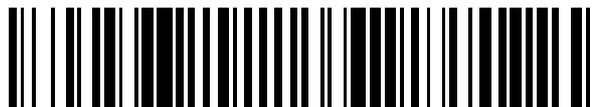


19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 402 408**

21 Número de solicitud: 201131466

51 Int. Cl.:

**C01G 53/04** (2006.01)**B82Y 30/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**07.09.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**03.05.2013**

Fecha de la concesión:

**04.03.2014**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**11.03.2014**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
Serrano, 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CABAÑAS POLO, Sandra;  
SÁNCHEZ HERENCIA, Antonio Javier y  
FERRARI FERNÁNDEZ, Begoña**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**54 Título: **SÍNTESIS INSTANTÁNEA DE A  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> NANOMÉTRICO EN DISOLUCIÓN AMONICAL.**

57 Resumen:

Síntesis instantánea de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en disolución amoniacal. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión, caracterizado porque comprende la adición del nitrato de níquel (II) en forma sólida sobre la disolución acuosa amoniacal a una velocidad mínima suficiente para producir sobresaturación. Preferentemente, el procedimiento comprende la adición de ultrasonidos.

ES 2 402 408 B1

DESCRIPCIÓN

**Síntesis instantánea de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en disolución amoniacal.**

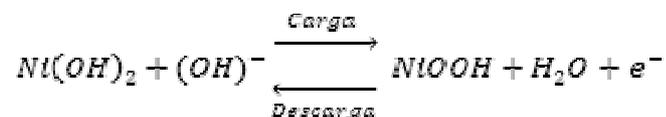
5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

Esta solicitud de patente describe la síntesis en medio acuoso de hidróxido de níquel en su fase alfa con tamaños nanométricos mediante la precipitación rápida de las sales añadidas como sólido en forma de polvo en un medio amoniacal, opcionalmente con la presencia de ultrasonidos. Los materiales obtenidos pueden ser utilizados en las  
 10 baterías recargables de Ni-Cd y del tipo Ni-NH-en los que la reacción red-ox  $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$  se produce en una de las semiceldas. Para que esta reacción sea efectiva los materiales tienen que presentar una elevada superficie específica y una respuesta carga-descarga adecuada.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

El empleo de pilas recargables se ha extendido en los últimos años para su empleo en dispositivos de uso continuado, en los que la movilidad y el bajo peso son condiciones imprescindibles. Las pilas recargables basadas en níquel, tales como las de níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel-hidruros metálicos (Ni-MH), níquel hidrógeno, níquel zinc o  
 20 níquel hierro, varían en la composición del electrodo negativo, siendo común a todas ellas que el electrodo positivo sea hidróxido de níquel.

El proceso de carga y descarga es un proceso reversible en el que el hidróxido de níquel, que actúa como electrodo positivo, sufre la siguiente reacción electroquímica:



25 El hidróxido de níquel se puede presentar en dos formas polimórficas, la fase beta que es la fase más estable cristalográficamente y la fase alfa que es una fase turbostrática en la que diversos iones y/o moléculas neutras se incorporan entre los planos

cristalográficos provocando una pérdida en la cristalinidad. El material más utilizado en las pilas recargables es la fase beta ya que es la fase más estable y la más fácil de obtener. En el estado de la técnica se conoce un procedimiento de obtención de partículas de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que comprende la adición de nitrato de níquel, en particular una cantidad suficiente de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O para obtener una concentración de Ni<sup>+2</sup> 0.1 M, a una solución acuosa que contiene una concentración 2 M de amoníaco para obtener complejos de níquel y amoníaco. Tras someter estos complejos a tratamiento término o ultrasonidos durante 90 min, se obtienen partículas de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> puro de tamaño micro o nanométrico [S. Cabanas-Polo et al., Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 901-906].

Sin embargo la transferencia de carga a través de las capas del cristal de hidróxido de níquel se ve facilitada si el material tiene una estructura desordenada como en la fase alfa [Bernard, et al., Patente US 5,702,844, 1997]. También tiene una alta relevancia para el rendimiento del electrodo de hidróxido de níquel el tamaño y la superficie específica de las partículas. Se ha visto que la incorporación de un 8% (p/p) de partículas nanométricas de hidróxido de níquel a una fase micrométrica del mismo puede incrementar la capacidad del electrodo en un 14%. Este aumento en la capacidad del electrodo por la presencia de una fase nanométrica se debe a que las partículas de menor tamaño se sitúan en los espacios dejados por las partículas micrométricas proporcionando un mayor contacto entre ellas y facilitando así la difusión de los protones. La superficie específica, cuyo valor es inversamente proporcional al tamaño primario de partícula, es también un factor a tener en cuenta en el rendimiento del hidróxido de níquel como electrodo. Una mayor superficie específica en el material se manifiesta en una menor densidad de corriente durante los ciclos de carga/descarga y una mayor capacidad de carga. Esta relación del tamaño de partícula con las utilidades electroquímicas es extensible a otras utilidades catalíticas y fotocatalíticas de compuestos derivados de níquel. En estos casos es más común que el hidróxido actúe como precursor de óxido de níquel y níquel metálico de tamaños nanométricos y formas complejas.

