



(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C01G 23/047 (2006.01) C01B 13/34 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01) C01F 17/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/IB20 16/058022

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de diciembre de 2016 (27.12.2016)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P20150104299

28 de diciembre de 2015 (28.12.2015)

AR

(71) Solicitantes: CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET) [AR/AR]; Godoy Cruz 2290 piso 10, Buenos Aires C1425FQB (AR). COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA) [AR/AR]; Av. del Libertador 8250, Buenos Aires C1429BNP (AR). INIS BIOTECH LLC [US/US]; 203 NE Front Street, Suite 101, Milford, Kent County, DE 19963 (US).

(72) Inventores: SOLER ILLIA, Galo Juan de Avila Arturo; Iberá 2458 1º piso dto. 6, Buenos Aires C1429 (AR).

LOMBARDO, María Verónica; G. Hudson 1338 dto. 6, Villa Maipú, San Martín - Prov. de Buenos Aires B1650KNA (AR). ZELCER, Andrés; Olga Cossettini 1190 depto 405, Buenos Aires C1107CED (AR). FRANCESCHINI, Esteban; Nicolás Avellaneda 1340 1A, Córdoba X5000LKF (AR).

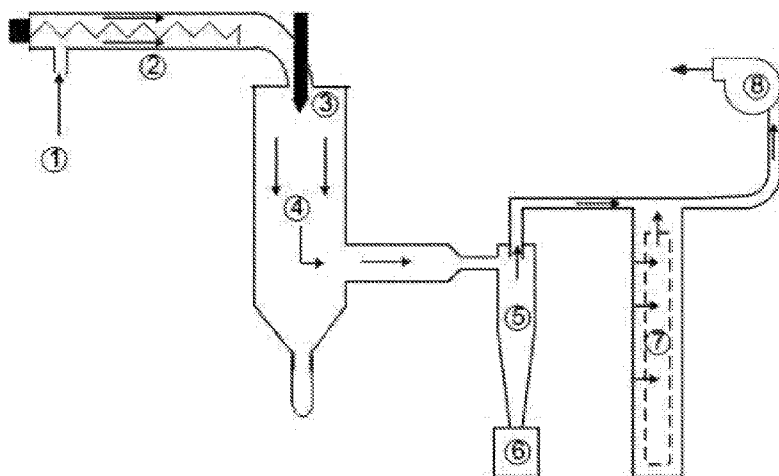
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL PARTICLES OF MESOPOROUS METAL OXIDES HAVING A CONTROLLED COMPOSITION, SURFACE AREA, POROSITY AND SIZE

(54) Título : UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y TAMAÑO CONTROLADOS



(57) Abstract: A method is disclosed for producing spherical particles of mesoporous metal oxides having a controlled composition, surface area and porosity, comprising the preparation of a stable dispersion (sol) of transition metal oxide precursor species in a water-based solvent system, followed by aerosol drying and a controlled thermal treatment.

(57) Resumen: Se revela un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

FIGURA 1

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

**UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS
ESFÉRICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MESOPOROSOS DE
COMPOSICIÓN, ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD Y
TAMAÑO CONTROLADOS**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los métodos de producción de polvos micronizados por aerosol son ampliamente conocidos (ver T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley, 1998, ISBN: 978-0-471-24669-5). Recientemente, se han desarrollado y patentado métodos de producción de polvos mesoporosos usando el procedimiento conocido como autoensamblado inducido por evaporación (AEIE, también llamado EISA por sus siglas en inglés). Estos métodos utilizan, en general, una alta proporción de solventes volátiles e inflamables, tales como alcoholes, lo que o bien restringe su aplicación o bien encarece su síntesis. Esto se debe a que se necesitan circuitos cerrados (tipo "cióse loop") para evitar la ignición de los solventes en contacto con aire u oxígeno, a las temperaturas de secado. La totalidad de los métodos reportados de síntesis de este tipo de partículas por aerosol

presenta limitaciones para la aplicación a gran escala debido a uno o más de los siguientes problemas: a) se parte de soluciones precursoras con alto contenido de componentes orgánicos volátiles, los cuales representan un riesgo ambiental, b) se utilizan soluciones precursoras con alto contenido de componentes inflamables, lo que representa un riesgo de incendio y c) para controlar la hidrólisis y la condensación de los precursores inorgánicos, se emplean soluciones precursoras de acidez extrema ($\text{pH} < 0$); en especial, estas soluciones suelen contener un alto contenido de ácidos minerales por lo que, además, representan un riesgo ambiental y pueden requerir de materiales especiales para su procesamiento.

