



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 190 300**

② Número de solicitud: 200000243

⑤ Int. Cl.7: **C04B 35/48**  
C04B 35/486  
C04B 35/624

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **04.02.2000**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

Fecha de la concesión: **18.10.2004**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.2004**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2004**

⑦ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad de Sevilla**

⑦ Inventor/es: **Colón Ibáñez, Gerardo;  
Navío Santos, José Antonio;  
Macías Azaña, Manuel;  
Hidalgo, María del Carmen y  
Sánchez Soto, Pedro José**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable.

El procedimiento está basado en la formación inicial de un sol por hidrólisis a partir de una disolución de cloruro de circonio y amoníaco en medio acuoso, que posteriormente evoluciona a un gel por policondensación en el transcurso del tiempo. Se utiliza peróxido de hidrógeno como aditivo modificante de la estructura de dicho gel con un efecto beneficioso en el producto final al aumentar su relación molar y con un tiempo de envejecimiento de 30 minutos. Con el procedimiento de la invención pueden llegar a obtenerse superficies específicas de los polvos superiores a 100 m<sup>2</sup>/g y tamaños medios de partícula <10-100 nm.

Los polvos nanométricos de circonio obtenidos presentan gran interés en la preparación de catalizadores, soporte de catalizadores, electrolitos sólidos y como materia prima cerámica.

ES 2 190 300 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable.

5 **Objeto de la invención**

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de polvos de óxido de circonio  $ZrO_2$  con un tamaño de partícula nanométrico con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable. El procedimiento es una ruta química de síntesis en varias etapas mediante la formación inicial de un sol por hidrólisis a partir de una disolución de cloruro de circonilo y amoníaco en medio acuoso, que posteriormente evoluciona a un gel por policondensación en el transcurso del tiempo. Se utiliza peróxido de hidrógeno como aditivo modificante de la estructura de dicho gel con un efecto beneficioso en el producto final al aumentar su relación molar inicial y con un tiempo de envejecimiento de 30 minutos. Los precursores reactivos precipitados en el medio y lavados se someten a un tratamiento térmico de secado y, en su caso, a otro tratamiento químico, previo o bien posterior a una calcinación, empleando una disolución acuosa de ácido sulfúrico, siendo importante la secuencia a la cual se lleven a cabo todos estos tratamientos para conseguir polvos con determinadas características texturales y estructurales. Mediante tratamiento térmico subsiguiente a  $600^\circ C$  del gel tratado químicamente se consigue la obtención de polvos de circonia puros en los que se ha modificado su superficie específica, su acidez superficial y actividad catalítica en relación al contenido en grupos sulfato, el tamaño y morfología de las partículas homogéneas y la estructura cristalina, siendo la forma tetragonal estable. Con el procedimiento de la invención pueden llegar a obtenerse superficies específicas superiores a  $100\text{ m}^2/\text{g}$  y tamaños medios de partícula  $<10\text{-}100\text{ nm}$ . Los polvos nanométricos de circonia obtenidos presentan gran interés en la preparación de catalizadores, soporte de catalizadores, electrolitos sólidos y como materia prima cerámica en la obtención de materiales avanzados debido a su pequeño y homogéneo tamaño de partícula.

**Estado de la técnica**

El óxido de circonio  $ZrO_2$  o circonia es una de las fases cristalinas más comúnmente encontrada en los productos cerámicos industriales, desde los refractarios a los catalizadores. Es un material que presenta excelentes propiedades, como son buena estabilidad térmica e inercia química, muy buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas y estabilidad en atmósferas oxidantes, así como propiedades ácidas y básicas que lo hacen ser un material singular como electrolito sólido, catalizador y soporte de catalizadores metálicos, todo lo cual implica su utilización como material avanzado en multitud de procesos de gran interés tecnológico.

La textura y microestructura de un determinado material cerámico o catalizador dependen de las características del sólido inicial de partida, tales como tamaño de partículas, forma de las mismas y su distribución, grado de aglomeración del polvo, composición química y homogeneidad. En consecuencia, la preparación por determinadas vías de síntesis de materias primas particuladas o polvos con determinadas características es de importancia significativa para el éxito en la fabricación de un determinado material y de su comportamiento en servicio como cerámica tenaz, refractario, catalizador o electrolito sólido, puesto que se someterá a tratamiento térmico para lograr su densificación por sinterización que dará lugar a una determinada microestructura.

Diferentes combinaciones de precursores y distintas condiciones experimentales han sido utilizadas para la preparación de dióxido de circonio puro, incluyendo coloides de tipo sol obtenidos a partir de sales inorgánicas, o bien partiendo de alcóxidos y compuestos metal-orgánicos en medios acuosos y no-acuosos, pero estas condiciones experimentales han de ser cuidadosamente controladas para evitar efectos adversos en los precursores de circonia y los sólidos obtenidos.

Así, dentro de los distintos métodos de preparación de sólidos finamente divididos o polvos cerámicos, los métodos por la vía sol-gel y por precipitación son de los más utilizados para la obtención de materiales multicomponentes a base de óxidos con utilidad como materias cerámicas, electrolitos sólidos y catalizadores. Desde los primeros desarrollos en la década de los sesenta, los métodos químicos por la vía sol-gel bajo distintas condiciones experimentales permiten un buen control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales del producto final [Roy R., J.Am.Ceram.Soc., Vol. 52, pp. 344, 1969; Roy R., Science, Vol. 238, pp. 1664, 1987; Ulrich D.R., Chem.Eng.News, Vol.1, pp.28, 1990; Brinker C.J. y Scherer G.W. "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, 1990; Cauqui, M.A. et al., J.Non-Cryst.Solids, Vol. 147/148, pp. 724, 1992]. El retículo tridimensional generado por la agregación de las partículas coloidales del "sol" se extiende de una manera casi infinita, formando finalmente una estructura de "gel". Sin embargo, la homogeneidad del gel depende de varios factores, como son la na-

turalidad y solubilidad de los productos iniciales, la naturaleza del disolvente, el agente hidrolizante, la temperatura y el pH, entre otros de mayor importancia [Brinker C.J. y Scherer G.W. "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, 1990; Uhlmann D.R. y Ulrich D.R., "Ultrastructure processing of advanced materials", John Wiley and Sons, New York, 1992].

5 Geles de circonia se preparan mediante hidrólisis lenta y rápida de n-propóxido de circonio en hexano [Colomban P. y Bruneton, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 147/148, pp.201, 1992], añadiendo disoluciones ácidas de HCl a pH 1,5 y básicas de hidróxido amónico o sódico a pH 10 y 12, estudiándose la composición química obtenida y las transiciones de fase en presencia o no de etóxido de germanio y mostrando la influencia sobre aquéllas de las condiciones experimentales bajo las que se lleva a cabo la hidrólisis. Wang y Ling [Wang H.C. y Lin K.L., Mater.Sci.Eng., Vol.A147, pp. 249, 1991] preparan polvos de circonia ultrafinos a partir de un precursor derivado de un alcóxido de circonio por hidrólisis del mismo en presencia de hidróxido de sodio y agua, mostrando su efecto sobre la cristalización de las fases tetragonal y monoclinica. En la patente española de número P9200682 se describe un procedimiento de obtención de partículas esféricas densas no aglomerables de ZrO<sub>2</sub> por hidrólisis de aerosoles de un alcóxido metálico de circonio precursor del óxido.

La primera etapa en el procesado químico por la vía sol-gel es la hidrólisis del precursor, lo que implica reacciones entre los iones de las sales precursoras y las moléculas de agua formando un ión solvatado rodeado de una esfera de hidratación. El efecto polarizante del ión sobre las moléculas de agua solvatadas produce una disociación de parte de estas moléculas. De este modo, la presencia de ciertos aditivos en la disolución del precursor podría afectar a la naturaleza de las especies que formarán posteriormente el gel por policondensación originándose puentes de grupos hidroxilo y oxo. La química acuosa del circonio está dominada por su tendencia como ión a formar polímeros inorgánicos basados en grupos hidroxilo puente. El comportamiento característico de estos grupos permite la producción de una gran variedad de sales de circonio y de complejos que pueden actuar como precursores de electrolitos sólidos, materias primas cerámicas y catalizadores. La naturaleza y control del tamaño de estos polímeros durante el proceso de precipitación del precursor conduce a interesantes variaciones en las propiedades finales del óxido formado. En este sentido, la modelización de su estructura ha supuesto un gran avance en el diseño de nuevos catalizadores de interés [Davis, B.H. J.Am.Ceram.Soc., C-168, 1984; Rouxel, J. y Livage J., Rev.Chem.Miner., Vol. 21, pp. 283, 1984; Rouxel, J. y Livage J., Solid State Chem., Vol. 64, pp. 242, 1986]. Destaca el uso como aditivo de peróxido de hidrógeno que es capaz de modificar las propiedades texturales del material precursor en la etapa de precipitación y durante la gelificación en medio alcalino, como ya se demostró, entre otros, en sistemas de óxidos mixtos de titanio y circonio [Navio J.A. et al., J.Mater.Sci., Vol. 27, 2463, 1992], debido a que los enlaces peroxídicos son lábiles en los geles preparados en presencia de este aditivo y ejercen un efecto importante en el proceso de formación de fases cristalinas y su modificación por tratamiento térmico.