La síntesis del hidróxido de níquel se obtiene principalmente por la precipitación en medio básico de sales de níquel disueltas en agua. Para ello se emplean como sales

precursoras los nitratos, los sulfatos y/o los cloruros del metal, aunque también se ha descrito la síntesis por precipitación utilizando mezcla de disolventes y partiendo de sales orgánicas como los acetatos.

5 Para lograr la síntesis de partículas de pequeño tamaño se han desarrollado algunas variaciones a las síntesis clásicas por precipitación, principalmente enfocadas a generar un gran número de semillas de cristalización [Xiao, et al., Patente US6162530, 2000 / Xiao, et al., Patente EP 0 876 295 81, 1997] . La aplicación de ultrasonidos en el medio de síntesis durante dichas reacciones de precipitación permite también incrementar la tasa de semillado y obtener así partículas de menor tamaño. La unión de  
10 las partículas primarias puede dar lugar a diversos tipos de nanoestructuras que fueron clasificadas por Pokropivny y Skorokhod como 1D, 2D o 3D dependiendo de si se agrupan en una, dos o tres dimensiones, esto es formando cadenas, placas o películas bidimensionales, o sistemas tridimensionales.

En el caso específico de la fase alfa se han utilizado diversos métodos para su  
15 obtención entre los que se encuentran la precipitación electroquímica [Ho el al, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 149-158] o la síntesis por molienda de alta energía [Liu, et al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18 (2006) 1218-1222]. El empleo de ultrasonidos para la obtención de alfa hidróxido de níquel (II) también ha sido descrito. En los dos primeros casos se requiere una equipación específica y largos procesos para  
20 la obtención, así como el dopaje ocasional de los materiales con cationes metálicos que ayuden a estabilizar la fase alfa, mientras que en el último caso la síntesis transcurre a través del método de descomposición de la urea asistido por ultrasonidos durante un tiempo mínimo de 3 horas [Jeevanandam, et al., Nano Letters, 1 (2001) 263–266] . En la presente invención la equipación necesaria para la obtención del material se basa en  
25 un generador de ultrasonidos de baja frecuencia (en el caso de la aplicación de ultrasonidos para llevar a cabo la síntesis) y material básico de laboratorio. No se requiere el empleo de cationes metálicos adicionales y el tiempo de aplicación de los ultrasonidos, cuando procede, es preferentemente inferior a 60 seg.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al desarrollo de un sistema para la síntesis de nanopartículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a partir de adición directa, preferentemente a una temperatura entre 20 y 30 °C, de nitrato de níquel (II) en una disolución acuosa amoniacal que fuerza la precipitación directa de la fase alfa.

Los métodos descritos hasta el momento requieren de la preparación inicial de disoluciones de las sales de níquel a partir de las que obtener el hidróxido de níquel (II) por adición de un agente precipitante. En cambio, la presente invención proporciona un procedimiento más simple de obtención de hidróxido de níquel en fase alfa con tamaño nanométrico ya que no requiere de la preparación previa de una disolución de la sal de níquel utilizada, en este caso del nitrato de níquel. Por otro lado, la presente invención también proporciona un procedimiento rápido de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> con tamaño de partícula nanométrico, ya que la precipitación de la fase alfa puede tener lugar en un tiempo máximo de 60 segundos tras la adición del nitrato de níquel (II) a la solución amoniacal.

La formación de la fase alfa de hidróxido de níquel (II) por el presente procedimiento requiere de la sobresaturación de la disolución amoniacal con la sal de níquel. Así mismo, la fase alfa de hidróxido de níquel (II) necesita de la inclusión de iones y/o moléculas neutras en la red cristalina. Por lo tanto, la elección de la sal de níquel utilizada en el procedimiento de la presente invención no es evidente. Los autores de la presente invención han comprobado que el procedimiento descrito en esta solicitud de patente no funciona adecuadamente utilizando otras sales de níquel como, por ejemplo, acetato o sulfato, ya que no se obtienen precipitados tras la adición de la sal a la disolución amoniacal. Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión, caracterizado porque comprende adicionar nitrato de níquel (II) en forma sólida sobre una disolución acuosa amoniacal a una velocidad mínima suficiente para producir sobresaturación.

