

①9

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 170 675**

②1 Número de solicitud: 200001597

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>: C01G 9/02

C22B 19/04

①2

PATENTE DE INVENCION

B1

②2 Fecha de presentación: **27.06.2000**④3 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2002**Fecha de concesión: **12.11.2000**④5 Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2003**④5 Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.12.2003**⑦3 Titular/es: **Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**⑦2 Inventor/es:  
**Fernández Lozano, José Francisco;  
Rodríguez-Paez, Jorge Enrique;  
Caballero Cuesta, Amador;  
Villegas Gracia, Marina Pilar;  
Durán Botia, Pedro y  
Moure Jiménez, Carlos**⑦4 Agente: **No consta**⑤4 Título: **Procedimiento de obtención de partículas de ZnO con morfología acicular.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de obtención de partículas de ZnO con morfología acicular.

La presente invención utiliza el método de precipitación controlada para obtener partículas de ZnO con morfología acicular. A través del control de los parámetros de formación de precursores intermedios de compuestos de cinc y la evolución de dichos precursores intermedios mediante el lavado con agua destilada de la suspensión coloidal se obtiene hidróxido de cinc. La destilación entre 100-150°C de una suspensión acuosa del hidróxido de cinc produce la formación de partículas de óxido de cinc con morfología acicular. El tamaño de las partículas varía con las condiciones de obtención, siendo el tamaño estándar de 0.5  $\mu\text{m}$  de diámetro y 5-8  $\mu\text{m}$  de longitud. La eficacia del procedimiento es superior al 90 %.

ES 2 170 675 B1

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

## DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de partículas de ZnO con morfología acicular.

### 1. Campo de la invención

Materiales. Obtención de partículas de ZnO con forma acicular por precipitación.

### 2. Estado de la técnica

El óxido de cinc de gran pureza es un producto de amplio espectro de utilización por la producción de cerámicas, medicinas, pinturas, termoplásticos y vulcanizado de caucho, entre otros. Cerca de 160.000 toneladas se consumieron de este producto en 1997 (Am. Ceram. Soc. Bull 78,8,148 (1999) al cual nos referiremos como documento 2). El 60% del consumo va dirigido a aplicaciones como activador en los procesos de vulcanización del caucho. El empleo de partículas aciculares en lugar de esféricas añade un papel reforzante de dicha carga. Los métodos de obtención de partículas aciculares desarrollados hasta el momento son de difícil industrialización debido a su baja eficiencia, que se traduce en un coste muy elevado del producto.

Actualmente se investigan nuevas aplicaciones de los polvos de ZnO que presentan esta morfología en campos como la electroacústica y la optoelectrónica.

El polvo de ZnO comercial se obtiene por el método francés y el método americano. Otros métodos de síntesis, sin aplicación industrial masiva, empleados para obtener este óxido son: el método sol-gel, la descomposición por evaporación de una disolución (EDS), la precipitación de disoluciones homogéneas, el método hidrotermal y las reacciones en fase gaseosa. La morfología que presentan las partículas de ZnO obtenidas a través de estos métodos es prismática o esférica, principalmente (S. Hashimoto, A. Yamaguchi, "Growth morphology and mechanism of a hollow ZnO polycrystal", J. Am. Ceram Soc., 79, 4, 1121-1123 (1996) al cual nos referiremos como documento 3). Por otro lado, las partículas de ZnO con forma acicular normalmente se obtienen a través de reacciones redox del ZnO y el carbón. En este procedimiento se parte de bloques cerámicos de ZnO en presencia de polvo de grafito. El crecimiento de cristales con forma de acicular se logra a través de la reducción del ZnO y la oxidación del vapor de cinc a una temperatura entre 950°C y 1400°C (documento 3). En este método de síntesis es importante controlar la velocidad de flujo del nitrógeno, del hidrógeno y del vapor de agua y el suministro de oxígeno. Por lo tanto las propiedades y morfología del ZnO que se obtiene depende del flujo de las componentes principales de la mezcla de gases que se utiliza durante la síntesis.

Otro método de obtención de ZnO con forma acicular es el hidrotermal con descarga del gas (W. Li, E. Shi, M. Tian, W Zhong, Z. Yin, "The synthesis of ZnO acicular particles by the hydrothermal discharging-gas method", J. Mater Res., 14,4,1532-1537(1999) al cual nos referiremos como documento 4). En este procedimiento es importante tanto la temperatura de la reacción como la concentración de los precursores. La temperatura de reacción más adecuada es de

190°C para una disolución de  $Zn(CH_3COO)_2$  1M con  $NaNO_2$  3M. En este método la velocidad de hidrólisis de los precursores es la que controla el proceso.

