, tales como las resinas IMAC HP 333.

La resina de intercambio catiónico seleccionada puede ser sometida a una o más etapas de tratamiento antes del paso de la solución de carga, entre las cuales se pueden mencionar:

- una etapa de calibración, por vía húmeda, a fin de aislar la fracción granulométrica deseada, por ejemplo, una fracción que oscila de 600 a 800 μm ;
- al menos una etapa de lavado implementando un ciclo de tratamiento ácido y básico con ácido nítrico y amoníaco seguida de una etapa de enjuague con agua desmineralizada;
- una etapa de secado después de la etapa de enjuague;
- una etapa de clasificación de formas a fin de eliminar las partículas quebradas o no esféricas, pudiendo realizarse esta etapa en una mesa inclinada.

Se especifica que la etapa de lavado mencionada anteriormente tiene por objeto limpiar la resina de cualquier presencia de residuos de síntesis y de iones alcalinos. Por lo tanto, la fijación de un grupo amonio por reacción de neutralización de protones de los grupos carboxílicos permite una expansión de la resina propicia para un mejor acceso de los poros al agua de lavado.

La resina puede ser una resina que presenta, como contraiones, iones de amonio.

La resina puede usarse, de manera ventajosa, en forma de un lecho disperso en una columna para formar un lecho de partículas de resina destinado a recibir la solución acuosa.

La etapa de puesta en contacto de la solución con la resina consiste, en otras palabras, en una impregnación de la resina con la solución que contiene el uno o más primeros elementos químicos y el uno o más segundos elementos químicos, por ejemplo, por medio de la circulación de la solución a través del lecho de resina.

El pH de la solución acuosa se puede fijar a un pH predeterminado, si es necesario para obtener un intercambio óptimo con la resina de intercambio iónico.

5 La solución acuosa comprende, de manera convencional, cantidades predeterminadas de los uno o más primeros elementos químicos metálicos en función de la composición de sustrato objetivo, siendo estas cantidades predeterminadas tales como se han definido anteriormente.

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

10 De acuerdo con una primera variante, puede consistir en mezclar bajo agitación la resina en la solución acuosa que contiene el uno o más primeros elementos químicos y el uno o más segundos elementos químicos.

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

15 De acuerdo con esta variante, la resina, cuando se trata, por ejemplo, de una resina que comprende grupos carboxílicos, intercambia gradualmente sus protones por los cationes de los uno o más primeros y segundos elementos químicos. El pH del eluato disminuye bruscamente cuando se inicia el intercambio con la resina en forma protónica (es decir, que comprende grupos carboxílicos -COOH). Luego se eleva gradualmente hasta alcanzar el valor del pH de la carga de entrada, lo que significa que el intercambio se ha completado y que la resina se encuentra saturada con dichos uno o más primeros y segundos elementos químicos. Por lo tanto, es posible detener el paso de la solución sobre la resina. En otras palabras, se procede al paso de la solución de carga sobre la resina hasta la obtención de un eluato que presenta una concentración idéntica a la de la solución de partida.

25 Cualquiera que sea la variante prevista, la etapa de puesta en contacto puede ir acompañada de una etapa de recirculación de la solución acuosa, es decir, que cada volumen de la solución está destinado a volver a pasar una o varias veces sobre la resina de intercambio iónico.

30 Cualquiera que sea la variante prevista, la etapa de puesta en contacto puede realizarse a una temperatura y/o una presión predeterminadas, siempre que esta temperatura y/o presión predeterminadas permitan un intercambio iónico óptimo.

35 Después de la etapa de puesta en contacto, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de lavado de la resina con agua desmineralizada, en particular con vistas a expulsar la carga restante de los intersticios del lecho de resina.

40 Por último, después de la etapa de puesta en contacto y la eventual etapa de lavado, el procedimiento puede comprender una etapa de secado de la resina, por ejemplo, a una temperatura de alrededor de 100 °C, por ejemplo, a 105 °C, a fin de provocar la evaporación del agua presente en los poros de la resina, pudiendo realizarse esta etapa de secado en un horno.