En publicaciones previas de los inventores de la presente, se describe la síntesis de películas delgadas mesoporosas de óxido de zirconio controlando la condensación inorgánica por medio de acetilacetato en mezclas alcohol-agua (A. Zelcer y G. J. A. A. Soler-Illia, *One-step preparation of UV transparent highly ordered mesoporous zirconia thin films* J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 1359) o de micropartículas mesoporosas por aerosol usando mezclas de solventes alcohol-agua, en medio ácido (P. Z. Araujo et al, "Aerosol-assisted Production of Mesoporous Titania Microspheres (MTM) with Enhanced Photocatalytic Activity: The Basis of an Improved Process", ACS Applied Materials and Interfaces, 2010, 2, 1663). No obstante, no se ha encontrado divulgada la producción de micropartículas por aerosol a partir de soluciones de base acuosa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de $20\mu\text{m}$, que comprende las etapas de:

- i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,
- ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,
- iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,
- iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,
- v) eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Se describe un esquema del *Spray Dryer* utilizado donde, (1) inyector de aire, (2) calefactor eléctrico, (3) boquilla de rociado, (4) cámara de secado, (5) ciclón separador, (6) vaso de colección, (7) filtro de salida, (8) bomba .

Figura 2: Se presentan micrografías FESEM para algunos de los óxidos mesoporosos sintetizados.

Figura 3: Figuras A y B: Micrografías TEM (60kV) para los materiales sintetizados. A) TiO_2 mesoporoso y B) $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporoso. Figura c: micrografía FESEM de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ mesoporoso .

Figura 4: Distribución de tamaño de poros correspondiente a un aerosol de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. En el inserto, se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de $20\mu\text{m}$, que comprende las etapas de

- i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,
- ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,
- iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,
- iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,
- v) eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

En realizaciones particulares de la invención, el surfactante es un polímero en bloque el cual, de preferencia, se selecciona entre los éteres de alcoholes grasos de polioxi etileno y los poloxámeros. En una realización especialmente preferida de la invención, el surfactante se selecciona entre los comercializados como Pluronic® y Brij®.

En otras realizaciones particulares de la invención, los agentes estabilizantes a utilizar se seleccionan entre los agentes ácidos y los agentes complejantes. De manera

particular, el agente ácido se selecciona entre los ácidos orgánicos como, por ejemplo, los ácidos acético, glicólico y láctico, etc., y los ácidos inorgánicos como, por ejemplo, los ácidos nítrico, clorhídrico, etc. En otras realizaciones particulares, el agente complejante se selecciona entre 2,3-pentanodionato, glicolato, acetoacetato y lactato.

De esta manera, el procedimiento de la invención presenta las siguientes características y ventajas distintivas.

a) El método de producción por aerosol es escalable industrialmente y permite la producción continua.

b) El tamaño medio de las partículas puede ajustarse mediante la correcta elección de las condiciones de preparación, tanto de la solución precursora (concentraciones, etc) como del proceso de generación del aerosol (boquilla, flujos de aire y solución precursora, etc.).

c) Las partículas son dispersables en líquidos.

d) Al utilizarse únicamente agua como solvente o una baja proporción de solventes orgánicos (menos de 25% en masa), se elimina el riesgo de ignición. Esto permite trabajar bajo atmósfera de aire (a diferencia de otros métodos que requieren gases inertes), resultando un método seguro y de bajo costo.

e) Al no usar solventes orgánicos, se emplea una menor cantidad de orgánicos volátiles (VOC), resultando menos perjudicial para el medio ambiente.

f) Permite la utilización de ácido acético u otros ácidos orgánicos en lugar de ácidos inorgánicos (HCl, etc). De esta manera, el procedimiento de la invención resulta ser más amigable con el medio ambiente y permite llevar a cabo el proceso usando equipos de acero, el cual es normalmente es

atacado por el HCl

g) Se pueden usar soluciones menos ácidas que las empleadas en otros métodos reportados

h) El tamaño y volumen poroso total se pueden controlar variando la proporción y tipo de anfifilo

i) El procedimiento permite utilizar simultáneamente precursores de distintos metales, por lo que se pueden obtener tanto óxidos puros como mixtos, modificando únicamente la composición inicial de las soluciones acuosas precursoras, manteniendo los otros componentes inalterados.

j) El procedimiento presenta una alta eficiencia y la relación gramo metal en el óxido obtenido en función del gramo de metal en la solución precursora llega a ser del 95 %.

Así, de manera particular, la presente invención proporciona un método para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada, mediante un procedimiento que comprende la preparación de una dispersión (sol) estable de especies precursoras de óxidos de metales de transición en un sistema solvente de base acuosa, seguido por el secado en aerosol y tratamiento térmico controlado. La dimensión de las partículas así obtenidas se encuentra en el rango comprendido de entre alrededor de 50nm y alrededor de $20\mu\text{m}$ y, de manera particular, entre alrededor de 0,5 y alrededor de 3 micrómetros.