Materiales pulverulentos a base de circonia han sido preparados a partir de un "sol" comercial (Nyacol products Incorporation, Valley Forge, Pennsylvania, EE.UU.) del 20% en peso de ZrO<sub>2</sub> y 15% en peso de ácido acético en disolución acuosa añadiendo amoníaco hasta pH 10,5 y tratando después con ácido clorhídrico o acético los precipitados obtenidos para modificar sus propiedades superficiales, lo que influye en el proceso de cristalización de las fases tetragonal y monoclinica [Ong C.L. et al., J.Mater.Sci.Lett., Vol. 15, pp.1680, 1996; Ong C.L. et al., J.Am.Ceram.Soc., Vol. 81, pp. 2624, 1998].

En la patente EP0718239 de Enirisorse Spa de Italia, se describe un proceso para la obtención de esferas y microesferas de ZrO<sub>2</sub> pura o mezclada con otros óxidos, a partir de un carbonato básico de circonio por hidrólisis con ácido nítrico en presencia de un agente espesante, tal como derivados de celulosa, dextrina, dextrano o alcohol polivinílico, y un agente surfactante no iónico, tratando el sol obtenido con amoníaco gaseoso para producir la formación de un gel, envejeciendo éste, lavándolo, secándolo y calcinándolo, obteniendo un material de utilidad como catalizador o soporte de catalizadores.

La patente JP4240166 de la Nippon Shokubai Co. Ltd. describe la preparación de una suspensión de un sol de circonia a partir de carbonato de amonio y circonio, tratando a pH 8 a 10 en presencia de un agente quelatante y calentando a 60-300 C, obteniendo un sol transparente de circonia al que se le incorporan partículas refractarias, un aglomerante y un surfactante no iónico además de un antiespumante. Se sumerge en esta suspensión una preforma de cera y se seca a continuación. Se calcina a 800-1600 C para obtener un producto cerámico poroso a partir de la preforma.

La preparación del sol de circonia transparente a partir de la hidrólisis de carbonato de amonio y circonio se describe en la patente EP0409282 de Nippon Catalytic Chem. Ind.

Un proceso para la preparación de soles ácidos de cloruro de boratocirconio se describe en la patente US4731234 de Takeda Chemical Industries Ltd, obteniéndose por reacción de un compuesto de circonio con otro de boro en presencia de iones cloruro y de un metal divalente, trivalente, tetravalente o pentavalente con una relación metal/circonio 0.01-1 en agua. Este sol se convierte en un sol básico haciéndolo reaccionar con carbonato amónico, transformándolo en un gel por deshidratación con acetona o metanol, calcinándolo a temperaturas relativamente bajas para obtener el dióxido de circonio muy puro o estabilizado en varios grados.

La patente US5275759 de Nippon Catalytic Chem. Ind. describe un procedimiento para la obtención de un sol transparente de circonia a partir de una sal de circonio por hidrólisis en presencia de urea, concentrándolo a una temperatura no mayor de 80 C. El sol obtenido es estable y puede incorporar un agente quelatante o un metal distinto del circonio. Una suspensión del sol con partículas refractarias es de utilidad para la manufactura de un artículo cerámico poroso por calcinación, empleándolo en moldes de colada, tal como el descrito previamente en la patente JP4240166.

Polvos de dióxido de circonio  $ZrO_2$  o circonia como materias primas para cerámica y electrolitos sólidos se pueden preparar mediante coprecipitación y sinterización a temperaturas relativamente bajas [Durán P. et al., *J.Mater.Sci.*, Vol.24, pp.708, 1989; Chen C.C. et al., *Ceram.Int.*, Vol.20, pp.379, 1994; Fegley B. et al., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, Vol.64, pp. 1115, 1985], pero pueden darse fenómenos de aglomeración en estos polvos que dificultan este proceso y producirse defectos estructurales adversos al someter los materiales conformados a tratamiento térmico. Esta dificultad se ha intentado soslayar preparando cristales de circonia con tamaños nanométricos [Liu H. y Xue Q., *J.Mater.Res.*, Vol. 11, pp. 917, 1996; Ong. et al., *J.Mater.Sci.Lett.*, Vol. 15, pp. 1680, 1996], añadiendo estos cristales al medio de precipitación como semilla [Ong C.L et al., *Mater.Lett.* Vol.27, pp.239, 1996] o incluso modificando la estructura superficial de los precipitados [Djuricic B. et al., *Ceram.Int.*, Vol.21, pp. 195, 1995].

La influencia de las condiciones de preparación de precursores reactivos de circonia, así como el efecto del procedimiento de calcinación sobre las propiedades catalíticas del óxido resultante, pueden ser interpretados teniendo en cuenta las posibles modificaciones estructurales inducidas en las unidades constituyentes de dichos precursores reactivos como hidróxidos y oxihidróxidos, tal como se ha propuesto en la bibliografía con modelos adecuados [Murase, Y. y Kato E., *Yogyo Kyokaiishi*, Vol. 86, pp. 226, 1978]. En definitiva, estos modelos involucran la presencia de puentes de grupos hidroxilo y oxo, dando lugar a precursores de óxido de circonio  $ZrO_2$  en su forma tetragonal con distancias Zr-Zr y Zr-O similares en los precursores amorfos y en la fase  $ZrO_2$  tetragonal. En este sentido, se ha indicado que la fase metaestable de dicho óxido es de gran interés en catálisis [Moles P.J., *Catal.Today*, Vol. 20, pp. 185, 1994; Silver R.G. et al., *J.Catal.*, Vol. 118, pp. 400, 1989; Osendi, M.I. et al., *J.Am.Ceram.Soc.*, Vol. 68, pp. 135, 1985; Morterra C. et al., *Appl.Surf.Sci.*, Vol. 65/66, pp.257, 1993; Morterra C. et al., *J.Catal.*, Vol. 157, 109, 1995].

Debido a su uso potencial como catalizador tanto del propio óxido de circonio  $ZrO_2$  puro como del producto obtenido por sulfatación del mismo, desde hace décadas se encuentra un interés creciente en el estudio de métodos de preparación de estos materiales propiamente como tales catalizadores y también con utilidad manifiesta de servir de electrolitos sólidos en pilas de combustible cerámicas y de soporte para metales y otros óxidos catalizadores [Yamagushi T. et al., *Chem.Lett.*, pp. 1053, 1976; Yamagushi T. et al., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 99, pp. 4201, 1977; Nakano Y. et al., *J.Catal.*, Vol. 80, pp. 307, 1983; Imizu Y. et al., *J.Catal.*, Vol. 76, pp. 65, 1982; Matsuhashi H. y Hattori H., *J. Catal.*, Vol. 85, pp. 457, 1984; Morterra C. et al., *J.Catal.*, Vol. 157, 109, 1995; Durán P. et al., *J.Mater.Sci.*, Vol.24, pp.708, 1989; Jurado J.R., "Pilas de combustible cerámicas: energía eléctrica no contaminante", en composición, propiedades y aplicaciones de sólidos nanoestructurados, editores J.P. Espinós et al., pp.101-114, ICMSE, Sevilla 1995].

Como ejemplos relevantes, sin ser exhaustivos, se ha encontrado que en la hidrogenación de dióxido de carbono a hidrocarburos, el rodio soportado sobre  $ZrO_2$  es de una mayor actividad que sobre soportes como alúmina o sílice [Iizuka T. et al., *J.Catal.*, Vol.76, 1, 1982; Iizuka T. et al., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, pp. 683, 1983] y el níquel sobre  $ZrO_2$  una mayor selectividad en la metanación de  $CO+H_2$  que soportado sobre alúmina o sílice [Bruce L.A. et al., *Appl.Catal.*, Vol. 8, pp.349, 1983].

En los últimos años se han realizado varios esfuerzos para la modificación del óxido de circonio mediante la deposición superficial de grupos sulfato debido al interés que presentan estos catalizadores, destacando su alta actividad para la isomerización de alcanos [Hino M. y Arata K., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, pp. 851, 1980] o incluso para la isomerización de n-butano a iso-butano,

siendo aquél el alcano más difícil de isomerizar. Esta reacción se logra con relativa facilidad con un catalizador de óxido de circonio sulfatado [Arata K., Adv.Catal., Vol. 37, pp. 165, 1990]. Asimismo, ciertos catalizadores de circonia sulfatados poseen una alta actividad y selectividad para la isomerización del esqueleto de alquenos a temperaturas bajas de reacción [Yori J.C. et al., Appl. Catal., Vol. 46, pp. 103, 1989; Arata K. y Hino H., Mater.Chem.Phys., Vol.26, pp.213, 1990; Yamaguchi T., Appl. catal., Vol. 61, pp. 1, 1991; Chen F.R. et al., J.Catal., Vol. 143, pp. 616, 1993]. Asimismo, se ha indicado en la bibliografía que los catalizadores de circonia sulfatados son los ácidos sólidos más prometedores para reemplazar a los ácidos en estado líquido, como los halogenados que son altamente corrosivos y sujetos a estrictas regulaciones medioambientales [Misono M. y Okuhara T., Chemtech, 11, pp. 23, 1993; A. Corma, Chem. Rev., Vol.95, pp. 559, 1995; Song X. y Sayari A., Catal.Rev.Sci.Eng., Vol.38, pp. 329, 1996], lo que indica el alto grado de interés en la preparación de estos materiales y su aplicación, como en la presente invención. La elevada actividad ácida de los catalizadores de circonia sulfatados, mencionada como actividad superácida, facilita la reacción de isomerización de parafinas bajo condiciones mucho más suaves, prácticamente a temperatura ambiente, si se compara con la utilización de otros catalizadores ácidos sólidos como son las zeolitas [Hino M. y Arata K., J.Chem.Soc.Chem.Comm., pp.1148, 1979; Tanabe K. et al., en "New solid acid and bases: their catalytic properties", pp.199 y ss. Amsterdam/Kodansha, 1989], como ya se mencionó anteriormente.

