(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 759 124**

(51) Int. Cl.:

C01G 25/02	(2006.01)	***C09D 11/033***	(2014.01)
C01G 27/02	(2006.01)	***C09D 11/38***	(2014.01)
C01G 35/00	(2006.01)	***H01L 39/24***	(2006.01)
C09C 1/00	(2006.01)		
C09C 3/08	(2006.01)		
C09D 5/24	(2006.01)		
H01L 39/00	(2006.01)		
C01G 1/02	(2006.01)		
C01G 23/047	(2006.01)		
C09C 1/36	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016** **PCT/EP2016/053862**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016** **WO16139101**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016** **E 16707058 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3265429**

(54) Título: **Nanopartículas para uso como centros de anclaje en superconductores**

(30) Prioridad:

02.03.2015 EP 15157156

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2020

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
GHENT UNIVERSITY (50.0%)

(72) Inventor/es:

HEMGESBERG, MAXIMILIAN;
SCHWALL, DENIS;
STAUDT, THORSTEN;
DRIESSCHE, ISABEL VAN;
DE KEUKELEERE, KATRIEN;
DE ROO, JONATHAN;
GRUENDLING, TILL;
MAIER, MATTHIAS;
BAECKER, MICHAEL;
BENNEWITZ, JAN y
FEENSTRA, RON

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 759 124 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

Nanopartículas para uso como centros de anclaje en superconductores

La presente invención pertenece al campo de las nanopartículas, a su preparación y a su uso como centros de anclaje en los superconductores.

La aplicabilidad de los superconductores, en particular los superconductores de alta temperatura con temperaturas de transición de al menos 77K, a menudo depende de su densidad de corriente crítica en campos magnéticos altos. La introducción de partículas pequeñas con baja conductividad, los denominados centros de anclaje, puede aumentar la densidad de corriente crítica en campos magnéticos altos. El uso de centros de anclaje en los superconductores es conocido en la técnica anterior.

El documento WO 2013/139 843 desvela un procedimiento para fabricar centros de anclaje a partir de una emulsión W/O y su uso en superconductores de alta temperatura.

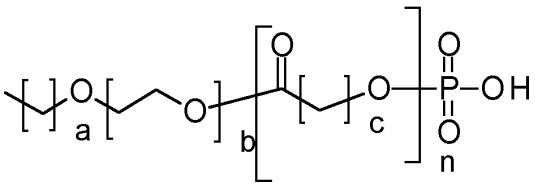
De Roo et al. describen en el Journal of the American Chemical Society (volumen 136, página 9650-9657) un procedimiento para fabricar centros de anclaje en un procedimiento solvotérmico asistido por microondas.

El documento WO 2008/058 849 A1 desvela nanopartículas de ZrO_2 estabilizadas con fosfato de metacrilato de etileno. Sin embargo, no se desvelan tintas para superconductores.

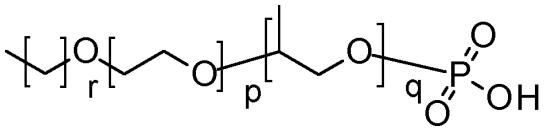
El documento US 2012/0 071 680 A1 desvela partículas de nanocristales de circonio con superficie modificada, en las que se usan ácidos fosfónicos orgánicos como modificadores. Sin embargo, no se proporcionan sus estructuras particulares ni se desvelan tintas para superconductores.

Aún sigue siendo un desafío evitar la agregación de dichas nanopartículas, particularmente cuando el superconductor se fabrica por deposición de solución química. Tal agregación lleva a una disminución de la eficiencia de los centros de anclaje e incluso puede afectar negativamente las características del superconductor, tal como la densidad de corriente crítica. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar nanopartículas que sean estables frente a la agregación en tintas para la preparación de superconductores, así como en el superconductor así formado. Se desea obtener nanopartículas que aumenten la densidad de corriente crítica en los campos magnéticos altos de un superconductor.