Los materiales obtenidos mediante el método de la invención presentan una elevada área superficial y poros monodispersos, cuyo diámetro puede controlarse entre 2 y 20 nm mediante el uso de un tensioactivo que actúa como molde

supramolecular de poros. En particular, el método utiliza el autoensamblado de surfactantes inducido por la evaporación (AEIE, ref: c. Brinker et al, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579) para formar micropartículas mesoporosas a partir de soluciones acuosas con muy bajo contenido de material orgánico. Si bien el procedimiento general de producción de microesferas mesoporosas ha sido reportado (ref: c. Boissiere et al., *Adv. Mater.* 2011, 23, 599-623. "*Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation-induced self-assembly of surfactant templates in aerosoles*" patente US 7,879,304, Ward y col.), hasta el momento siempre se han usado mezclas de solventes volátiles, con los consabidos riesgos de uso y el encarecimiento del proceso. Por lo tanto, la presente invención comprende el control de la condensación inorgánica mediante un aditivo que compleja los centros metálicos, el uso de tensioactivos para el control del tamaño de poro y el uso de solventes de base acuosa en aerosol, para obtener un óxido particulado de porosidad calibrada en el orden de los nanómetros. El método de producción por aerosol es escalable industrialmente mientras que los precursores a ser utilizados son económicos.

De acuerdo con la invención, resulta posible utilizar una gran variedad de precursores inorgánicos para variar la naturaleza del óxido y una amplia gama de tensioactivos porógenos para controlar tamaño de poro y área superficial.

El uso de un complejante orgánico permite usar condiciones más suaves de producción y evitar el uso de ácidos fuertes que podrían deteriorar el equipo de aerosol. La ventaja principal de partir de soluciones acuosas, es que se minimiza el uso de solventes y componentes orgánicos. Estos componentes pueden ser fuente de contaminación (orgánicos

volátiles, VOC), por lo que el método puede ser considerado de "química verde" y al estar en baja proporción (menos de 25% en masa) se elimina el riesgo de ignición, resultando en un método más seguro. Adicionalmente, estas partículas pueden ser funcionalizadas, tanto en el interior del poro como en su exterior (ref: F. de Juan y E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **2000** 12, 430), lo que le otorga propiedades ventajosas de interés.

Los polvos micronizados altamente porosos obtenidos de acuerdo con el método de la invención podrían ser utilizados en una gran variedad de industrias. A modo de ejemplo ilustrativo, se pueden mencionar:

- a) Catálisis: óxidos de composición variable con alta área superficial y porosidad controlada, para todo tipo de reacciones heterogéneas. (Por ejemplo, para ser utilizados en las industrias alimenticia, petrolera, etc.)
- b) Cosmética: pigmentos, materiales de índice de refracción controlado, pantallas protectoras, etc.
- c) Pinturas, recubrimientos y tratamiento de superficies: pigmentos, antioxidantes, refuerzos mecánicos (cargas) .
- d) Medicina: excipientes avanzados o transporte y liberación controlada de principios activos y fármacos.
- e) Energía: electrodos y membranas de celdas de combustible, celdas solares. Purificación (CO PROX) y generación (reacción de WGS) de hidrógeno.
- f) Otros campos: sensores permeoselectivos, conservación de alimentos, eliminación de olores, preparación de precursores cerámicos avanzados, etc.

De acuerdo con el método de la invención, se utiliza una

solución de partida acuosa, de acidez comparativamente baja. El mecanismo propuesto produce partículas esféricas de óxidos metálicos de tamaño monodisperso, utilizando el AEIE de surfactantes en aerosoles de soluciones con bajo contenido de material orgánico.

En una realización particular de la invención, un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial y porosidad controlada puede comprender las siguientes etapas :

i) Preparar soluciones precursoras estabilizadas disolviendo precursores metálicos (alcóxidos de zirconio y de titanio, cloruros o nitratos de cerio y de itrio, o una mezcla de los mismos) en un solvente complejante. El solvente está compuesto por una mezcla de acetilacetionato (sinónimos: pentanodiona , acac) y un ácido (siendo este, de preferencia, ácido acético aunque podrían utilizarse otros ácidos, incluso ácidos minerales)

ii) Diluir la solución precursora en agua o en una solución acuosa, para obtener una solución diluida para producir aerosoles. En particular, el contenido total de orgánicos volátiles en esta solución diluida es de menos del 25% en masa, pudiendo llegar, de preferencia, a ser menos que el 10%.