La presente invención emplea el método de precipitación utilizando agua destilada como medio de lavado, para obtener partículas de ZnO con forma acicular. Durante la etapa de lavado de la suspensión coloidal se favorece la formación de  $Zn(OH)_2$ . Al destilar la suspensión obtenida se produce la transformación a óxido obteniéndose polvo de ZnO con partículas que presentan morfología acicular

### 3. Breve descripción de la invención

La presente invención describe la obtención de partículas de ZnO con morfología acicular a partir de precursores intermedios de cinc obtenidos por precipitación de disoluciones acuosas de cinc. Estos compuestos están constituidos principalmente por grupos acetato y grupos amino debido a la naturaleza del precursor de cinc utilizado  $Zn(CH_3COO)_2$ , al tipo de base débil empleada ( $NH_4OH$ ) y a las características propias del ion cinc.

El producto que se obtiene al finalizar el suministro de  $NH_4OH$  al sistema, se filtra y se dispersa en agua destilada utilizando para ello un equipo de alta velocidad de cizalla. Este proceso se repite de 3 a 7 veces controlando la evolución de las fases cristalinas presentes en el sólido y centrando la atención en la presencia de hidróxido de cinc.

Cuando la fase sólida de la suspensión, obtenida durante el lavado, contenga principalmente  $Zn(OH)_2$  se procede a la destilación de una suspensión de la misma, a una temperatura ligeramente superior a 100°C, para favorecer la transformación del hidróxido a óxido de cinc. Al terminar la eliminación del disolvente, el producto se seca a baja temperatura, < 100°C. El difractograma de rayos x (DRX) del polvo cerámico obtenido indica que la fase cristalina más importante es la cincita (ZnO) y al observar las partículas de este polvo, con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se observa que presentan morfología acicular.

### 4. Descripción detallada de la invención

El objetivo de la presente invención es la obtención de partículas de ZnO con forma acicular. Para ello se utiliza el proceso de precipitación. Como se muestra en la figura 1 se parte de una disolución acuosa de acetato de cinc (0.1M - 1M). La disolución acuosa se acidula con ácido nítrico (0.1M - 1M) hasta alcanzar un valor de pH entre 3-4. A esta disolución, en continua agitación, se adiciona hidróxido de amonio (0.5M - 14M) a una velocidad controlada entre 0.01 ml/s y 100 ml/s. El suministro de  $NH_4OH$  al sistema se realiza hasta que se alcanza un valor de pH en el intervalo  $7.7 < pH < 8$ .

La suspensión coloidal que se obtiene se filtra y el sedimento sólido que resulta se dispersa en agua destilada utilizando un equipo de alta velocidad de cizalla (1.000-10.000 rpm) durante 1-10 minutos. Este proceso se repite entre 3 y 7 veces controlando la evolución de las fases cristalinas presentes en la parte sólida del sistema. El lavado con agua concluye cuando el  $Zn(OH)_2$  es la fase cristalina presente en la suspensión.

La suspensión que cumple con los anteriores requerimientos se transvasa al sistema de destilación y se procede a eliminar el disolvente. El sistema se mantiene en un baño térmico que se encuentra a una temperatura entre 60°C - 250°C. El proceso se detiene cuando se ha eliminado completamente. El ZnO así obtenido es un producto bien cristalizado y cuyas partículas presentan morfología acicular.

#### Figuras

Figura 1. Esquema del proceso utilizado en la presente invención para obtener partículas de ZnO con morfología acicular.

Figura 2. Difractogramas de rayos x correspondientes a diferentes etapas del MPC: (a) precipitado; (b) cuarto lavado y (c) destilación.

Figura 3. Micrografía de las partículas de la fase sólida al final de la destilación.

Ejemplo n° 1

Se pesaron 294.5 gramos de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  y se disolvieron en una disolución que contenía 3936.16 ml de agua destilada y 63.84 ml de  $HNO_3$  0.25 M. La disolución se mantuvo en agitación continua a temperatura ambiente. La adición del  $NH_4OH$  12M se realizó a una velocidad de 0.1 ml/s. El suministro de base débil se realizó hasta que la disolución adquirió un valor de pH  $\sim 7.7$ .

La suspensión coloidal que se obtuvo, constituida principalmente por  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (2-x)CH_3CONH_2 \cdot xH_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2NH_3$  y  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot (2-x)NH_3 \cdot xH_2O$  se dejó en reposo a temperatura ambiente durante tres días. Al cuarto día se filtró y el sedimento sólido se dispersó en 4 litros de agua destilada utilizando un equipo de alta velocidad de cizalla durante 4 minutos a 8.000 rpm. La nueva suspensión coloidal se dejó reposar, a temperatura ambiente, durante 1 día. Este proceso se repitió 4 veces. Al terminar la etapa de lavado la fase cristalina más importante fue  $Zn(OH)_2$ . En la figura 2 se muestran los difractogramas de muestras sólidas obtenidas del precipitado, último lavado y del final del tratamiento térmico.