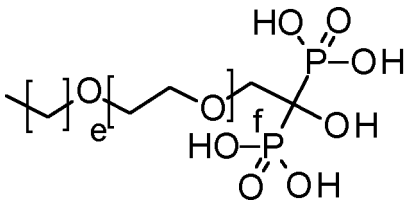
Estos objetos se lograron mediante nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm y en las que un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) está en la superficie de las nanopartículas



(I)



(II)



(III)

en las que a es 0 a 5,

b y c son independientemente entre sí 1 a 14,

n es 1 a 5,

r es 0 a 5,

p y q son independientemente entre sí 1 a 14, y

e y f son independientemente entre sí 0 a 12.

La presente invención además se refiere a un procedimiento para producir las nanopartículas de acuerdo con la presente invención que comprende

(i) precipitar las nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta de una suspensión que comprende un disolvente no polar, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm, y

(ii) añadir un alcohol y un compuesto orgánico de fórmula general (I), (II) o (III) a las nanopartículas precipitadas.

La presente invención también se refiere a una tinta para la preparación de un superconductor de alta temperatura que comprende

(a) un compuesto que contiene itrio o tierras raras,

(b) un compuesto que contiene bario,

(c) un compuesto que contiene cobre,

(d) un alcohol, y

(e) las nanopartículas comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm y en las que un compuesto orgánico de fórmula general (I), (II) o (III) o un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico está sobre la superficie de las nanopartículas,

en la que a es 0 a 5,

b y c son independientemente entre sí 1 a 14,

n es 1 a 5,

f es 0 a 5,

p y q son independientemente entre sí 1 a 14, y

e y f son independientemente entre sí 0 a 12.

La presente invención además se refiere al uso de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención como centros de anclaje en superconductores.

Las realizaciones preferidas de la presente invención se pueden hallar en la descripción y las reivindicaciones. Las combinaciones de diferentes realizaciones se hallan dentro del ámbito de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención las nanopartículas comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, preferentemente Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, o Ta, en particular Zr, Hf, o Ta. Los ejemplos preferidos para tales óxidos son SrO, $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, BaO, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, Y_2O_3, La_2O_3, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5. Preferentemente, las nanopartículas comprenden ZrO_2, HfO_2 o Ta_2O_5. Las nanopartículas pueden comprender otras sustancias, por ejemplo, óxidos de otros metales. Preferentemente, las nanopartículas contienen al menos 90% en peso del óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, o sus combinaciones en particular al menos 95% en peso, tal como 98% en peso.

Las nanopartículas de acuerdo con la presente invención tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm, preferentemente 2 a 20 nm, en particular 4 a 10 nm. El diámetro promedio en peso se mide preferentemente por dispersión de luz dinámica de acuerdo con la norma ISO 22412 (2008), preferentemente mediante el uso de la teoría de Mie. Las nanopartículas tienen una baja dispersión de la distribución del tamaño de partículas D_{90}/D_{50} medida por dispersión de luz dinámica, preferentemente con un valor D_{90}/D_{50} de 1,2 o menor, más preferentemente 1,15 o menor, en particular 1,1 o menor.

Las nanopartículas son preferentemente cristalinas. Cristalino en el contexto de la presente invención significa que el grado de cristalinidad de las nanopartículas es preferentemente de al menos 50%, más 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 nanopartículas observadas visualmente en HR-TEM y el radio de las nanopartículas determinado mediante la evaluación de la anchura a media altura (FWHM) del pico dominante del patrón de difracción de rayos X (XRD) usando la ecuación de Debye-Scherrer. Una relación de 1 determina un grado de cristalinidad del 100%.

De acuerdo con la presente invención, las nanopartículas tienen un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) en su superficie. Sin limitarse a una teoría, se considera que un ácido carboxílico, un poliéter, o un ácido fosfórico se unen a la superficie de las nanopartículas y que el ácido carboxílico o ácido fosfórico restante crean una carga superficial que estabiliza las nanopartículas frente a la agregación.