Un importante aspecto a destacar en el estado de la técnica es que la forma activa de la circonia sería la forma tetragonal y no la monoclinica, esta última más estable termodinámicamente, como han mostrado diversos estudios previos [Osendi M.I. et al., J.Am.Ceram.Soc., Vol. 68, pp. 135, 1985; Morterra C. et al., Appl.Surf.Sci., Vol. 65/66, pp. 257, 1993; Srinivasan R. et al., Chem.Mater., Vol. 7, pp. 725-730, 1995]. La circonia existe en varias formas cristalinas: monoclinica, tetragonal, cúbica y rómbica, siendo la fase monoclinica estable por debajo de unos 1150°C, aunque la fase tetragonal puede estar presente bajo ciertas condiciones como fase metaestable a temperaturas más bajas. Se han dado varias explicaciones de este fenómeno de estabilización de baja temperatura de la fase tetragonal, pero el mecanismo de estabilización no está totalmente conocido y ha sido objeto de una gran controversia científica que aún perdura [Garvie R.C., J.Phys.Chem., Vol.69, pp. 1238, 1965; Garvie R.C., J.Phys.Chem., Vol.82, pp. 218, 1982; Morgan P.E.D., J.Am.Ceram.Soc., Vol. 67, pp. C-204-C206, 1984; Srinivasan R. et al., Chem.Mater., Vol. 7, pp. 725-730, 1995].

De hecho, una causa plausible de la propia desactivación de los catalizadores de circonia sulfatados es el cambio superficial de fase de la circonia de tetragonal o activa a monoclinica o inactiva como resultado de una reacción [Li C. y Stair P.C., Catal.Letters, Vol.36, pp.119, 1996; Li B. y González R.D., Appl.Catal.A:General, Vol.174, pp.109, 1998]. En consecuencia, de ahí el interés creciente en encontrar una ruta o procedimiento de preparación adecuado, tal como el presente procedimiento de invención, que permita conseguir en su caso el catalizador de circonia útil en un determinado proceso catalítico y que posea, a priori, unas características estructurales y texturales, como tamaño de partícula y área superficial específica, que faciliten su aplicación en determinados procesos químicos o bien se logre sintetizar una materia prima cerámica homogénea y con tamaño de partícula adecuado para la manufactura de materiales avanzados, como son las cerámicas tenaces a base de circonia y los electrolitos sólidos.

Se ha estudiado el efecto del ácido sulfúrico en disolución sobre la cristalización y transformaciones de fase de polvos de circonia preparados por precipitación [Wu F.C. and Yu S.C., J.Mater.Sci., Vol.25, pp. 970, 1990], encontrándose que estos procesos se ven afectados como consecuencia del reemplazamiento del hidróxido de circonio por el sulfato en el precursor al aumentar la concentración del ácido en el medio. Otros autores han preparado y estudiado catalizadores de circonia sulfatados [Sohn J.R. y Kim H.W., J.Mol.Catal. Vol. 52, pp. 361, 1989; Chen F.R. et al., J.Catal., Vol. 143, pp. 616, 1993] y han mostrado cómo se modifica la actividad catalítica de los mismos cuando se sulfatan en una etapa previa los precursores amorfos e hidratados del óxido de circonio.

En la patente US5786294 se describen métodos de preparación de nuevos materiales y catalizadores sulfatados y mesoporosos de dióxido de circonio conteniendo como fase predominante la fase cristalina tetragonal y en conjunción con metales como el platino, el rodio, el rutenio o el níquel. La invención recoge la preparación de diferentes precursores de materiales mesoporosos de circonia a partir de alcóxidos de circonio que son rápidamente hidrolizados con agua, como el propóxido o un precursor inorgánico en presencia de acetilacetona como agente estabilizante, etanol y amoniaco, produciéndose una hidrólisis y policondensación formando un gel, reaccionando posteriormente el precipitado con ácido sulfúrico y calcinando los productos obtenidos a 700°C para obtener el material estabilizado con mesoporos. No obstante, la utilización de estos compuestos orgánicos limita, en parte, la obtención del catalizador final debido a las reacciones de hidrólisis que pueden ser muy rápidas o bien formarse un sol con la adición de acetilacetona que impide la formación de precipitado, entre otros inconvenientes.

Catalizadores de circonia sulfatados [Srinivasan R., Chem.Mater., Vol.7, pp.725-730, 1998] se han preparado también por precipitación rápida de una disolución de tetracloruro de circonio con un exceso de amoniaco a pH 10,5 y tratando el producto lavado con ácido sulfúrico 0,5 M para sulfatarlo e im-  
5 pregnando posteriormente el producto con una sal de platino. Mediante reducción con hidrógeno en un reactor tubular de cuarzo a 725°C durante dos horas de dicho producto, se obtiene un catalizador de circonia tetragonal estabilizada con 0,57 % en peso de platino y sólo 0,15 % en peso de azufre.

Se ha calculado [Nascimento P. et al., Std.Surf.Sci.Catal., Vol. 75, pp. 1185, 1993] que el número de  
10 grupos sulfato por nanómetro al cuadrado correspondiente a una monocapa promedio del mismo sobre dióxido de circonio es de 4 grupos/nm<sup>2</sup>.

Como ha quedado expuesto anteriormente, existen multitud de procedimientos útiles de preparación de polvos cerámicos y catalizadores de circonia estabilizados, pero se ha prestado escasa atención a la  
15 preparación de este tipo de materiales que presentan un alto interés tecnológico, partiendo de materias primas inorgánicas relativamente asequibles y de moderado o bajo coste, sin utilizar reactivos metal-orgánicos como los alcóxidos simples y mixtos, que son de muy alta pureza pero también de coste más elevado, líquidos y generalmente inflamables, que llevan asociados: (1) el uso de atmósferas inertes y condiciones especiales (cámaras limpias, campanas extractoras, vitrinas protectoras, sistemas climáticos con control de humedad, etc.) para su manipulación y evitar su hidrólisis, muy rápida, al aire; (2) utili-  
20 zación de disolventes no acuosos, generalmente inflamables y también de elevado coste relativo; (3) llevan asociados también problemas medioambientales al ser tóxicos y peligrosos y (4) pueden dejar residuos carbonosos por calcinación que podrían contaminar al producto resultante y restringir su aplicación para ciertos fines, en particular los electrolitos sólidos y catalizadores.

Se trata, pues, de encontrar una ruta o procedimiento de preparación adecuado que permita conseguir, en su caso, un polvo de circonia que posea, a priori, unas características estructurales y texturales, como tamaño de partícula y área superficial específica, que faciliten su aplicación en determinados procesos  
químicos catalíticos o bien como materia prima cerámica homogénea y con tamaño de partícula adecuado para la manufactura de materiales avanzados, como son las cerámicas tenaces a base de circonia y los  
30 electrolitos sólidos.

Sin embargo, como queda puesto de manifiesto, existen todavía problemas planteados en cuanto al desarrollo de procedimientos útiles de preparación de catalizadores de óxido de circonio modificados con  
35 grupo sulfato y con propiedades de superficie que hagan estables térmicamente a estos materiales para su aplicación en sistemas catalíticos y en procesos químicos de interés tecnológico. El presente procedimiento de invención supone un avance en los procedimientos descritos en el estado de la técnica, ya que se parte de un precursor inorgánico y se obtienen tanto el propio óxido de circonio como sus productos sulfatados en condiciones más controladas por la adición de peróxido de hidrógeno como agente que interviene en  
40 la hidrólisis efectiva de una sal de circonio y en la formación de estructuras tridimensionales iniciales, las cuales mediante deshidratación por tratamientos térmicos moderados conducen a productos finales de elevado interés aplicado.

Por consiguiente, se trata de disponer de un procedimiento idóneo de preparación de sólidos finamente  
45 divididos o polvos nanométricos de circonia útiles como materia prima en la obtención de electrolitos sólidos, materiales avanzados tenaces y catalizadores, sulfatados o no, con aplicaciones de elevado interés tecnológico, lo que implica conseguir las mejores condiciones de preparación de los precursores reactivos que darán lugar a estos polvos nanométricos por tratamiento térmico con modificación sustancial de su superficie específica y estructura cristalina estable. Se evita partir de un "sol" comercial, difícilmente ase-  
50 quible, y de compuestos metal-orgánicos o alcóxidos, preparándose un "sol" a partir de una sal inorgánica de circonio. Ello presenta gran interés aplicado por la obtención de materias primas que son de considerable importancia práctica en diversas aplicaciones ya indicadas y revaloriza su importancia al obtenerse materiales avanzados de mayor valor añadido con este tipo de procesos de química fina, incidiendo sobre aspectos de protección del medio ambiente y de disminución notable de costes en su preparación al no  
55 emplear alcóxidos metálicos, disolventes y aditivos orgánicos, entre otros aspectos.