iii) Disolver surfactantes (*Pluronic* P123[®] o *Pluronic* F127[®]) a esta solución diluida, ya sea luego del paso ii) o habiéndolos disuelto previamente en el agua utilizada para realizar la dilución en dicho paso.

iii) Obtener pequeñas gotas de la solución diluida de tamaño

monodisperso utilizando un generador de aerosoles,

iv) Evaporar el solvente de las gotas así obtenidas, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,

v) Someter las esferas a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,

vi) Eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

Así, a partir de la realización particular arriba mencionada pueden observarse alguna de las ventajas comparativas de la presente invención que surgen de la diferencia en la composición de la solución precursora. En particular, su menor contenido de componentes orgánicos volátiles (menor inflamabilidad y riesgo de explosión, así como menor contaminación) y la posibilidad de eliminar totalmente el uso de ácidos inorgánicos, en especial ácido clorhídrico, los cuales atacan a los aceros utilizados como material de preferencia en las cañerías y en la construcción de equipos de aerosol. El reemplazo de los solventes orgánicos por agua como medio de síntesis permite, además, trabajar con aire en condiciones donde se produciría la combustión de solventes orgánicos en ausencia de una atmosfera inerte.

El tamaño de las partículas, de los poros, la composición y el grado de cristalinidad del material pueden controlarse cambiando la composición de la solución precursora, las condiciones de generación del aerosol y el tratamiento térmico. El procedimiento de la invención permite la producción continua de material pudiendo sintetizar grandes cantidades con un rendimiento que llega a ser superior al 95%.

Tal como se comentó más arriba, los desarrollos de partículas

esféricas de materiales mesoporosos por medio de un proceso de aerosol se basan en el autoensamblado inducido por evaporación (AEIE, también llamado EISA por sus siglas en inglés). Esto ha dado lugar a una nutrida bibliografía y numerosas patentes, (ver referencias en Ward et al. *Monodisperse mesoporous silica microspheres formed by evaporation- Induced Self-Assembly of Surfactant Templates in Aerosols* US PATENT 7,879,304 B1). El control del proceso de evaporación requiere del uso de mezclas de solventes que generalmente llevan alcoholes de bajo peso molecular (cf. *Spray pyrolysis synthesis of mesoporous NbRuO₂ as electrocatalyst supports in fuel cells*, US 8,333,941 B1, *Making nanocrystalline mesoporous spherical particles*; US 20120001357 A1). Así, la divulgación de los documentos arriba mencionados, se incorporan a la presente, como referencia, en su totalidad.

Partir de mezclas con alto contenido de solventes inflamables implica una limitación tecnológica: se necesita operar bajo atmósfera estanca y controlada de bajo contenido de oxígeno, para evitar explosiones debidas al calentamiento de los solventes por encima del *flash point*. Esto encarece el procesado por las medidas de seguridad necesarias, y el uso de gases inertes en vez de aire. Por el contrario, el método de acuerdo con la presente invención está adaptado para su uso en soluciones acuosas, lo que permite la formación de aerosol en condiciones en las que no ocurre la inflamación (el porcentaje en masa de componentes orgánicos se encuentra por debajo del 25% e incluso de 10%). Además, el control de la condensación por medio de un agente de complejación, técnica utilizada en las tecnologías sol-gel, permite utilizar soluciones de menor acidez y ácidos orgánicos. Esto

da como resultado soluciones precursoras que son menos agresivas en general y, en particular, con el cuerpo del equipo generador de aerosol. Esto permite usar equipos de más bajo costo, ya que no se requiere la utilización de piezas teflonadas .

En realizaciones particulares de la invención, algunas de las cuales se incorporan en los ejemplos de realización que se incorporan a continuación, se ha ensayado la posibilidad de producir una diversidad de partículas de diferentes óxidos MO_2 (M=Ti, Zr, Ce, u óxidos mixtos) en un equipo de spray-drying comercial (*Büchi* Mini Spray Dryer B-290), con altos rendimientos (ca. 95%) .

Para describir mejor la invención, a continuación se incluyen ejemplos de realización. Estos ejemplos se brindan solamente a efectos ilustrativos y de ninguna manera limitan el alcance de la misma. Así, la presente invención comprende cualesquiera y todas las variaciones que resultan evidentes como resultado de las enseñanzas provistas en la presente.

EJEMPLOS

A continuación se describe el método general de preparación, acompañado de ejemplos entre los numerosos sistemas explorados, que ilustran la manera de preparar los compuestos y de controlar su porosidad.