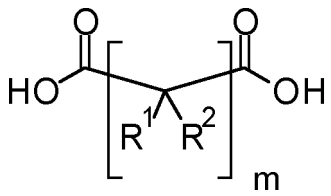
En el compuesto de la fórmula general (I) a es preferentemente 0. Preferentemente, b es 2 a 10, más preferentemente 3 a 8. Preferentemente, c es 2 a 10, más preferentemente 3 a 6. Preferentemente, n es 2 a 4. En un ejemplo preferido, a es 0, b es 6, c es 5, n es 3.

En el compuesto de la fórmula general (II) p y q son preferentemente 2 a 12. La relación de p y q es preferentemente de 20 : 80 a 80 : 20, en particular de 40 : 60 a 60 : 40.

En el compuesto de la fórmula general (III) e es preferentemente 0. Preferentemente, f es 2 a 6.

Como es de conocimiento general del experto, los índices a, b, c, e, f, n, p, q y r representan valores promedio, lo que significa que los compuestos de la fórmula general (I), (II) y (III) poseen un cierto grado de polidispersidad como resultado de los procedimientos de producción típicos.

Preferentemente, el compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico es un compuesto de la fórmula general (IV)



(IV)

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

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

Preferentemente, el compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) o el compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico está al menos parcialmente desprotonado. El grado de neutralización es preferentemente de 2 a 98% en moles, más preferentemente de 50 a 75% en moles, en particular de 75 a 90% en moles, en el que el % en moles se refiere a los moles totales de grupos de ácido fosfórico o ácido carboxílico. El contraión de los grupos desprotonados es preferentemente un ion amonio. Estos incluyen el ion amonio, iones de amonio primario, iones de amonio secundario, iones de amonio terciario o iones de amonio cuaternario, se prefieren los iones de amonio terciario. Los iones de amonio preferentemente portan grupos n-alquilo, n-alquilol o poli(alquilenoxi). Un ejemplo preferido es N, N-dibutilamoniometanol. Alternativamente, el ion amonio puede ser parte de un polímero tal como poli(etilenimina). Un ejemplo son los grupos de éster que contienen poli(etilenimina) tal como los ésteres de 2-etilhexilo que a menudo se obtienen por reacción de la poli(etilenimina) con los ésteres de ácido acrílico respectivos.

Preferentemente, las nanopartículas tienen óxido de trialquilfósforo o un ácido graso además del compuesto orgánico que contiene al menos un grupo de ácido fosfórico y al menos un grupo de éster o al menos dos grupos de ácido carboxílico en su superficie. Los ejemplos de ácidos grasos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico, ácido erúcico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido láurico. Se prefiere el ácido oleico o el ácido láurico.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir las nanopartículas de acuerdo con la presente invención. Este procedimiento incluye precipitar nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb o Ta de una suspensión que comprende un disolvente no polar. La precipitación se puede realizar mediante la adición de un disolvente altamente polar que es miscible con el disolvente no polar. Los ejemplos son cetonas tal como acetona, metiletilcetona o ciclopentanona; alcoholes tal como metanol o etanol; o nitrilos tal como

acetonitrilo.

Después de la precipitación, las nanopartículas se separan del disolvente, por ejemplo, por sedimentación, centrifugación o filtración. Se prefiere la centrifugación. Después de la eliminación de los disolventes, preferentemente las partículas se lavan con el disolvente con el que se efectúa la precipitación, por ejemplo, de una a cinco veces, y se elimina el disolvente.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención además comprende añadir un alcohol y un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) a las nanopartículas precipitadas. Es posible mezclar primero el alcohol con el compuesto orgánico y añadir esta mezcla a las partículas precipitadas o añadir el alcohol a las partículas precipitadas y añadir el compuesto orgánico a esta mezcla.

Los alcoholes incluyen alcoholes lineales tal como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol; alcoholes ramificados tal como iso-propanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-etilhexanol; o dialcoholes tal como etilenglicol o propilenglicol. Se prefieren los alcoholes lineales, en particular metanol. El procedimiento puede contener un alcohol o una mezcla de alcoholes diferentes. Un ejemplo preferido para una mezcla de alcoholes es metanol que contiene pequeñas cantidades de una mezcla de alcoholes C_2-C_{12}.