### Breve descripción de la invención

La invención consiste en un procedimiento de obtención de polvos de óxido de circonio con un tamaño  
60 de partícula nanométrico con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable. El procedimiento comprende las etapas de:

## ES 2 190 300 B1

- a) preparación de una disolución de cloruro de circonilo en agua a una concentración comprendida entre 0,1 y 0,6 M.
- b) adición a la disolución preparada en la etapa anterior de una base alcalina a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C, preferentemente 25°C, para precipitar un gel que contiene hidróxido de circonio.
- c) lavado del gel precipitado en la etapa anterior con agua destilada en una proporción comprendida entre 1/1 y 1/100 v/v hasta eliminación completa de los cloruros presentes.
- d) secado de la pasta obtenida en la etapa anterior a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C, preferentemente 110°C, durante un tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, preferentemente 12 horas.
- e) calcinación del gel seco obtenido a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C, preferentemente 600°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, preferentemente 2 horas

Con respecto al estado de la técnica, el procedimiento de la invención comprende además las etapas de:

- 1) adición a la disolución acuosa de cloruro de circonilo de una disolución acuosa al 30 % p/v de peróxido de hidrógeno con una relación molar inicial  $ZrO_2:H_2O_2$  comprendida entre 1:1 y 1:20, como paso previo a la adición de la base alcalina precipitante.
- 2) envejecimiento en el medio de reacción del gel precipitado conteniendo hidróxido de circonio durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 60 minutos, preferentemente 30 minutos, antes de la etapa de lavado.
- 3) sulfatación del gel seco y antes de la calcinación mediante impregnación a una temperatura comprendida entre 20-30°C, preferentemente 25°C, con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 0,5-4M, con una proporción entre 100 y 500 mL de ácido disuelto por cada 100 gramos de gel en polvo seco y durante un tiempo comprendido entre 0 y 2 horas, preferentemente 1 hora, seguido de secado a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C, preferentemente 110°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, preferentemente 12 horas.

Los polvos de circonia obtenidos tienen superficies específicas comprendidas entre 15-110 m<sup>2</sup>/g, tamaños de partícula nanométricos en un rango de 10-100 nm y una proporción de fase cristalina tetragonal estable de al menos el 90 % molar y presentan gran interés en la preparación de catalizadores, soporte de catalizadores, electrolitos sólidos y como materia prima cerámica en la obtención de materiales avanzados.

Constituye asimismo otro objeto de la presente invención la utilización de dichos polvos nanométricos para la preparación de catalizadores sulfatados de circonia con una proporción de 2-3,5 grupos sulfato por nm<sup>2</sup>, así como para la preparación de materiales cerámicos avanzados.

El procedimiento de la invención se diferencia de los procedimientos del estado de la técnica por la facilidad relativa de obtención del tipo de precursor reactivo y el concurso de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como agentes químicos modificadores de la estructura del gel. La adición de amoníaco como base de preferencia respecto al empleo de otras, como el hidróxido de sodio o bases orgánicas, da como resultado evitar la presencia de iones de sodio por inclusión en el precipitado y evita la presencia de residuos carbonosos, lo que favorece su pureza y la formación de un policatión de circonio. No obstante, la utilización de disolución acuosa de amoníaco en la precipitación y peróxido de hidrógeno está indicada para conseguir un precursor de elevada pureza y con modificaciones importantes en su reactividad. Se emplea posteriormente una disolución acuosa de ácido sulfúrico para conseguir el anclaje de grupos sulfato en el precipitado y producir un aumento del área superficial específica, siendo más ventajoso el uso del ácido en una etapa previa al tratamiento térmico por calcinación del precipitado obtenido.

Una clara ventaja sobre otros métodos del estado de la técnica es que se consigue modificar la estructura del precipitado obtenido mediante adición de peróxido de hidrógeno como agente o aditivo modificador, a diferencia de otros métodos descritos para la obtención de polvos de circonia, lo que repercute favorablemente en las reacciones químicas posteriores. Asimismo, los precipitados se dejan madurar o envejecer para favorecer también dichas reacciones químicas. La utilización de una disolución acuosa

de ácido sulfúrico como reactivo modificador del gel obtenido, o bien del producto de una primera calcinación, afecta también de forma importante a la superficie específica del polvo obtenido.

Una ventaja clara y relevante sobre los procedimientos del estado de la técnica es la obtención final de polvos con elevada área superficial específica, con un pequeño y homogéneo tamaño de partículas y con modificaciones en su morfología, a diferencia de otros materiales particulados que se obtienen en otros métodos del estado de la técnica.

Asimismo, en el procedimiento de la invención se utilizan unas materias primas inorgánicas, asequibles y relativamente baratas, lo cual es una clara ventaja en relación a otros métodos del estado de la técnica que emplean alcóxidos o bien un producto comercial de tipo sol, difícilmente asequible, preparándose con ventaja un sol simplemente a partir de una sal inorgánica de circonio. En este sentido, es ventajoso indicar que en el procedimiento original de la presente invención no se emplean reactivos metal-orgánicos o alcóxidos de precio y pureza elevados, a diferencia de otros métodos del estado de la técnica, que llevan asociados el uso de atmósferas inertes y excluyendo la humedad para la manipulación de dichos reactivos, así como disolventes no acuosos, generalmente inflamables y de elevado coste, que pueden dejar residuos carbonosos. Todos estos inconvenientes se evitan con el procedimiento de la invención.

Una ventaja del procedimiento de la invención consiste en que se consigue, en primer lugar, la obtención de un precursor inorgánico en forma de sol que pasa a ser un gel precipitado y de elevada reactividad y que dará lugar al dióxido de circonio o circonia por reacción química al ser sometido a tratamiento térmico posterior, consiguiendo la formación de la fase tetragonal estable y, posteriormente, su cambio a monoclinica por cristalización. La formación de la fase tetragonal como fase cristalina única o en una elevada proporción en los polvos de circonia obtenidos, es característica de su actividad como catalizador adecuado para determinados procesos químicos de interés tecnológico. Como materia prima cerámica de síntesis, es de destacar que los polvos obtenidos por el procedimiento de la invención, al presentar un tamaño de partícula pequeño (<10-100 nm) y homogéneo, facilitan los contactos entre partículas en estado sólido y se favorece, por tanto, la densificación por sinterización de las mismas.

### 30 Descripción detallada de la invención

Como compuestos de partida para el procedimiento de la presente invención es posible utilizar sales inorgánicas de circonio, de preferencia el cloruro de circonilo. Se lleva a cabo una reacción de hidrólisis partiendo de una disolución acuosa de esta sal que se trata con una base alcalina, como es el hidróxido de sodio o el amoníaco en disolución acuosa. El uso de hidróxido de sodio trae como consecuencia diversos inconvenientes, como son la oclusión de sales sódicas en el precipitado, así como la posible formación de circonato o aluminato de sodio, al elevarse el pH, con lo cual se disolvería parte del producto precipitado con aspecto gelatinoso, en detrimento del contenido de circonio del mismo que debe ser máximo, de tal modo que se debe utilizar de preferencia amoníaco en disolución acuosa para la precipitación del gel. Mediante adición controlada de disolución concentrada de amoníaco se consiguen así los mejores resultados, manteniéndose también en la disolución las posibles impurezas metálicas presentes por reacciones de complejación, lo que repercute en la pureza del producto final obtenido.

La formación inicial de un sol y después de un gel precursor de los polvos de circonia se ve modificada por la acción de un agente químico o aditivo, añadido con antelación a la disolución de cloruro de circonilo para modificar la estructura del gel obtenido y también por una reacción de ataque químico mediante la adición posterior a la formación del gel de una disolución de ácido fuerte, de preferencia el ácido sulfúrico para sulfatar este gel. En primer lugar, se utiliza como aditivo una disolución concentrada de peróxido de hidrógeno que se añade en el medio, pudiendo variarse las relaciones molares de  $ZrO_2:H_2O_2$  antes de la adición de amoníaco. El pH no debe ser muy elevado, dado que al aumentar éste por adición de amoníaco se podría obtener un precipitado gelificado con una estructura mucho más hidratada e hidroxilada del policatión de circonio, debido a la eliminación espontánea de los elaces peroxídicos -O-O- formados inicialmente al añadir el peróxido de hidrógeno al medio, lo que va en detrimento del producto final obtenido.

Mediante la reacción de hidrólisis a pH alto, se consiguen productos considerados como precursores de los polvos de óxido de circonio pero con una elevada reactividad. Estos precursores que contienen a un policatión de circonio, una vez sedimentados en el medio líquido y lavados para eliminar las impurezas y aguas madres sobrenadantes, se someten a un secado en condiciones controladas. El polvo ya seco, puede someterse entonces a una reacción química con el ácido fuerte, de preferencia el ácido sulfúrico en disolución acuosa. De este modo, se sulfata así en otra etapa el gel seco por impregnación con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y se separa el producto sólido que se seca seguidamente sin someter



a lavado.

Los geles así modificados se trituran y se someten a un tratamiento térmico final. Se consigue por medio de estos tratamientos que la acidez superficial de los sólidos que se obtengan vaya en relación directa con el contenido en estos grupos sulfato, dado que una molécula de sulfato corresponde a un sitio ácido en un catalizador sulfatado de circonia. Es factible, además, realizar un tratamiento opcional previo de calcinación del gel antes de la etapa de sulfatación, con lo que se logran modificaciones importantes en la superficie específica que también afectan al tamaño de las partículas y a la cristalización de las fases, tetragonal y monoclinica del polvo de dióxido de circonio obtenido como producto final. En la reacción de sulfatación se produce un desplazamiento de los grupos hidroxilo, que junto al efecto del tratamiento térmico de secado da lugar a modificaciones texturales y estructurales tanto en los geles obtenidos como en los polvos de circonia que se originan.