45 De acuerdo con la invención, la resina así complejada al final de la etapa a) es sometida entonces a una etapa de tratamiento térmico de dicha resina bajo una atmósfera oxidante para formar una mezcla que comprende dicho primer óxido cerámico y dicho segundo óxido cerámico.

50 Esta etapa de tratamiento térmico consiste, de manera convencional, en una calcinación destinada a eliminar el esqueleto orgánico de la resina, pudiendo tener lugar esta calcinación a una temperatura de hasta 1400 °C y realizarse en condiciones oxidantes (por ejemplo, bajo aire) a fin de formar los óxidos mencionados anteriormente. No se excluye que esta etapa pueda tener lugar en varias operaciones, tal como una operación que permita la eliminación del esqueleto de la resina seguida de una operación de formación de óxidos.

55 Esta etapa de tratamiento térmico puede realizarse en un horno tubular. Al final de esta etapa, el resultado es una mezcla del óxido o de los óxidos de los uno o más primeros y segundos elementos químicos, presentando esta mezcla la forma de la resina usada (por ejemplo, microesferas, si la resina usada inicialmente se presenta en forma de microesferas).

Después de la etapa b), se implementa una etapa de eliminación selectiva de dicho segundo óxido cerámico, mediante la que permanece el sustrato que comprende el primer óxido cerámico.

60 Además del hecho de que la eliminación selectiva permite crear una porosidad abierta adicional, también permite aumentar la superficie activa del sustrato.

65 Esta etapa de eliminación selectiva puede consistir en la disolución del segundo óxido cerámico mediante el uso de un agente químico capaz de disolver dicho segundo óxido cerámico sin disolver dicho primer óxido cerámico.

A modo de ejemplo, cuando la mezcla de óxido comprende cerina CeO_2 como primer óxido cerámico y óxido de

cobre CuO u óxido de níquel NiO como segundo óxido cerámico, la etapa de eliminación selectiva puede consistir en someter el sustrato a ácido nítrico, que es capaz de disolver el óxido de cobre CuO o el óxido de níquel NiO sin disolver la cerina CeO₂.

- 5 Además de la etapa de eliminación selectiva, la porosidad final del sustrato se puede controlar ajustando la temperatura de calcinación de la resina cargada y/o la temperatura del tratamiento de reducción, pero también en función de las condiciones de secado de la resina (CO₂ supercrítico, liofilización, etc.), o incluso la eficiencia de fijación, es decir, la tasa de carga con respecto al número de sitios disponibles.
- 10 El sustrato obtenido al final del procedimiento de la invención se puede usar como está o se puede usar después de la funcionalización de la superficie, por ejemplo, por injerto químico o incluso por impregnación.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la descripción adicional que sigue, que se refiere a un ejemplo de preparación de un sustrato de cerina CeO₂.

- 15 Obviamente, el siguiente ejemplo se proporciona solo a modo de ilustración del objeto de la invención y no constituye en modo alguno una limitación de ese objeto.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La figura 1 muestra un gráfico de tipo difractograma de rayos X en polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto intermedio CeO₂-CuO obtenido en el ejemplo 1.
La figura 2 muestra un gráfico de tipo difractograma de rayos X en polvo que representa la intensidad I en función del ángulo 2θ (en °) para el producto final CeO₂ obtenido en el ejemplo 1.

Exposición detallada de realizaciones particulares

EJEMPLO 1

- 30 En este ejemplo, se procede a la preparación de un sustrato de cerina CeO₂.