Típicamente, la relación en peso del compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) o el compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico y las nanopartículas está entre 1 : 5 y 10 : 1, preferentemente 1 : 1 y 1 : 6, tal como 1 : 2 y 1 : 4. La concentración de las nanopartículas en el alcohol es normalmente de 0,01 a 0,5 mol/l, preferentemente de 0,05 a 0,3 mol/l, en la que el mol corresponde a la cantidad molar de iones metálicos en las nanopartículas.

La mezcla de las nanopartículas con el alcohol y el compuesto orgánico se puede efectuar, por ejemplo, mediante movimientos de revolvimiento, agitación, o por ultrasonido.

Preferentemente, la suspensión que comprende un disolvente no polar y nanopartículas se produce mediante una reacción de condensación, esterificación o eliminación que comprende un precursor soluble en presencia de un tensioactivo. Los precursores solubles incluyen halogenatos metálicos, tal como cloruros, bromuros, yoduros; o alcoxilatos tal como metoxilato, etoxilato, iso-propanolato, butanolato o hexanolato. Los disolventes no polares preferentemente tienen un momento dipolar de1,65 D (Debye) o menor, más preferentemente 1,6 D o menor, en particular 1,5 D o menor. Los disolventes no polares incluyen hidrocarburos tal como hexano, ciclohexano, isodecano, dodecano; hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, mesitileno; o solventes halogenados tal como cloroformo. Los tensioactivos adecuados incluyen ácidos grasos, tal como ácido oleico, y óxidos de fósforo, tal como óxido de trioctil fósforo.

Alternativamente, las nanopartículas de acuerdo con la presente invención se pueden fabricar mediante un procedimiento que comprende

(i) añadir un alcohol y un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) a una suspensión que comprende un disolvente no polar y nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm, y

(ii) eliminar el disolvente no polar por evaporación, en el que el alcohol tiene un punto de ebullición más alto que el disolvente no polar.

Las mismas definiciones y realizaciones preferidas que se describen anteriormente se aplican cuando corresponde.

Las nanopartículas de acuerdo con la presente invención son particularmente estables frente a la agregación en las tintas para la preparación de superconductores de alta temperatura. Por lo tanto, la presente invención se refiere además a una tinta para la preparación de un superconductor de alta temperatura que comprende

(a) un compuesto que contiene itrio o tierras raras,

(b) un compuesto que contiene metal de tierras raras,

(c) un compuesto que contiene metal de transición,

(d) un alcohol, y

(e) las nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm y en las que un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) o un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico está en la superficie de las nanopartículas,

en la que a es 0 a 5,

b y c son independientemente entre sí 1 a 14,

n es 1 a 5,

f es 0 a 5,

p y q son independientemente entre sí 1 a 14, y

e y f son independientemente entre sí 0 a 12.

El compuesto que contiene itrio o metal de tierras raras, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo y el compuesto que contiene metal 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, tal 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 metal alcalinotérreo y el compuesto que contiene metal de transición contiene flúor. Preferentemente, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo contiene flúor, por ejemplo, como trifluoroacetato.

Preferentemente, el itrio o 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 tierras raras en la tinta está entre 3 : 0,7 y 3 : 2, más preferentemente 3 : 1,2 y 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 y 3 : 2, más preferentemente 3 : 1,7 y 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 metal alcalinotérreo y el compuesto que contiene metal de transición en una relación molar considerada óptima para el crecimiento y/o las propiedades del superconductor, considerando la composición molar de los metales respectivos en el superconductor que se ha de producir. Por lo tanto, su concentración depende del superconductor que se ha de producir. Generalmente, su concentración en la solución es independientemente entre sí de 0,01 a 10 mol/l, preferentemente de 0,1 a 1 mol/l.

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

Preferentemente, la tinta además contiene estabilizantes, agentes humectantes y/u otros aditivos. La cantidad de estos componentes puede oscilar 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 tal como TEA (trietanolamina), DEA (dietanolamina); tensioactivos; ácidos policarboxílicos tal como PMAA (ácido polimetacrílico) y PAA (ácido poliacrílico), PVP (polivinilpirrolidona), etilcelulosa.