La cantidad de iones puente tipo oxo aumenta con el contenido en peróxido de hidrógeno, siendo menos intenso el efecto de la sulfatación al aumentar la relación molar inicial  $ZrO_2:H_2O_2$  al ser adsorbidos los grupos sulfato sobre grupos OH y haberse eliminado previamente en la etapa de secado. Un aumento de dicha relación molar en el precursor y la maduración o envejecimiento del gel obtenido en el medio durante un tiempo determinado, ejercen también una notable influencia en los polvos obtenidos que no son sino reflejo de modificaciones inducidas en la estructura de los geles precursores de circonia. Así, la propia adsorción del catión amonio en el gel producido está también en relación directa con la presencia de uniones peroxídicas y tiene lugar en la superficie del gel a través de un desplazamiento de los grupos peróxido al utilizar el peróxido de hidrógeno como aditivo; el proceso de sulfatación posterior produce una disminución del contenido de los cationes amonio, aún presentes a pesar del lavado realizado, debido a un desplazamiento de tipo ácido-base.

Como etapa final de todos los tratamientos, se trituran los geles obtenidos para deshacer aglomerados producidos en el secado y el producto obtenido se somete posteriormente a tratamiento térmico a alta temperatura para conseguir la eliminación de todos los compuestos volátiles, en particular si se desean exentos de azufre como sulfato, que conduzca a la formación de las fases cristalinas por un reordenamiento de la estructura inicial amorfa.

El contenido de fase tetragonal en el polvo de circonia obtenido también es dependiente de la relación molar inicial  $ZrO_2:H_2O_2$  antes de añadir amoniaco, dado que se forma un policatión de circonio modificado con un alto contenido en enlaces peroxídicos que después quedan como grupos oxo en la estructura al someterse a un tratamiento térmico de secado. Se produce una liberación de oxígeno gaseoso por descomposición de los enlaces peroxídicos y puede interesar que esta liberación sea máxima para favorecer las reacciones. La influencia de la adición de peróxido de hidrógeno es tal que conduce a una estabilización de la fase tetragonal. Los precursores modificados con peróxido de hidrógeno, a diferencia del gel de circonia sin aditivo, aunque dan lugar a superficies específicas ligeramente menores si no se añade al medio, producen la cristalización de la fase tetragonal predominante a temperaturas más bajas, del orden de  $200^\circ C$  respecto a dicho gel obtenido sin el aditivo. Al emplear ácido sulfúrico se induce un retraso en la cristalización de la fase tetragonal de circonia a partir de un sólido amorfo.

En el procedimiento de la invención, el envejecimiento o maduración como paso opcional que se puede realizar con el gel precursor de circonia durante un tiempo determinado también ejerce una notable influencia, de tal modo que las superficies específicas son inferiores en los polvos de circonia finalmente obtenidos que en aquéllos preparados sin envejecer el gel. Teniendo en cuenta que también los geles se pueden sulfatar o no por impregnación como se ha expuesto, se puede deducir que es importante la secuencia que se siga en este proceso para el control de las características finales de los polvos, esto es, sulfatar antes o después de calcinar los geles, para conseguir polvos nanométricos de circonia con modificación de superficie específica al someter los geles modificados y envejecidos a un tratamiento térmico final. La adición opcional de peróxido de hidrógeno previa a la de amoniaco y la secuencia seguida en el proceso de sulfatación posterior, también afectan a la cristalización de las fases tetragonal y monoclinica de la circonia y al tamaño de las partículas resultantes del polvo obtenido por tratamiento térmico. De igual modo, la temperatura de cristalización y las estructuras resultantes en los polvos de circonia producidos están influenciadas por los tratamientos realizados en la obtención de gel precursor y la secuencia a la que se hayan realizado dichos tratamientos. Con ello, el tamaño de las partículas constituyentes de los polvos de circonia finalmente obtenidos que se consiguen con procedimiento de la invención son muy pequeños, del orden del nanómetro en un rango  $<10-100$  nm.

Se puede conseguir obtener geles de circonia sulfatados y calcinados que dan lugar a partículas tetragonales con tamaños cristalinos inferiores a  $10-20$  nm, que coincide con el tamaño crítico característico

de la circona tetragonal estabilizada a baja temperatura y se retarda el proceso de sinterización de los cristales. Este tratamiento de sulfatación da también como resultado modificaciones en la forma de las partículas que son más redondeadas, lo que está originado por cierto grado de ataque químico del gel precursor inicial por la disolución de ácido sulfúrico con los grupos OH de su estructura como resultado de la reacción química de sulfatación. La morfología de algunos polvos de circonia preparados con el procedimiento de la invención está constituida por pequeños agregados redondeados con un alto grado de porosidad en los mismos y que tienen su origen en las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la formación del sol y posteriormente del gel empleando el peróxido de hidrógeno como aditivo en el proceso, ya que se produce como consecuencia de la propia descomposición del peróxido con desarrollo de oxígeno gaseoso. Este gel presenta externamente un aspecto macroscópico más esponjoso en relación a otros precursores de circonia preparados por el procedimiento de la invención sin la presencia de dicho aditivo.

En el caso de geles de circonia sulfatados antes de calcinar y sin emplear peróxido de hidrógeno como aditivo, se obtienen polvos de circonia con un tamaño cristalino muy pequeño e inferior a 10 nm, dando lugar a partículas muy homogéneas que pueden llegar a constituir agregados. Si el gel precursor se obtiene con peróxido de hidrógeno como aditivo modificador, se sulfata y se calcina, los polvos de circonia obtenidos presentan dos clases de morfologías fruto de los tratamientos realizados y que son una combinación de las descritas anteriormente.

De nuevo es importante destacar la secuencia a la que se lleven a cabo los tratamientos descritos anteriormente, según el procedimiento de la invención, que permiten controlar el proceso para obtener los resultados finales. Ello permite establecer a priori las condiciones de preparación de polvos nanométricos de circonia con determinadas características texturales y estructurales para las aplicaciones particulares a las que se destinen.

#### Modo de realización de la invención

Se parte de cloruro de circonilo hidratado  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (mínimo 98 % en peso de pureza, Fluka Kemike, AG, 43-44 % en peso de  $ZrO_2$ ), preparando una disolución acuosa de concentración 0,5 M y añadiendo lentamente amoníaco concentrado en disolución acuosa al 24 % en peso, operando a un pH comprendido entre 8 y 10, siendo el óptimo de 9,5 a una temperatura no mayor de 25°C. En las etapas iniciales de la reacción química se produce primero un sol ligeramente translúcido que cambia hasta ser opaco y evoluciona a la formación de un gel que pasa a ser un precipitado voluminoso con el tiempo. Se deja sedimentar hasta que un ensayo de una porción de líquido sobrenadante no forme más turbidez por adición de unas gotas de la disolución acuosa de amoníaco, lo que prueba que la precipitación ha sido completa. El uso de amoníaco da lugar a la complejación de las especies metálicas distintas del circonio que pueden estar presentes como impurezas y que se mantienen en disolución, lo que repercute en la pureza del precursor obtenido y, en consecuencia, en la del producto final.

Una modificación importante en esta etapa es la adición previa opcional de un agente químico o aditivo a la disolución 0,5 M de cloruro de circonilo octahidratado para modificar la estructura del gel obtenido. Se utiliza como aditivo peróxido de hidrógeno (Merck, 30-32 % en peso de disolución acuosa de  $H_2O_2$ ), que se añade lentamente a la disolución de la sal de circonio. Se pueden variar las relaciones molares de  $ZrO_2:H_2O_2$  de 1:1, 1:2, 1:4 y 1:10, de preferencia en una relación 1:10. Se mezclan entonces ambas disoluciones vigorosamente hasta homogeneidad de la disolución final obtenida y entonces se procede a la adición de amoníaco como se describió anteriormente.

El pH no debe ser más alto de lo indicado, dado que al aumentar éste por adición de amoníaco se podría obtener un precipitado gelificado con una estructura mucho más hidratada e hidroxilada, debido a la eliminación espontánea de los enlaces peroxídicos formados inicialmente al añadir el peróxido de hidrógeno al medio, lo que va en detrimento del producto final obtenido. Una vez que el pH alcanza el valor óptimo, se mantiene de preferencia así en el medio líquido durante un tiempo entre 5 y 60 minutos, siendo el óptimo de 30 minutos, al objeto de que madure el precipitado y se produzca su envejecimiento de tal modo que se produzcan reacciones de polimeración y policondensación donde intervienen los iones circonio y los grupos OH y peroxídicos junto con el agua de hidratación. Estas reacciones facilitarán la obtención de los polvos de óxido de circonio nanométricos mediante un tratamiento térmico posterior.

En cualquier caso, los precipitados gelatinosos obtenidos se lavan en otra etapa con agua destilada hasta que se eliminen los cloruros (ensayo negativo con nitrato de plata acuoso). Posteriormente, los geles precipitados y lavados se secan en una estufa a una temperatura entre 120 y 90°C, siendo el óptimo de 110°C durante un tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, siendo el óptimo de 12 horas. El pro-

## ES 2 190 300 B1

ducto resultante del secado que contiene al precursor reactivo, se tritura para deshacer los aglomerados macroscópicos formados por efecto del secado del gel que contrae y disminuye de volumen de manera significativa al desecarse.

5 El polvo ya seco, puede sulfatarse seguidamente en otra etapa por impregnación del mismo con una disolución acuosa de ácido sulfúrico (Merck, mínimo 98% en peso) de concentración 2 M adicionando entre 100 y 500 mL de disolución 2M del ácido por cada 100 gramos de polvo seco, siendo el óptimo de 300 mL. Este tratamiento se realiza con continua agitación en un reactor resistente a los ácidos a una temperatura de 25°C. Las suspensiones obtenidas se agitan vigorosamente durante un tiempo comprendido entre 0 y 2 horas, siendo el óptimo de 1 hora. A continuación, transcurrido el tiempo de contacto, se filtra en otra etapa para separar el gel sólido sulfatado, empleando un filtro de fritas de vidrio y filtración al vacío operando a unos  $10^{-3}$  mm de mercurio. El sólido sin lavar, aún húmedo por impregnación de la disolución ácida, se seca en una estufa a una temperatura entre 120 y 90°C, siendo el óptimo de 110°C durante un tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, siendo el óptimo de 12 horas. Por último, los sólidos obtenidos se trituran y se someten a un tratamiento térmico en un horno a 600°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, siendo el óptimo de 2 horas.