Para hacer esto, una resina de tipo poliacrílico que se presenta en forma de microesferas y convertida en forma de amonio se introduce en una columna y se carga por recirculación de una solución acuosa que contiene, a la vez, iones Ce³⁺ y Cu²⁺ en las siguientes proporciones atómicas (20/80). Esta solución de carga se obtiene por disolución en medio acuoso de nitrato de cerio y de nitrato de cobre en las proporciones estequiométricas mencionadas anteriormente. Después de la carga, la resina se enjuaga para eliminar toda traza de cationes no fijados y luego se seca durante 12 horas en un horno a 100 °C. La resina así cargada se calcina bajo aire a 800 °C durante 1 hora, implementando el siguiente ciclo térmico:

- 40 - una etapa de calentamiento de 298 K hasta 623 K a razón de una velocidad de 1K.min⁻¹;
- una etapa de calentamiento de 623 K a 1073 K a razón de una velocidad de 1,5 K.min⁻¹;
- una etapa de mantenimiento de la temperatura a 1073 K durante 1 hora;
- una etapa de enfriamiento de 1073 K a 298 K a razón de una velocidad de 5 K.min⁻¹.

- 45 Al final de este tratamiento, se sintetizaron las microesferas que presentaban una superficie específica de 4 m².g⁻¹. Una parte de estas microesferas fue triturada y analizada por difracción de rayos X en polvo. El diagrama obtenido demuestra la presencia de una mezcla bifásica de CeO₂ y de CuO sin formación de solución sólida entre el Ce y el Cu, como se aprecia en la Figura 1.

- 50 El resto de las perlas se introdujo luego en un medio acuoso nítrico (HNO₃, 4M) a temperatura ambiente para disolver la fase de CuO sin disolver la cerina formada muy estable en este medio. El objeto de esta etapa de disolución es aumentar la superficie activa de la cerina residual.

- Entonces se obtienen microesferas porosas de cerina sin trazas de cobre, como se muestra en la Figura 2, que 55 presentan una superficie específica de 17 m²/g.

- Al final del experimento, las microesferas de cerina sintetizadas conservaron la esfericidad de la matriz de resina de partida. No se observó deformación de las microesferas. La elevada superficie específica obtenida después de la disolución del óxido de cobre permite beneficiarse de una cerina que presenta una forma esférica y una elevada 60 reactividad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un sustrato que comprende un primer óxido cerámico, que comprende sucesivamente:
- 5
- a) una etapa de puesta en contacto con una resina de intercambio iónico de una solución acuosa que comprende uno o más elementos químicos, llamado(s) primer(os) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución del primer óxido cerámico, y uno o más elementos químicos, llamado(s) segundo(s) elemento(s) químico(s), destinados a formar parte de la constitución de un segundo óxido cerámico, estando dichos uno o
- 10
- más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos en forma iónica, mediante la cual dichos uno o más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos permanecen fijados a la resina por intercambio iónico;
- b) una etapa de tratamiento térmico de dicha resina bajo una atmósfera oxidante para formar una mezcla que comprende dicho primer óxido cerámico y dicho segundo óxido cerámico;
- 15
- c) una etapa de eliminación selectiva de dicho segundo óxido cerámico, mediante la cual se mantiene el sustrato que comprende un primer óxido cerámico.
2. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos uno o más elementos químicos susceptibles de formar parte de la composición del primer óxido cerámico y del segundo óxido cerámico se seleccionan de entre elementos pertenecientes a la categoría de elementos de transición, elementos lantánidos, elementos actínidos o elementos seleccionados de entre Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi e Y.
- 20
3. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dichos uno o más primeros elementos químicos se seleccionan de entre elementos lantánidos.
- 25
4. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que dichos uno o más segundos elementos químicos se seleccionan de entre elementos metálicos.
5. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el primer elemento químico es cerio y el segundo elemento químico es cobre o níquel.
- 30
6. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que comprende, antes de la implementación de la etapa a), una etapa de preparación de la solución acuosa, que comprende dichos uno o más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos, en forma iónica.
- 35
7. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la etapa de preparación de la solución acuosa consiste en disolver al menos una sal de los uno o más primeros elementos químicos y al menos una sal de los uno o más segundos elementos químicos en una solución acuosa.
- 40
8. Procedimiento de preparación de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la etapa de puesta en contacto a) consiste en impregnar la resina con la solución acuosa que contiene dichos uno o más primeros elementos químicos y dichos uno o más segundos elementos químicos.