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

Para fabricar un superconductor con la tinta de acuerdo con la presente invención, la tinta se deposita normalmente sobre un sustrato. La deposición de la tinta se puede llevar a cabo de varias maneras. La tinta se puede aplicar, por ejemplo, mediante revestimiento por inmersión (inmersión del sustrato en la tinta), revestimiento giratorio (aplicación de la tinta a un sustrato giratorio), revestimiento por pulverización (pulverización o atomización de la tinta sobre el sustrato), revestimiento capilar (aplicación de la tinta a través de un capilar), revestimiento por matriz ranurada (aplicación de la tinta a través de una ranura estrecha), e impresión por inyección de tinta. Se prefieren el revestimiento por matriz ranurada y la impresión por inyección 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 disolvente, tal como 10 a 100 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente, preferentemente 20 a 50 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente.

El sustrato puede ser cualquier material capaz de soportar tampón y/o capas superconductoras. Por ejemplo, se desvelan 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, en el que el metal y/o la aleación pueden ser níquel, plata, cobre, cinc, aluminio, hierro, cromo, vanadio, paladio, molibdeno, tungsteno y/o sus aleaciones. Preferentemente, el

sustrato es a base de níquel. Más preferentemente, el sustrato es a base de níquel y contiene 1 a 10 %, en particular de 3 a 9 % de tungsteno. También se pueden usar como sustrato cintas de metal laminadas, cintas revestidas con un segundo metal tal como revestimiento galvánico o cualquier otra cinta de múltiples materiales con una superficie adecuada.

El sustrato está preferentemente texturizado, es decir, tiene una superficie texturizada. Los sustratos tienen un espesor típicamente de 20 a 200 µm, preferentemente de 40 a 100 µm. La longitud es típicamente mayor que 1 m, la anchura está típicamente entre 1 cm y 1 m.

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

Preferentemente, la superficie del sustrato tiene una rugosidad con rms de acuerdo con la norma 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 la rugosidad especificada.

Preferentemente, entre el sustrato y la película hay una o más capas de tampón. La capa de tampón puede contener cualquier material capaz de soportar la capa superconductora. Los ejemplos de materiales de la capa de tampón incluyen metales y óxidos metálicos, tal como plata, níquel, TbO_x, GaO_x, CeO_2, circonio estabilizado con itrio (YSZ), Y_2O_3, $LaAlO_3$, $SrTiO_3$, Gd_2O_3, $LaNiO_3$, $LaCuO_3$, $SrRuO_3$, $NdGaO_3$, $NdAlO_3$ y/o algunos nitruros conocidos por los expertos en la técnica. Los materiales preferidos de la capa de tampón son óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ); diversos circonatos, tal como circonato de gadolinio, circonato de lantano; titanatos, tal como titanato de estroncio; y óxidos simples, tal como óxido de cerio u óxido de magnesio. Más preferentemente, la capa de 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 de tampón contiene circonato de lantano y/u óxido de cerio.

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

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

A menudo, el cable superconductor se corta en bandas menores y se estabiliza mediante el revestimiento con un metal conductor tal como cobre, por ejemplo, mediante electrodeposición.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una medición de SAXS de las partículas de ZrO_2 estabilizadas en una tinta YBCO.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de nanopartículas

Ejemplo 1.1 Nanopartículas de ZrO_2

Se añadieron 20 mmol (7,8 g) de complejo de isopropóxido de circonio (IV) y propanol ($Zr[OCH(CH_3)_2]_4$-$CH_3)_2CHOH$) y 25 mmol (5,83 g) de cloruro de circonio (IV) a 100 g de óxido de trioctilfosfina purificado y desgasificado (TOPO, purificado por destilación al vacío) a 60 °C en una atmósfera de argón. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó lentamente hasta 340 ºC y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h con agitación vigorosa. Durante este tratamiento térmico, la solución inicial de color amarillo claro cambió a verde claro. Después, la mezcla de reacción se enfrió a 60 ºC y se añadieron 500 ml de acetona para precipitar nanopartículas de circonio. El precipitado se recuperó

por centrifugación y se lavó varias veces con acetona y se redispersó en 110 ml de tolueno. El tamaño de partículas de las nanopartículas medido por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue de 2 a 3 nm. En la Figura 1 se representa una XRD con asignación de pico a los planos de cristal.