Es conveniente indicar que también se puede realizar un tratamiento previo de calcinación a 600°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, siendo el óptimo de 2 horas, pero opcionalmente esta calcinación se lleva a cabo antes de la etapa de sulfatación con la disolución acuosa de ácido sulfúrico, con lo que se logran modificaciones importantes en la superficie específica que también afectan al tamaño de las partículas y a la cristalización de las fases, tetragonal y monoclinica, en el polvo de dióxido de circonio obtenido como producto final.

25 El área superficial específica o superficie específica del gel de circonia obtenido sin la adición de peróxido de hidrógeno como aditivo y tratado a 110°C durante 12 horas es de 290 m<sup>2</sup>/g, según se determina por adsorción de gas nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido en geles previamente desgasificados a 150°C durante 1 hora. Este valor disminuye hasta 222 m<sup>2</sup>/g al sulfatar dicho gel y secar bajo las mismas condiciones anteriormente descritas. Mediante la adición previa de peróxido de hidrógeno como aditivo modificador de la estructura del gel a la disolución de sal de circonio en distintas relaciones molares iniciales ZrO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el valor de superficie específica del sólido seco decrece de 158 m<sup>2</sup>/g con relación molar 1:1, a 98 m<sup>2</sup>/g con 1:4. Si se sulfatan estos geles secos según las condiciones anteriores, los valores decrecen desde 118 m<sup>2</sup>/g con relación molar 1:1, a 95 m<sup>2</sup>/g con 1:4. El efecto de los grupos sulfato es un desplazamiento de los grupos hidroxilo, que junto al efecto del tratamiento térmico a 110°C, da lugar a un colapso de los poros del material accesibles al gas nitrógeno utilizado para la determinación del área superficial específica del gel. La cantidad de iones puente tipo oxo aumenta con el contenido en peróxido de hidrógeno, de ahí el efecto menor de la sulfatación al aumentar la relación molar inicial ZrO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al ser adsorbidos los grupos sulfato sobre grupos OH y haberse eliminado previamente en la etapa de secado.

40 La formación de fases cristalinas en estos precursores tratados térmicamente a distintas temperaturas se sigue por análisis térmico a una velocidad de 10°C por minuto y mediante difracción de rayos X, de donde se deduce que los procesos de cristalización desde un estado amorfo comienzan a 350-400°C en el gel de circonia sin peróxido de hidrógeno como aditivo y sin sulfatar, siendo la fase cristalina predominante la circonia tetragonal con una ligera participación de la monoclinica, que aumenta con la temperatura de tratamiento. La fracción molar de fase monoclinica llega a ser predominante por tratamiento térmico por encima de 800°C durante 4 horas. En cambio, la adición de peróxido de hidrógeno conduce a una estabilización de la fase tetragonal como fase única hasta 600°C, en contraste con lo que ocurre en el gel de circonia preparado sin el concurso de este aditivo. La fase monoclinica se detecta por difracción de rayos X en los geles de circonia preparados con peróxido de hidrógeno y tratados a 800°C en proporción de 70-80% molar que se eleva al 99% molar a 1000°C. El contenido de fase tetragonal en el polvo de circonia obtenido es dependiente de la relación molar inicial ZrO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

55 En polvos de circonia sulfatados y calcinados a 400°C, la difracción de rayos X indica que se produce un retraso en el proceso de cristalización, de tal modo que aún subsiste a esta temperatura el carácter amorfo de la estructura. La calcinación a 600°C durante 4 horas produce la cristalización por formación de fase tetragonal, similar a lo que sucede en geles de circonia preparados en presencia de peróxido de hidrógeno y tratados térmicamente a 400°C. La fase monoclinica representa 40-60% molar del polvo por tratamiento a 800°C durante 4 horas, siendo este porcentaje más bajo e inferior al 40% molar (mínimo 38%) al aumentar la relación molar inicial ZrO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la formación del gel antes de añadir el amoníaco, lo que se atribuye a la formación de un policatión de circonio con un alto contenido en enlaces peroxídicos que después quedan como grupos oxo en la estructura al someter el gel obtenido por el procedimiento de

la invención a un secado a 110°C. Este precursor modificado, a diferencia del gel de circonia sin aditivo, da lugar a la cristalización de la fase tetragonal predominante a temperaturas más bajas, del orden de 200°C respecto a dicho gel obtenido sin el aditivo. Al emplear ácido sulfúrico se induce un retraso en la cristalización de la fase tetragonal de circonia a partir de un sólido amorfo.

5

La situación queda más clarificada con el concurso de la espectroscopía infrarroja, puesto que se detectan las bandas asociadas grupos OH de agua molecular a 1630 cm<sup>-1</sup> y a grupos carbonato (1540 y 1300 cm<sup>-1</sup>) y amonio (1670 y 1380 cm<sup>-1</sup>), estos dos últimos adsorbidos en la masa y en la superficie del gel debido a las condiciones de preparación al emplear disolución de amoniaco en atmósfera de aire. Mientras que las bandas infrarrojas características de los carbonatos se eliminan prácticamente por calcinación a 500°C durante 2 horas, las bandas de iones amonio no se eliminan totalmente, lo que indica una absorción también en la masa del gel. Con la adición de peróxido de hidrógeno previa a la de amoniaco en disolución, aumenta la intensidad de las bandas de amonio, indicando que la adsorción del catión amonio está en relación directa con la presencia de uniones peroxídicas. Mediante tratamiento de sulfatación se produce un decrecimiento en la intensidad de las bandas características de iones amonio si se compara con lo que ocurre en los geles sin sulfatar. Por tanto, se deduce que los cationes amonio se adsorben en la superficie del gel a través de un desplazamiento en la estructura del gel resultante de los grupos peróxido al utilizar el peróxido de hidrógeno como aditivo y el proceso de sulfatación posterior produce una disminución del contenido de los cationes amonio, aún presentes a pesar del lavado realizado, en este caso por desplazamiento de tipo ácido-base.

10  
15  
20

Para ilustrar el efecto positivo que supone un aumento de la relación molar inicial ZrO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el precursor y de la maduración o envejecimiento del gel obtenido en el medio durante un tiempo determinado, se preparan los correspondientes geles con una relación molar inicial 1:10 según las condiciones descritas anteriormente y opcionalmente se dejan envejecer por contacto con el medio líquido durante un tiempo máximo de 30 minutos, antes de sulfatar con disolución 2 M de ácido sulfúrico según las condiciones del procedimiento de la invención. Las características de los polvos obtenidos se comparan con los obtenidos sin el aditivo, sin dejar el tiempo de envejecimiento óptimo y sulfatados previamente, tanto en un caso como en otro y se someten a tratamiento térmico a 600°C durante 2 horas.

25  
30

En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos en cuanto a superficie específica, densidad real determinada por picnometría de Helio, pérdida de peso determinada por termogravimetría desde 550 a 1000°C a una velocidad de 10°C/min, contenido en grupos sulfato estimado a partir de la pérdida de peso suponiendo que se descompongan en trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) que se elimina completamente por calentamiento, se indica también el porcentaje en peso de los grupos sulfato remanentes por calcinación respecto al contenido original y en la última columna de esta Tabla 1 se da el contenido de grupos sulfato calculados por nanómetro al cuadrado. En dicha Tabla, el polvo ZrO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el obtenido con la adición de peróxido de hidrógeno y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> indica que han sido tratados con disolución acuosa de ácido sulfúrico, pudiendo haber sido calcinados a 600°C durante 2 horas tal como se indica con [600] y con 30 minutos de envejecimiento (30').

35  
40

45

(ver tabla 1 en página siguiente)

50

55

60

TABLA 1

*Superficie específica, densidad, pérdidas de peso totales hasta 1000° para los distintos polvos de circonia y contenidos de grupos sulfato calculados a partir de los análisis de termogravimetría*

	Polvo obtenido	Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidad real (g/ml)	Pérdida de peso (% en peso)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mmol/g)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> /nm <sup>2</sup>
5						
10	ZrO <sub>2</sub>	33,5	5,8087	0,437	----	---
15	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	19,5	7,6047	8,920	1,1150	---
	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	93,4	5,5125	3,269	0,4086 (36%)	2,63
20	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	23,6	5,6554	0,896	---	---
	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	15,8	6,0814	5,317	0,6646	---
25	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	47,0	5,5463	2,195	0,2744 (41%)	3,51
	ZrO <sub>2</sub> (30')	22,1	5,7309	---	---	---
30	ZrO <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	18,0	5,2442	8,094	1,0117	---
	ZrO <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	109,1	ND	3,348	0,4185 (41%)	2,31
35	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30')	16,8	5,2265	0,597	---	---
	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	23,9	5,3634	3,350	0,4187	---
40	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	62,3	5,9184	2,298	0,2872 (68%)	2,77

[600] calcinado a 600°C, 2 horas.

(30') 30 minutos de envejecimiento.

/SO<sub>4</sub><sup>=</sup> tratamiento con sulfúrico.; ND No determinado.