La suspensión que se obtuvo se vertió en un balón de rotavapor en rotación continua de 3 litros de capacidad y se mantuvo en un baño térmico de aceite a una temperatura de 105°C. El producto resultante al final del secado fue ZnO bien cristalizado (figura 2).

La figura 3 muestra la morfología, y el tamaño, de las partículas obtenidas. Las partículas de ZnO obtenidas presentaron una morfología acicular con un espesor entre 0.5 - 1.5  $\mu m$  y una longitud entre 4 y 20  $\mu m$ . El rendimiento del proceso fue  $> 93\%$ .

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de partículas de ZnO con morfología acicular **caracterizado** porque, se parte de precursores intermedios de cinc obtenidos por precipitación de disoluciones acuosas de cinc que se acidulan con ácido nítrico obteniendo un producto que se filtra y se dispersa en agua destilada, utilizando para ello un equipo de alta velocidad de cizalla, repitiendo este proceso de 3 a 7 veces, controlando la evolución de las fases cristalinas presentes en el sólido y centrando la atención en la presencia de hidróxido de cinc; cuando la fase sólida de la suspensión, obtenida durante el lavado, contenga principalmente  $Zn(OH)_2$  se procede a la destilación de una suspensión de la misma, a una temperatura ligeramente superior a  $100^\circ C$ ; al terminar la eliminación del disolvente, el producto se seca a baja temperatura,  $< 100^\circ C$ .

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor intermedio de cinc utilizado es  $Zn(CH_3COO)_2$ .

3. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque, se parte de una diso-

lución acuosa de acetato de cinc (0.1M - 1M), la cual se acidula con ácido nítrico (0.1M - 1M) hasta alcanzar un valor de pH entre 3-4; a esta disolución, en continua agitación, se adiciona hidróxido de amonio (0.5M - 14M) a una velocidad controlada entre 0.01 ml/s y 100 ml/s; el suministro de  $NH_4OH$  al sistema se realiza hasta que se alcanza un valor de pH en el intervalo  $7,7 < pH < 8$ ; la suspensión coloidal que se obtiene se filtra y el sedimento sólido que resulta se dispersa en agua destilada utilizando un equipo de alta velocidad de cizalla (1.000-10.000 rpm) durante 1-10 minutos (este proceso se repite entre 3 y 7 veces controlando la evolución de las fases cristalinas presentes en la parte sólida del sistema), el lavado con agua concluye cuando el  $Zn(OH)_2$  es la fase cristalina presente en la suspensión; la suspensión que cumple con los anteriores requerimientos se transvasa al sistema de destilación y se procede a eliminar el disolvente, el sistema se mantiene en un baño térmico que se encuentra a una temperatura entre  $60^\circ C$  -  $250^\circ C$ ; el proceso se detiene cuando se ha eliminado completamente; el ZnO así obtenido es un producto bien cristalizado y cuyas partículas presentan morfología acicular.