Ejemplo 1.2: Nanopartículas de HfO_2

Bajo agitación vigorosa, se añadieron 0,5 ml de éter dibencílico a 0,4 mmol de cloruro de hafnio-IV en un vial de microondas de 10 ml. Después, se añadieron rápidamente 4 ml de alcohol bencílico, produciendo una solución clara e incolora después de 5 minutos de agitación. La solución se sometió a calentamiento por microondas con los siguientes ajustes de temperatura: 5 minutos a 60 °C y 3 horas a 210 °C. Después de la síntesis, la mezcla separada en fases se transfirió a un tubo de centrifugación de plástico y se añadieron 3 ml de éter dietílico. Después de una centrifugación suave (2000 rpm, 2 min) se observaron dos fases claras y transparentes. Se eliminó la fase orgánica (superior) y se añadió etanol a la fase acuosa (inferior) produciendo 2 ml de una suspensión clara. Las partículas se precipitaron y se lavaron una vez con éter dietílico. Finalmente, las partículas se redispersaron en cloroformo y típicamente se añadieron 0,2 mmol de ácido oleico a la suspensión lechosa. Bajo agitación, se añadió oleilamina hasta que se obtuvo una suspensión incolora y transparente que normalmente es de aproximadamente 0,15 mmol (es decir, 50 µl). El tamaño de partículas de las nanopartículas medido por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue de 4 a 5 nm.

Ejemplo 2

A 1 ml de la dispersión de ZrO_2 del ejemplo 1.1 se añadieron 7-8 ml de acetona en un vial de centrífuga. La dispersión de ZrO_2 tenía una concentración de aproximadamente 0,18 mol/l con respecto al circonio. El precipitado se centrifugó durante 15 minutos a 4000 rpm en una centrífuga de laboratorio. La solución sobrenadante se descartó. El precipitado se redispersó en 1 ml de tolueno, se precipitó mediante la adición de 7-8 ml de acetona y se centrifugó. Después de descartar la solución de sobrenadante, se añadieron 100 µl de una solución de metanol que contenía el compuesto Ia a una concentración de 350 g/l. El compuesto Ia es un compuesto de la fórmula general (I) en la que a = 0, b = 6, c = 5, n = 2-3. La mezcla se agitó en un dispositivo de agitación de laboratorio durante 2 minutos, después de lo cual se formó una suspensión clara. Después se añadieron 900 µl de una solución de metanol que contenía propionato de itrio (0,24 mol/l), trifluoroacetato de bario (0,32 mol/l) y propionato de cobre (0,54 mol/l) (solución YBCO). La concentración de la solución de YBCO se presenta como la concentración de la suma de itrio, bario y cobre en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se añadieron aproximadamente 15 mg del compuesto orgánico dado en la tabla 1 a 100 µl de una dispersión de nanopartículas en tolueno en la concentración dada en la tabla 1. La mezcla se agitó en un dispositivo de agitación de laboratorio durante 2 minutos para formar una suspensión clara. Después se eliminó el tolueno por calentamiento a 110-120 °C mientras se añadía decanol para reemplazar el tolueno. La solución de decanol obtenida se añadió a una solución de YBCO como en el ejemplo 2.

Ejemplo 4

Se sigue el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 2 con la diferencia de que en lugar del compuesto Ia, se usa el compuesto IIa. El compuesto IIa es un compuesto de la fórmula general (II) en la que f = 3, p = 10, q = 8.

Ejemplo 5

Se sigue el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 2 con la diferencia de que en lugar del compuesto Ia, se usa el compuesto IIIa. El Compuesto IIIa es un compuesto de fórmula general (III) en el que e = 0 y f = 5-6.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Se añadieron 100 µl de una dispersión de nanopartículas en tolueno a 900 µl de una solución de YBCO descrita en el ejemplo 2.