De estos resultados se deduce que la presencia de peróxido de hidrógeno en los geles calcinados conduce a superficies específicas ligeramente inferiores que en los preparados sin este aditivo. El envejecimiento o maduración opcional del gel precursor de circonia durante un tiempo máximo de 30 minutos da lugar a superficies específicas inferiores que en aquéllos preparados sin envejecer. Teniendo en cuenta que también los geles se pueden sulfatar o no por impregnación, se puede deducir que es importante la secuencia que se siga en este proceso. Así, los geles sulfatados previamente a la calcinación dan lugar a materiales particulados o polvos con valores significativamente más elevados de superficie específica, algunos del orden de 90 m<sup>2</sup>/g, lo que también se demuestra que ocurre en geles previamente envejecidos durante un tiempo máximo de 30 minutos. Este dato indica que un factor de influencia en este aumento, si no el responsable, es la reacción de los grupos sulfato que se descomponen por calcinación en trióxido de azufre.

El análisis termogravimétrico, realizado a una velocidad de 10°C/min, del gel de circonia puro preparado sin añadir peróxido de hidrógeno y secado previamente a 110°C durante 12 horas, muestra una pérdida total del 12% asociada a la desorción de agua y el amoniaco retenido, que tiene lugar principalmente en el intervalo entre 150 y 200°C. En el caso de haberse sometido a sulfatación, se produce

una pérdida de peso por encima de 600°C asociada a la descomposición de los grupo sulfato y que permiten estimar su contenido. Si se adiciona peróxido de hidrógeno para la obtención del gel modificado de acuerdo con las condiciones anteriormente descritas, la pérdida total de peso se incrementa hasta un 17 % respecto al gel obtenido sin aditivo, lo que es una indicación de los cambios estructurales producidos en el gel, es decir, la formación de enlaces hidroxilo y oxo-peroxo, siendo estas pérdidas inferiores si los geles obtenidos en presencia del aditivo se calcinan antes de sulfatar. La sulfatación de geles envejecidos durante 30 minutos produce pérdidas de peso ligeramente más elevadas.

Una estimación del contenido en grupos sulfato a partir de la pérdida de peso entre 550 y 1000°C (Tabla 1), atribuida a la descomposición de estos en SO<sub>3</sub> que se elimina por calentamiento, en los geles obtenidos por tratamiento con ácido sulfúrico según el procedimiento de la invención, muestra que la adición de peróxido de hidrógeno da lugar a una disminución significativa del contenido en sulfato en mmol/g, pero su fuerza de enlace parece ser mayor: después de sulfatación, sólo el 36 % en peso de los grupos sulfato iniciales permanecen sobre el material obtenido. En geles de circonia con el aditivo, el porcentaje de grupos sulfato obtenido es ligeramente superior, lo que sugiere que el enlace de los sulfatos en el gel es más fuerte. El número de grupos sulfato por nm<sup>2</sup> es próximo al calculado para una monocapa media, estimado en 4 grupos/nm<sup>2</sup>.

En muestras envejecidas opcionalmente durante un tiempo máximo de 30 minutos, los contenidos en grupos sulfato son ligeramente inferiores con respecto a las no envejecidas previamente. Sin embargo, el número de grupos sulfato remanentes después de una calcinación previa a 600°C durante 2 horas es más elevado y llega a ser del 68 % en peso como máximo respecto al inicial en los polvos obtenidos a partir de geles de circonia preparados con el aditivo peróxido de hidrógeno y envejecidos durante 30 minutos. La presencia de peróxido de hidrógeno utilizado como aditivo modificador de la estructura del gel implica que se obtengan contenidos de grupos sulfato más bajos, pero estos grupos se encuentran enlazados más fuertemente en el material obtenido por tratamiento térmico. El envejecimiento del gel y su sulfatación da lugar a contenidos bajos de sulfato, pero también enlazados con mayor fuerza. Si una molécula de sulfato corresponde a un sitio ácido en un catalizador, la acidez superficial de los catalizadores de circonia obtenidos va en relación directa con el contenido en estos grupos sulfato. Los geles tratados por encima de 1000°C no sufren más pérdida de peso apreciable por termogravimetría y los polvos obtenidos están prácticamente exentos de grupos sulfato si se impregnaron con la disolución de ácido sulfúrico, con un contenido estimado de azufre en los mismos inferiores al 0,2 % en peso.

Es muy importante destacar que la adición o no de peróxido de hidrógeno previa a la de amoníaco y la secuencia seguida en el proceso de sulfatación, esto es, sulfatar antes o después de calcinar los geles y la calcinación a 600°C durante 2 horas, también afectan a la cristalización de las fases tetragonal y monoclinica de la circonia y al tamaño de las partículas resultantes del polvo obtenido, de tal modo que se puede llegar a controlar las características finales del mismo en cuanto a estructura y textura en un sentido amplio.

A título de ejemplo, no limitante de la invención, en la Tabla 2 se muestra el efecto de dichas variables sobre estos parámetros estructurales y texturales, dando el porcentaje en peso de fase tetragonal determinado por difracción de rayos X, el tamaño medio del microdominio coherente de difracción de las partículas de circonia tetragonal calculado por difracción de rayos X según el plano (111) suponiendo que las partículas sean esféricas y exentas de microtensiones, el tamaño medio de las partículas determinado experimentalmente por microscopía electrónica de transmisión y el tamaño medio de las partículas calculado a partir de los datos obtenidos de superficie específica y densidad real, tomados de la Tabla 1, suponiendo que sean partículas esféricas según la relación directa  $D=(6 \cdot 10^3)/d \cdot SE$  siendo dE la densidad en g/mL, SE la superficie específica en m<sup>2</sup>/g y D el tamaño medio de partícula.

El contenido en fase tetragonal es predominante en polvos preparados según el procedimiento de la invención en presencia o no del aditivo y sometidos al tratamiento de sulfatación. Sin embargo, si se someten los geles a un envejecimiento previo durante un tiempo máximo de 30 minutos y se sulfatan, se modifica la estructura del precursor de partida de tal modo que los polvos obtenidos después de calcinar a 600°C durante 2 horas muestran un cambio estructural importante, aumentando el contenido en fase tetragonal estable. Las muestras sulfatadas antes de la calcinación presentan un contenido mayoritario en fase tetragonal, ya que estos grupos sulfato sustituyen a los grupos OH modificando al gel precursor y puesto que el enlace S-O es de mayor fuerza que el O-H, se producen importantes modificaciones de tal modo que la temperatura de cristalización de estas fases se ve desplazada hacia temperaturas superiores, como se deduce mediante análisis térmico a una velocidad de 10°C/min.

TABLA 2

Porcentaje molar de fase Tetragonal (% T) y tamaño medio de las partículas (D) de los polvos de circonia a partir de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y superficie específica (S.E.)

5

	Polvo obtenido	% T	D (nm) XRD	D (nm) TEM	D (nm) S.E.
10	ZrO <sub>2</sub> [600]	8	5	30	31
15	ZrO <sub>2</sub> [600]/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4	---	40	40
	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	100	12	10	12
20	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [600]	23	18	60	45
	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [600]/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	9	11	100	62
25	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	81	19	60	23
	ZrO <sub>2</sub> (30') [600]	11	15	40	47
30	ZrO <sub>2</sub> (30') [600]/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	67	23	30	64
	ZrO <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	100	11	<10	---
35	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30')	14	15	60	68
	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30') [600]/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	14	14	30	47
40	ZrO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30')/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> [600]	100	25	20	16

45 [600] calcinado a 600°C, 2 horas.

(30') 30 minutos de envejecimiento.

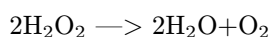
/SO<sub>4</sub><sup>=</sup> tratamiento con sulfúrico.

50 De los ejemplos anteriores se concluye que la temperatura de cristalización y las estructuras resultantes en los polvos resultantes están influenciadas por los tratamientos realizados en la obtención de gel precursor y la secuencia a la que se hayan realizado dichos tratamientos, como es la calcinación previa o no a la sulfatación, o bien el envejecimiento opcional para la maduración del gel. Los datos de la Tabla 2 muestran que el tamaño de las partículas finalmente obtenidas con los tratamientos indicados en el  
55 procedimiento de la invención son muy pequeños, del orden del nanómetro en un rango <10-100 nm y guardan cierta similitud. En particular, los polvos de circonia obtenidos a partir de geles envejecidos y sin la presencia de peróxido de hidrógeno como aditivo, muestran el efecto que produce la sulfatación. Cuando se examina gel de circonia calcinado preparado sin el aditivo al microscopio electrónico de transmisión, se aprecian cristales separados con zonas cristalinas bien formadas. Si se sulfata el gel calcinado,  
60 no se observan cambios significativos ni en la forma ni en el tamaño cristalino.

Por otra parte, geles de circonia sulfatados y calcinados, dan lugar a partículas tetragonales con

tamaños cristalinos inferiores a 10-20 nm, que coincide con el tamaño crítico conocido de la circonia tetragonal estabilizada a baja temperatura. Por tanto, la sulfatación de precursores amorfos de circonia retarda el proceso de sinterización de los cristales, constituidos mayoritariamente por la fase tetragonal. Este tratamiento de sulfatación da también como resultado modificaciones en la forma de las partículas, que aparecen más redondeadas, lo que es indicativo de terminaciones con defectos y que estarían originadas por cierto grado de ataque químico del gel precursor inicial por la disolución de ácido sulfúrico con los grupos OH de su estructura como resultado de la reacción química de sulfatación.