Se prepararon soluciones precursoras de aerosoles de óxidos metálicos mesoporosos utilizando, como mezcla complejante, una solución de Ácido acético glacial :Acetilacetato (ACAC) 1:1 (en masa) . A una masa de 2,775 g de esta mezcla se le agregaron 1.2×10^{-3} moles de los precursores metálicos y 42,86 g de agua milliQ. Por último se agregó un 0.43 % p/p de

Pluronic F127® como agente estructurante. La relación final de moles de ACAC : moles de metal fue 2:1.

Los precursores metálicos utilizados se eligieron según el material a sintetizar. En sistemas usados como ejemplo, se utilizó la siguiente composición inicial:

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Zr (propoxido 70% en isopropanol), Ti (isopropoxido), $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A partir de diferentes mezclas de estos precursores se sintetizaron aerosoles de ZrO_2 , ZrCeO_4 , ZrY_2O_5 , TiO_2 .

Se utilizó un equipo comercial de producción de aerosoles, el Büchi B-290 Mini Spray Dryer, esquematizado en la Figura 1.

Estos materiales fueron sintetizados sistemáticamente y caracterizados por diferentes técnicas (SEM, EDS, BET, TEM), mostrando así que el método es reproducible. Todos los materiales fueron calcinados inmediatamente luego de su síntesis en estufa a 350 °C, durante dos horas, para remover los surfactantes.

A continuación se muestran resultados de la síntesis de cuatro tipos de materiales de diferente composición, la cual fue llevada a cabo tal como se describe arriba, utilizando los siguientes parámetros de síntesis del sistema aerosol Büchi B-290:

Aspiración: 100%

Flujo de gas carrier: 40%

Temperatura del inlet: 220 °C

Flujo del inyector: 10%

Se obtuvieron imágenes SEM de todos los materiales

sintetizados utilizando un FESEM Supra 40 (ZeissCompany). Algunos ejemplos de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 2. En ella puede observarse que las partículas formadas presentan una morfología esférica, mayoritariamente con un diámetro de aproximadamente 500 nm, obtenido a partir de los histogramas construidos analizando al menos 150 partículas en las micrografías SEM. La mayor parte de las partículas (86-98%) presentan tamaños submicrométricos .

De los análisis EDS se obtiene que los óxidos formados no contengan impurezas metálicas, correspondiendo las composiciones obtenidas con las relaciones molares iniciales de los precursores utilizados en la preparación de la solución. De esta manera, se demuestra que el control de la composición puede ser predeterminado.

En la Figuras 3a y 3b se muestran micrografías TEM (60kV) para los materiales sintetizados. Si bien las limitaciones del microscopio utilizado impidieron obtener una imagen de la parte central de las esferas del material, puede observarse porosidad en las partículas pequeñas y en los bordes, donde el espesor es menor. En la Figura 3c se muestra la ampliación de una micrografía de FESEM tomada a una partícula de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ donde se observa la rugosidad sobre la superficie de la partícula originada por la mesoporosidad obtenida por la utilización de Pluronic F127® como surfactante. Esta porosidad puede ser confirmada mediante micrografías electrónicas de transmisión (TEM) .

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 muestran que los sistemas poseen diámetros de poros de entre 4-8 nm. En la Figura 4 se muestra un ejemplo para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ preparado usando F127 como surfactante, en donde se observa una distribución

de tamaños de poros estrecha. Utilizando diferentes tensioactivos como Pluronic F127 o P123, Brij 56 o Brij 58, Tween, CTAB, o variando su concentración en las soluciones de partida, puede regularse el tamaño de poro entre 2 y 10 nm. Recurriendo a agentes de hinchado de poros, puede accederse a diámetros mayores.

Dependiendo del tipo de material sintetizado, los rendimientos alcanzaron valores por encima de 95% (masa obtenida/masa calculada) .

REIVINDICACIONES

1) Un procedimiento para la obtención de partículas esféricas de óxidos metálicos mesoporosos de composición, área superficial, porosidad y tamaño controlados, en donde el tamaño de dichas partículas se encuentra en el rango de entre alrededor de 50nm y alrededor de $20\mu\text{m}$, caracterizado porque comprende las etapas de:

- i) combinar en una solución acuosa uno o más precursores metálicos con un surfactante y agentes estabilizantes,
- ii) obtener pequeñas gotas de solución de tamaño monodisperso utilizando un generador de aerosoles,
- iii) evaporar el solvente, de manera de inducir el ensamblado del surfactante,
- iv) someter a un tratamiento térmico para promover la condensación del óxido metálico y,
- v) eliminar el surfactante por vías térmicas o químicas.

2) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el surfactante es un polímero en bloque.

3) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque dicho polímero en bloque se selecciona entre los éteres de alcoholes grasos de polioxietileno y los poloxámeros.

4) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes estabilizantes se seleccionan entre los agentes ácidos y los agentes complejantes.

- 5) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho agente ácido se selecciona entre los ácidos orgánicos.
- 6) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho ácido orgánico se selecciona entre los ácidos acético, glicólico y láctico.
- 7) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 4, caracterizado porque dicho agente ácido es un ácido inorgánico .
- 8) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación anterior, caracterizado porque dicho ácido inorgánico se selecciona entre los ácidos nítrico y clorhídrico.
- 9) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 1, caracterizado porque dichos precursores metálicos se seleccionan entre las sales metálicas, los alcóxidos metálicos o una mezcla de los mismos
- 10) Un procedimiento de acuerdo con reivindicación 4, caracterizado porque dicho agente complejante se selecciona entre 2,3-pentanodionato, glicolato, acetoacetato y lactato.

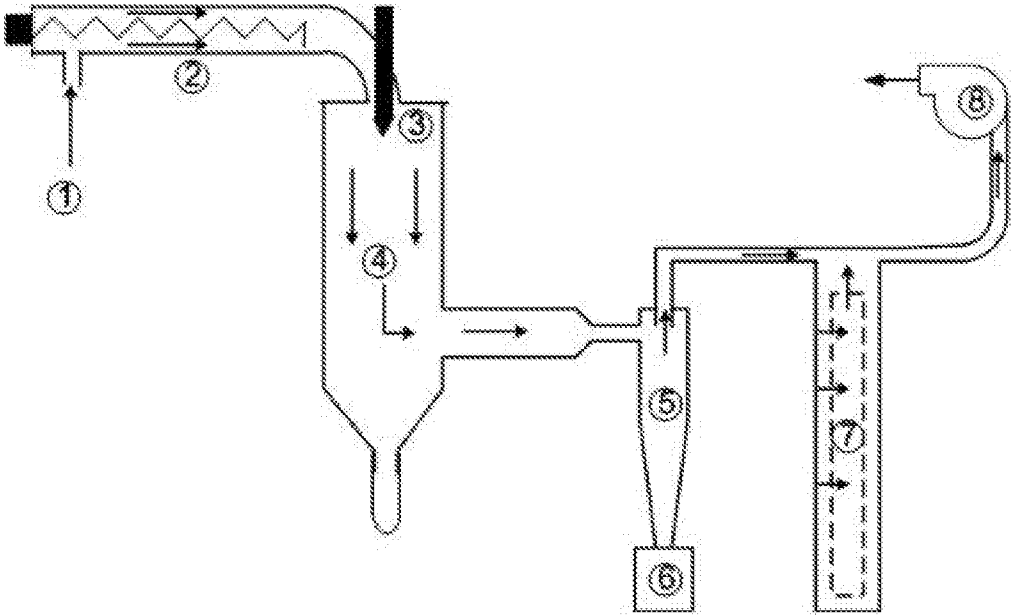


FIGURA 1

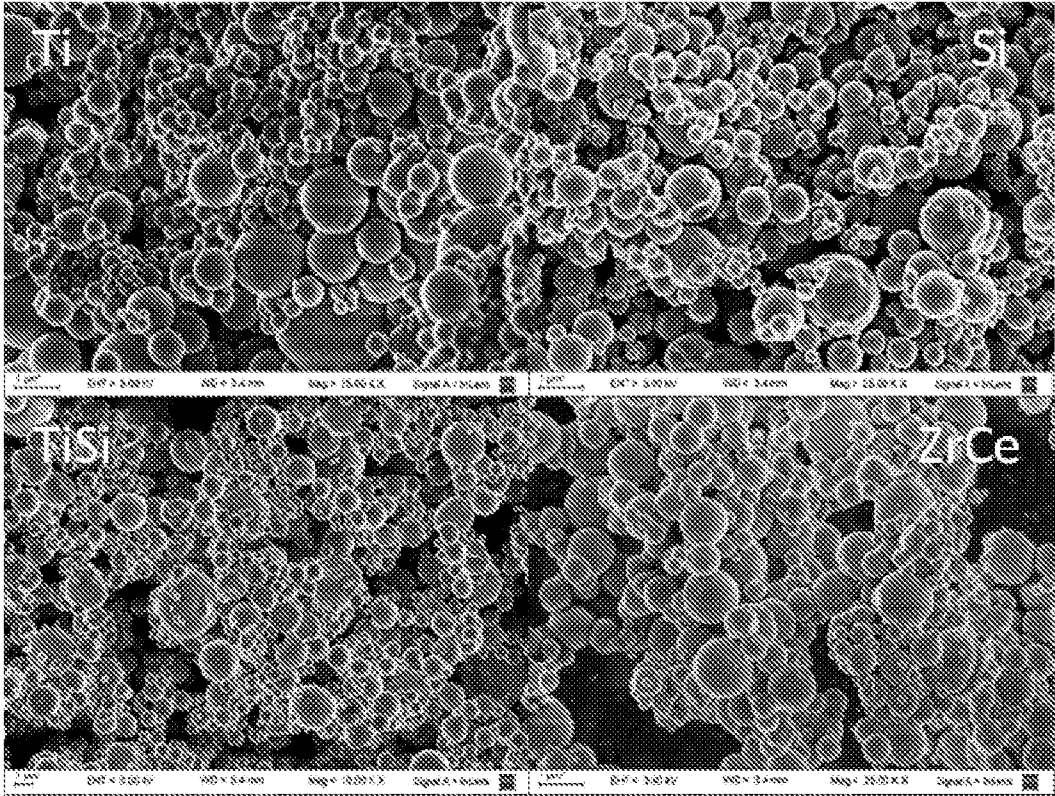
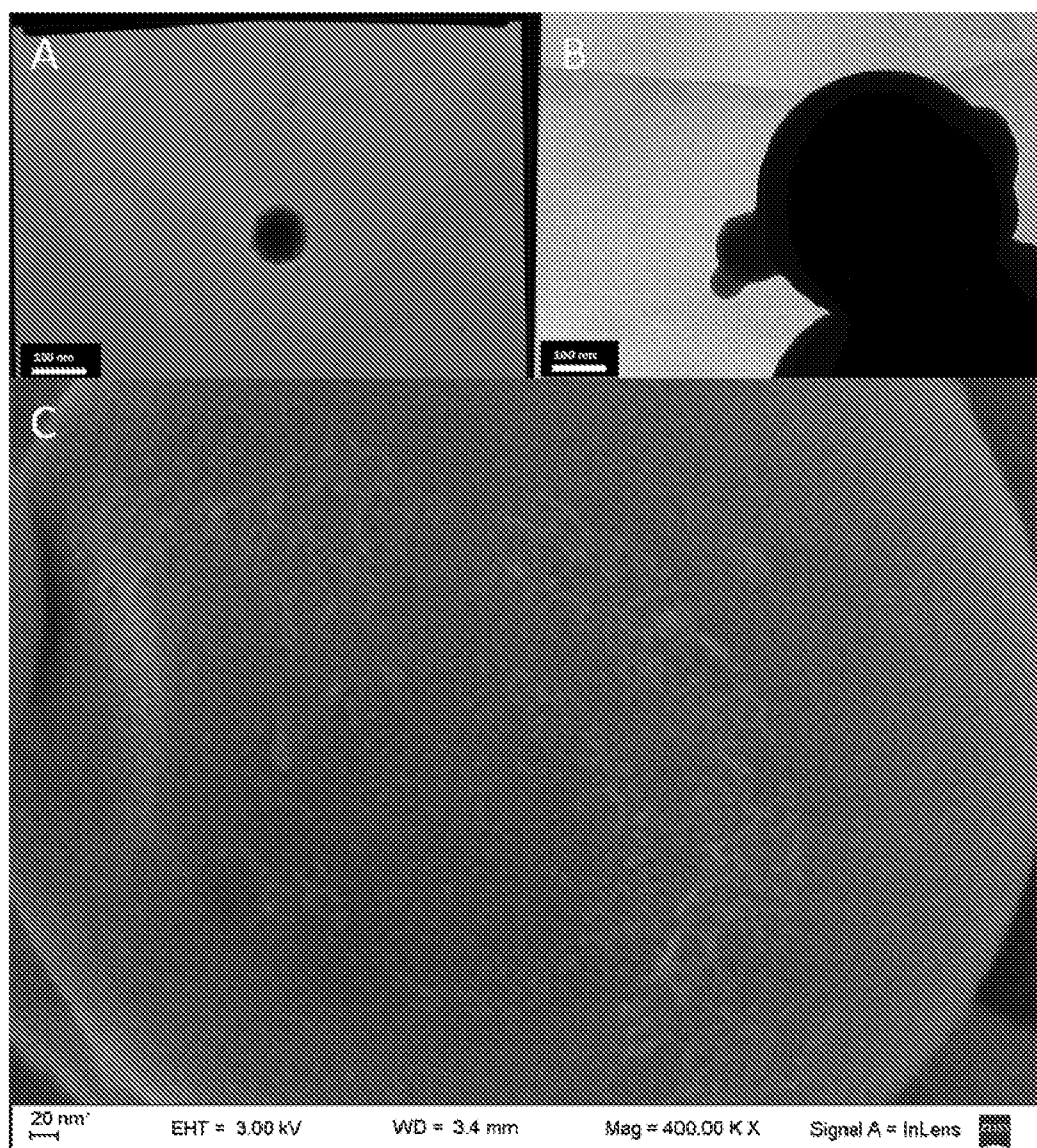