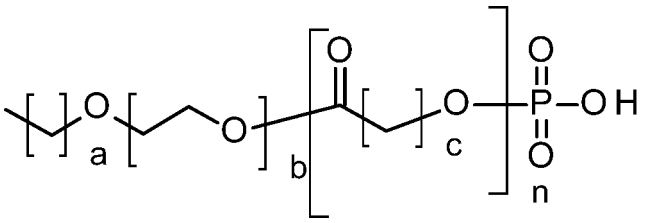
Tabla 1: Resultados de los ejemplos.

Ejemplo	Compuesto orgánico		Nanopartícula		Solución YBCO	Dispersión obtenida
	Tipo	Cantidad en mg	Óxido	c en mol/l	c en mol/l	
2.1	Ia	35	ZrO_2	0,18	1,10	clara
2.2	Ia	15	ZrO_2	0,18	1,10	clara
2.3	Ia	35	ZrO_2	0,18	1,10	clara
3.1	Ia	35	ZrO_2	0,18	1,10	clara
3.2	Ia	35	ZrO_2	0,18	1,10	clara
3.3	Ia	35	HfO_2	0,08	1,10	clara
4.1	IIa	21	ZrO_2	0,18	1,10	clara
4.2	IIa	21	HfO_2	0,08	1,10	clara
5.1	IIIa	24	ZrO_2	0,08	1,10	clara
5.2	IIIa	24	HfO_2	0,08	1,10	clara
6.1	Ácido oleico		ZrO_2	0,18	1,10	precipitado
6.2	TOPO		HfO_2	0,08	1,10	precipitado

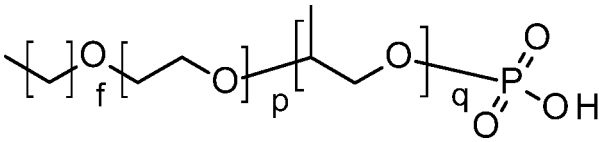
La solución de YBCO que contenía las partículas estabilizadas de acuerdo con el ejemplo 1.1 se sometió a dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS). El resultado se analizó por medio de la teoría de Guinier. Se midió un tamaño de partículas de 2,1 nm, que indica que las nanopartículas no están agregadas.

REIVINDICACIONES

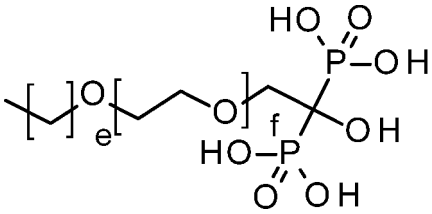
1. Nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm y en las que un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) está sobre la superficie de las nanopartículas,



(I)



(II)



(III)

en las que a es 0 a 5,

b y c son independientemente entre sí 1 a 14,

n es 1 a 5,

f es 0 a 5,

p y q son independientemente entre sí 1 a 14, y

e y f son independientemente entre sí 0 a 12.

2. Las nanopartículas de acuerdo con la reivindicación 1, en las que las nanopartículas comprenden ZrO_2, HfO_2 o Ta_2O_5.

3. Las nanopartículas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en las que el óxido de trialquil fósforo o un ácido graso está adicionalmente sobre la superficie de las nanopartículas.

4. Las nanopartículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que las nanopartículas son cristalinas.

5. La nanopartícula de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las nanopartículas tienen una dispersión de la distribución del tamaño de partículas D_{90}/D_{50} medida por la dispersión de luz dinámica de 1,2 o menor.

6. Un procedimiento para producir las nanopartículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende

(i) precipitar las nanopartículas que comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta de una suspensión que comprende un disolvente no polar, enel que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm, y

(ii) añadir un alcohol y un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) a las nanopartículas precipitadas.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la suspensión que comprende un disolvente no polar y nanopartículas se produce mediante una reacción de condensación o esterificación que comprende un precursor soluble en presencia de un tensioactivo.