30

35

40

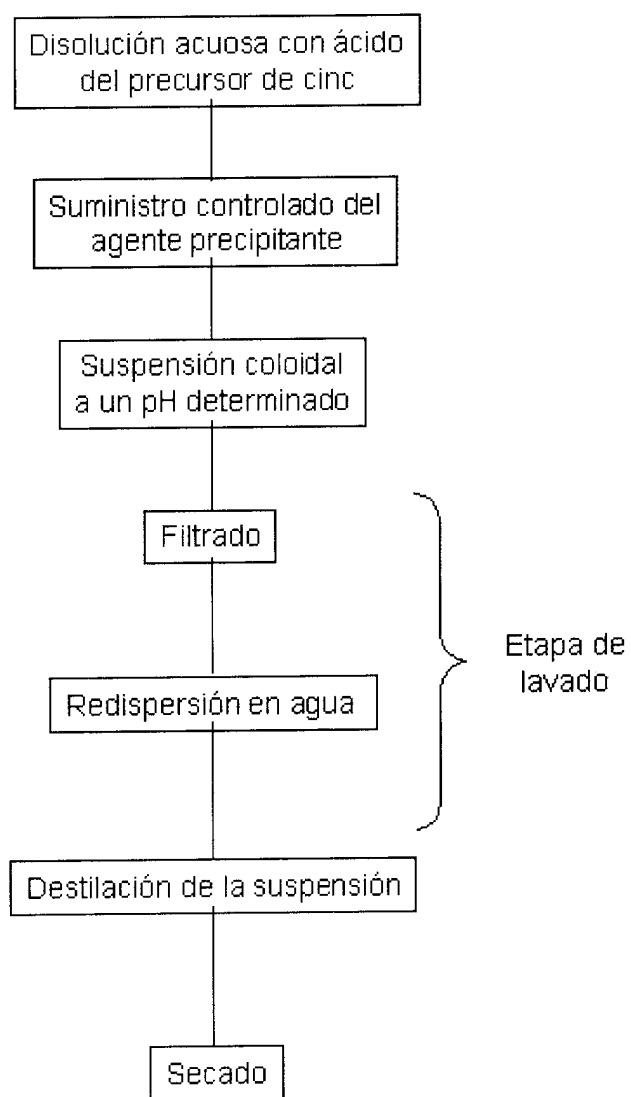
45

50

55

60

65



**Figura 1**

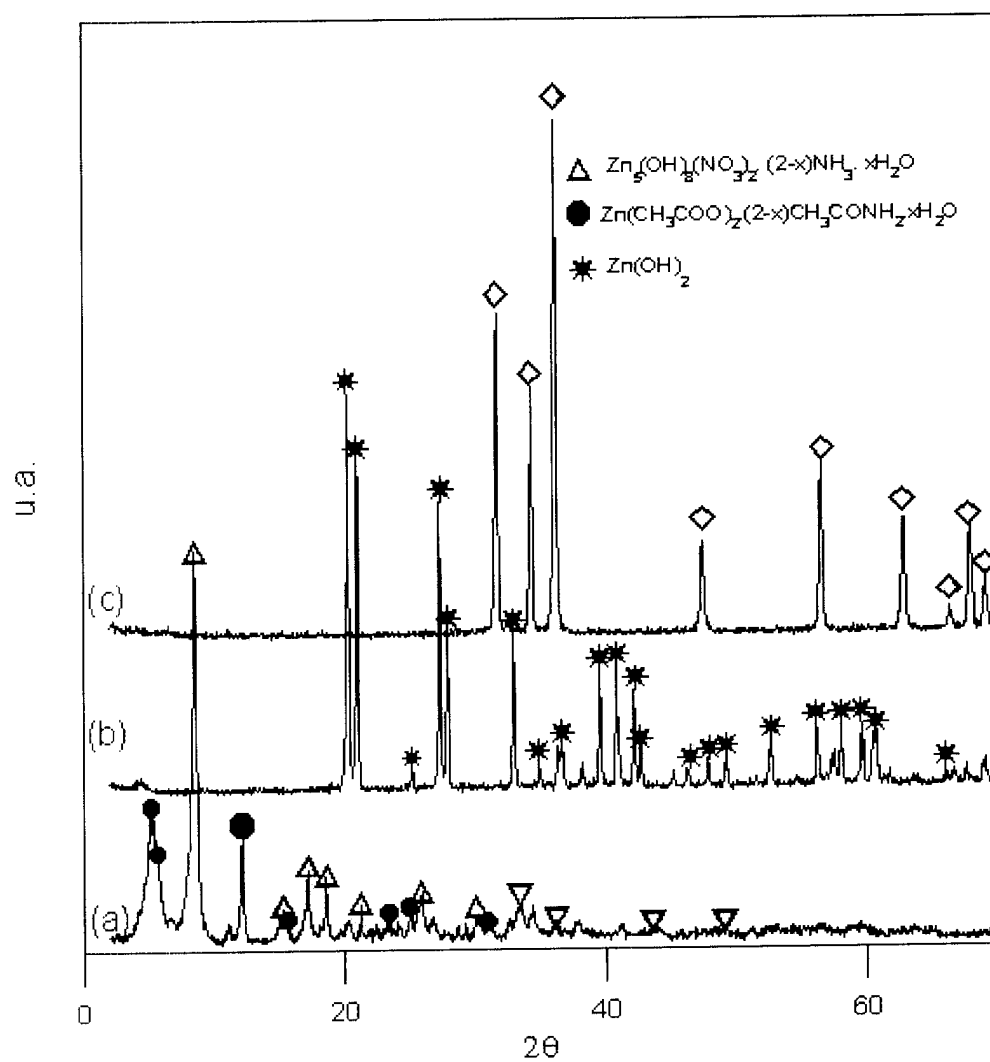


Figura 2



**Figura 3**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ① ES 2 170 675  
② N.º solicitud: 200001597  
③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.06.2000  
④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C01G 9/02, C22B 19/04

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4410446 A (WILLIAM J. CHENG et al.) 18.10.1983	
A	JP 57-205320 A (UNIV TOKAI GH) 16.12.1982 (resumen) [en línea] [recuperado el 18.06.2002] Recuperado de: EPO WPI Database	
A	JP 56-120518 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 21.09.1981 (resumen) [en línea] [recuperado el 18.06.2002] Recuperado de: EPO WPI Database	

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe

28.06.2002

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/1