FIGURA 2

**FIGURA 3**

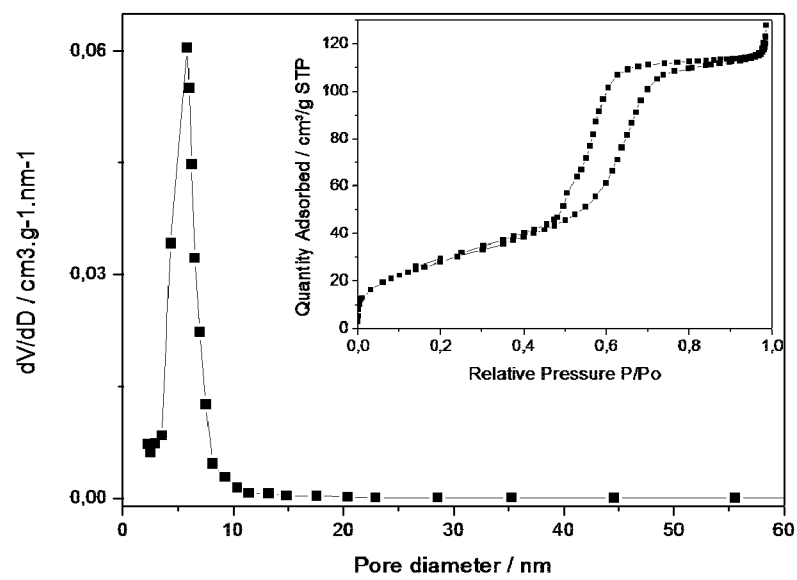


FIGURA 4

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/058022

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. C01G23/047 C01G25/02 C01B 13/34 C01F17/00
ADD.

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01G C01B C01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) E P O · I n t e r n a l , W P I Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 7 879 304 B1 (WARD TIMOTHY L [US] ET AL) 1 Febrero 2011 (2011-02-01) Revindicaciones 1-23	1-10
X	US 8 333 941 B1 (ATANASSOV PLAMEN [US] ET AL) 18 Diciembre 2012 (2012-12-18) Revindicaciones 1-4 Columna 2, líneas 52-64 Columna 3, líneas 21-34 Columna 6, líneas 4-18	1-10
A	US 2011/150735 A1 (ROBERTS JEFFERY J [US] ET AL) 23 Junio 2011 (2011-06-23) Revindicaciones 11	1-10
A	US 8 911 864 B1 (PETSEV DIMITER N [US] ET AL) 16 Diciembre 2014 (2014-12-16) Todo el documento	1-10

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
15 Mayo 2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
02 Junio 2017

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

Funcionario autorizado

Gerwann , Jochen

N° de fax

N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/IB2016/058022

US 7879304	B1	01--02--2011	US 7879304	B1	01--02--2011
			US 2004005352	A1	08--01--2004

US 8333941	B1	18--12--2012	NONE		

US 2011150735	A1	23--06--2011	NONE		

US 8911864	B1	16--12--2014	US 8911864	B1	16--12--2014
			US 9260311	B1	16--02--2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/058022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G23/047 C01G25/02 C01B13/34 C01F17/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G C01B C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 879 304 B1 (WARD TIMOTHY L [US] ET AL) 1 February 2011 (2011-02-01) claims 1-23 -----	1-10
X	US 8 333 941 B1 (ATANASSOV PLAMEN [US] ET AL) 18 December 2012 (2012-12-18) claims 1-4 column 2, lines 52-64 column 3, lines 21-34 column 6, lines 4-18 -----	1-10
A	US 2011/150735 A1 (ROBEPJS JEFFERY J [US] ET AL) 23 June 2011 (2011-06-23) claim 11 -----	1-10
A	US 8 911 864 B1 (PETSEV DIMITER N [US] ET AL) 16 December 2014 (2014-12-16) the whole document -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2017

Date of mailing of the international search report

02/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2016/058022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7879304	B1	01-02-2011	US 7879304 B1 01-02-2011
			US 2004005352 A1 08-01-2004
US 8333941	B1	18-12-2012	NONE
US 2011150735	A1	23-06-2011	NONE
US 8911864	B1	16-12-2014	US 8911864 B1 16-12-2014
			US 9260311 B1 16-02-2016