8. Una tinta para la preparación de un superconductor de alta temperatura que comprende

(a) un compuesto que contiene itrio o tierras raras,

(b) un compuesto que contiene un metal alcalinotérreo,

(c) un compuesto que contiene un metal de transición,

(d) un alcohol, y

(e) las nanopartículas comprenden un óxido de Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, o Ta, en las que las nanopartículas tienen un diámetro promedio en peso de 1 a 30 nm y en las que un compuesto orgánico de la fórmula general (I), (II) o (III) o un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos de ácido carboxílico está sobre la superficie de las nanopartículas,

en la que a es 0 a 5,

b y c son independientemente entre sí 1 a 14,

n es 1 a 5,

f es 0 a 5,

p y q son independientemente entre sí 1 a 14, y

e y f son independientemente entre sí 0 a 12.

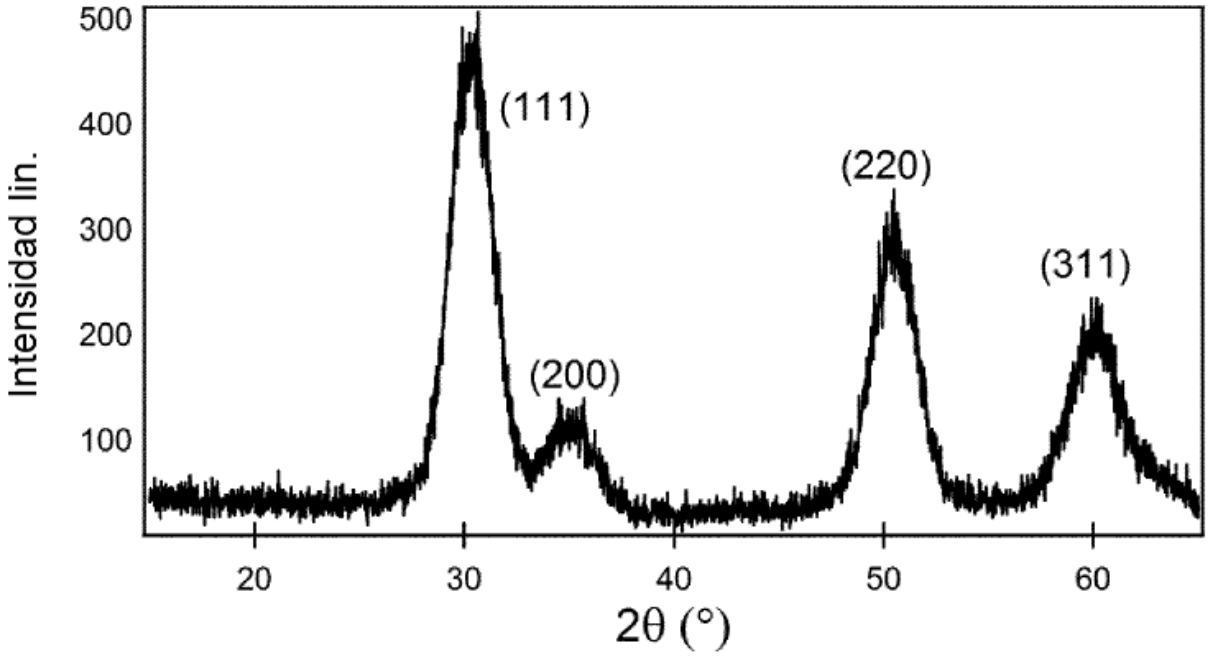
9. La tinta de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el alcohol es una mezcla de metanol y alcoholes C_2 a C_{12}.

10. La tinta de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en la que al menos uno del compuesto que contiene el metal de tierras raras o itrio, el compuesto que contiene el metal alcalinotérreo y el compuesto que contiene el metal de transición contiene flúor.

11. La tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que la tinta contiene las nanopartículas en una concentración en la que la relación molar del metal en las nanopartículas al compuesto que contiene itrio o tierras raras es de 1 a 30 %.

12. Uso de las nanopartículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como centros de anclaje en superconductores.

Figura 1


500
400
300
200
100
Intensidad lin.
(111)
(200)
(220)
(311)
20
30
40
50
60
2θ (°)