El efecto de la adición opcional de peróxido de hidrógeno en la formación del gel precursor también queda indicado en los resultados de los ejemplos mostrados en la Tabla 2, ya que modifica de manera significativa el tamaño y morfología de las partículas constituyentes de los polvos finalmente obtenidos. Así, los valores del tamaño de los cristales son ligeramente más altos, presentando al microscopio electrónico de transmisión una morfología mucho más redondeada y se evita cualquier efecto sobre la forma de las partículas que se produce como consecuencia de la sulfatación. Se detectan defectos en los cristales, apareciendo entonces pequeños agregados más transparentes y redondeados, atribuidos a la formación manifiesta de un alto grado de porosidad en los mismos y que tienen su origen en las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la formación del sol y posteriormente del gel empleando este aditivo en el proceso. La formación de una estructura tipo gel en presencia de peróxido de hidrógeno como aditivo desarrolla una abundante formación de burbujas de oxígeno debido a la propia descomposición según la reacción:



Esta reacción, por tanto, sería el origen de la morfología característica que se observa en los polvos preparados a partir de un gel precursor obtenido en presencia de peróxido de hidrógeno en el medio como aditivo modificador de la estructura del gel y que presenta externamente un aspecto macroscópico más esponjoso en relación a otros precursores de circonia preparados por el procedimiento de la invención sin la presencia de dicho aditivo.

Finalmente, los polvos obtenidos a partir de geles precursores previamente envejecidos durante un tiempo máximo de 30 minutos, en presencia o no de peróxido de hidrógeno, muestran una morfología regular y característica con ligeras diferencias entre ellos. En general, las partículas tienden a formar agregados de otras más pequeñas. La forma de las mismas es redondeada, pero sin un efecto apreciable de los tratamientos de sulfatación del gel precursor calcinado, solamente modificaciones posiblemente producidas por las condiciones del ataque de la disolución ácida. En el caso de geles de circonia sulfatados antes de calcinar a 600°C durante 2 horas, si no se emplea peróxido de hidrógeno como aditivo, el tamaño cristalino es muy pequeño e inferior a 10 nm, dando lugar a partículas muy homogéneas que pueden constituir, a veces, grandes agregados de cientos de nanómetros.

Asimismo, se comprueba por microscopía electrónica de transmisión que en los polvos de circonia obtenidos a partir de un gel precursor con peróxido de hidrógeno como aditivo modificador, sulfatados y calcinados a 600°C durante 2 horas, aparecen claramente dos clases de morfologías que esta técnica es capaz de detectar. Una es similar a la mencionada anteriormente, presentando las partículas tamaños pequeños y constituyendo agregados. La otra está caracterizada por tamaños de partículas mayores y apareciendo éstas con un aspecto esponjoso, lo que recuerda a los polvos obtenidos únicamente a partir de geles sulfatados como precursores de la circonia.

De todo lo anterior, se vuelve a destacar que es importante la secuencia que se siga para llevar a cabo los tratamientos químicos descritos según el procedimiento de la invención para obtener los resultados finales que permiten controlar el proceso de obtención de los polvos de circonia. En consecuencia, ello permite establecer a priori las condiciones de preparación de polvos nanométricos con determinadas características texturales y estructurales.

Los resultados anteriormente descritos indican que los polvos nanométricos de dióxido de circonio obtenidos con el procedimiento de la invención presentan aplicaciones potenciales como catalizador, que posee propiedades específicas de acidez y área superficial con anclaje de grupos sulfato en una fase tetragonal, soporte de catalizadores, electrolito sólido y materia prima cerámica para la preparación de materiales avanzados, dado que se logra modificar mediante tratamiento químico de los geles precursores su superficie específica, el tamaño y forma de las partículas y su grado de homogeneidad, así como la estructura de la fase cristalina producida por tratamiento térmico.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable que comprende las etapas de:

- 5
- a) preparación de una disolución de cloruro de circonilo en agua a una concentración comprendida entre 0,1 y 0,6 M.
  - 10 b) adición a la disolución preparada en la etapa anterior de una base alcalina a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C, preferentemente 25°C, para precipitar un gel que contiene hidróxido de circonio.
  - c) lavado del gel precipitado en la etapa anterior con agua destilada en una proporción comprendida entre 1/1 y 1/100 v/v hasta eliminación completa de los cloruros presentes.
  - 15 d) secado de la pasta obtenida en la etapa anterior a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C, preferentemente 110°C, durante un tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, preferentemente 12 horas.
  - 20 e) calcinación del gel seco obtenido a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C, preferentemente 600°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, preferentemente 2 horas

**caracterizado** porque dicho procedimiento comprende además las etapas de:

- 25
- 1) adición a la disolución acuosa de cloruro de circonilo de una disolución acuosa al 30% p/v de peróxido de hidrógeno con una relación molar inicial  $ZrO_2:H_2O_2$  comprendida entre 1:1 y 1:20, como paso previo a la adición de la base alcalina precipitante.
  - 30 2) envejecimiento en el medio de reacción del gel precipitado conteniendo hidróxido de circonio durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 60 minutos, preferentemente 30 minutos, antes de la etapa de lavado.
  - 35 3) sulfatación del gel seco y antes de la calcinación mediante impregnación a una temperatura comprendida entre 20-30°C, preferentemente 25°C, con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 0,5-4M, con una proporción entre 100 y 500 mL de ácido disuelto por cada 100 gramos de gel en polvo seco y durante un tiempo comprendido entre 0 y 2 horas, preferentemente 1 hora, seguido de secado a una temperatura comprendida entre 90 y 120°C, preferentemente 110°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 0 y 15 horas, preferentemente 12 horas
  - 40 obteniéndose polvos de circonia con superficies específicas comprendidas entre 15-110 m<sup>2</sup>/g, tamaños de partícula nanométricos en un rango < 10-100 nm y una proporción de fase cristalina tetragonal estable de al menos el 90% molar.

45 2. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la concentración de la disolución de cloruro de circonilo en agua es 0,5 M.

50 3. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el pH de la disolución de cloruro de circonilo una vez añadida la base alcalina, está comprendido entre 8 y 10, preferentemente 9,5.

55 4. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque la base alcalina se añade a la disolución de cloruro de circonilo en una proporción cloruro de circonilo/base alcalina comprendida entre 20/1 y 5/1 v/v.

60 5. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque se utiliza como base alcalina una disolución de amoníaco a una concentración comprendida entre el 10% y el 24% en peso.

## ES 2 190 300 B1

6. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la disolución de amoníaco tiene una concentración del 24 % en peso.

5 7. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque disolución acuosa al 30 % p/v de peróxido de hidrógeno se añade a la disolución acuosa de cloruro de circonilo con una relación molar inicial  $ZrO_2:H_2O_2$  de 1:10.

10 8. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque la sulfatación se realiza mediante impregnación con 300 mL de disolución de ácido sulfúrico 2M por cada 100 gramos de gel en polvo seco.

15 9. Procedimiento para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio con modificación de su superficie específica y estructura tetragonal estable según las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque el producto resultante de la calcinación, siempre y cuando no se haya realizado en una etapa previa, se sulfata por impregnación a 25°C con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de concentración 2M con una proporción óptima de 300 mL de ácido disuelto por cada 100 gramos de gel en polvo seco  
20 y durante un tiempo de 1 hora, secándose el producto sulfatado durante 12 horas a una temperatura de 110°C.

10. Utilización de los polvos nanométricos de óxido de circonio obtenidos mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1-9 para la preparación de catalizadores sulfatados de circonia que contengan  
25 de 2-3,5 grupos sulfato por  $nm^2$ , presenten estructura tetragonal estable y tamaño cristalino inferior a 10-20 nm.

11. Utilización de los polvos nanométricos de óxido de circonio obtenidos mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1-9 como materias prima para la preparación de materiales cerámicos avanza-  
30 dos.

35

40

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 190 300

② N° de solicitud: 200000243

③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.02.2000**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/48, 35/486, 35/624

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	NAVIO, J.A. y col. Effects of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> species on the crystalline structure and surface properties of ZrO <sub>2</sub> processed by alkaline precipitation. Chemistry of Materials, 1997, Vol. 9, N° 5, páginas 1256-1261, ISSN 0897-4756. Todo el documento.	1-11
A	JP 62-212224 A (TAIYO YUDEN, CO.) 18.09.1987 (resumen) HCAPLUS [en línea] [recuperado el 23.06.2003]. Recuperado de STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.). N° de acceso 1988:80681.	1
A	JP 62-128924 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 11.06.1987 (resumen) HCAPLUS [en línea] [recuperado el 23.06.2003]. Recuperado de STN International, Columbus, Ohio, (EE.UU.). N° de acceso 1987:619919.	1
A	JP 61-270217 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 29.11.1986 (resumen) HCAPLUS [en línea] [recuperado el 23.06.2003]. Recuperado de STN International, Columbus, Ohio, (EE.UU.). N° de acceso 1987:161534.	1
A	JP 61-141620 A (KATO ETSURO) 28.06.1986 (resumen) HCAPLUS [en línea] [recuperado el 23.06.2003]. Recuperado de STN International, Columbus, Ohio, (EE.UU.). N° de acceso 1986:555547.	1
A	JP 58-172233 A (KATO ETSURO) 11.10.1983 (resumen) HCAPLUS [en línea] [recuperado el 23.06.2003]. Recuperado de STN International, Columbus, Ohio, (EE.UU.). N° de acceso 1984:55923.	1

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.06.2003

Examinador

E. Albarrán Gómez

Página

1/2



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 190 300

② Nº de solicitud: 200000243

③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.02.2000**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/48, 35/486, 35/624

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5238625 A (SOLLOID RESEARCH INST) 24.08.1993, todo el documento.	1

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.06.2003

Examinador

E. Albarrán Gómez

Página

2/2