Preferentemente, el procedimiento de la presente invención se puede caracterizar porque el nitrato de níquel en forma sólida es polvo.

En otra realización preferente, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico de la presente invención se puede caracterizar porque el nitrato de níquel (II) en forma sólida puede ser nitrato de níquel (II) hexahidratado, producto disponible comercialmente.

De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico de la presente invención se puede caracterizar porque el nitrato de níquel (II) sólido, preferentemente en forma de polvo, se adiciona a una velocidad mínima de 50 g/min. Esta adición se puede realizar de forma manual o automática.

Para la obtención de hidróxido de níquel (II) en forma alfa por el procedimiento de la presente invención, se requiere una sobresaturación de la disolución que se produce de forma súbita y preferentemente en tiempo inferior a 60 segundos.

De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión, tal como se describe en esta solicitud de patente, se puede caracterizar porque puede tener lugar a una temperatura entre 15 y 40 °C, preferentemente a una temperatura entre 20 y 30 °C.

En otra realización preferente, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico tal como se describe en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque la disolución acuosa amoniacal puede comprender una concentración mínima de amoniaco 1M. Esta disolución amoniacal puede ser un producto comercial u obtenerse por dilución de otra disolución de mayor concentración.

De acuerdo con otra realización preferente adicional, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión de esta invención se puede caracterizar porque puede comprenderse adicionar Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O en forma de polvo sólido, a una velocidad mínima de 50 g/min, sobre la disolución acuosa amoniacal 2M, donde el procedimiento puede tener lugar a una temperatura entre 20 y 30 °C.

En otra realización preferente adicional, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico de la presente invención se puede caracterizar porque puede comprender la aplicación de ultrasonidos. Preferentemente, el procedimiento de la presente

invención puede comprender aplicar ultrasonidos durante la adición de nitrato de níquel (II) y, opcionalmente, tras la mencionada adición siendo el intervalo de tiempo total de aplicación de ultrasonidos de 60 segundos.

5 En otra realización aún más preferente, el procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico tal como se ha descrito en el párrafo anterior se puede caracterizar porque puede comprender aplicar ultrasonidos con una potencia  $\leq 80$  W/cm<sup>2</sup>. Preferentemente, con una potencia entre 65 y 76 W/cm<sup>2</sup>.

Preferentemente, el procedimiento tal como se ha descrito en el párrafo anterior adicionalmente puede comprender aplicar ultrasonidos a una potencia de 76 W/cm<sup>2</sup>.  
10 De forma aún más preferente, el procedimiento puede comprender aplicar ultrasonidos durante la adición de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y, opcionalmente, tras la mencionada adición siendo el intervalo de tiempo total de aplicación de ultrasonidos de 1 min.

El procedimiento de la presente invención puede comprender el vertido directo del nitrato de níquel hexahidratado sólido sobre un recipiente que contiene una disolución amoniacal, preferentemente [NH<sub>3</sub>]  $\geq 1$  M, una temperatura entre 20 y 30 °C. La  
15 aplicación de ultrasonidos durante el vertido, preferentemente a potencias  $\leq 80$  W/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto, sobre la disolución amoniacal a una temperatura entre 20 y 30 °C también ha sido considerada como ruta alternativa (ruta B). En la figura 1 se muestra un esquema del procedimiento según la ruta A: vertido del nitrato de níquel sólido  
20 sobre la disolución amoniacal, y la ruta B: vertido del nitrato de níquel sólido sobre la disolución amoniacal durante la aplicación de ultrasonidos. En ambos casos, se forma un precipitado de color verde claro de hidróxido de níquel que se puede aislar por filtración y se puede secar para su posterior caracterización.

La figura 2 muestra el difractograma de rayos X realizado sobre el polvo seco obtenido  
25 por el procedimiento de la presente invención tal como se describe en el ejemplo 2 que indica que es hidróxido de níquel en la fase alfa. Los parámetros que definen la red cristalina del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> vienen determinados por la potencia por centímetro cuadrado suministrada a la disolución amoniacal mediante ultrasonidos. No se detecta presencia de fase beta del hidróxido de níquel. Este producto mantiene estable la fase alfa  
30 durante largos periodos de tiempo.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión obtenido por el procedimiento descrito en esta solicitud de patente.

5 En una realización preferente, el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico descrito en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque la superficie específica puede ser un valor entre 53 y 73 m<sup>2</sup>/g.

En otra realización preferente, el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión de la presente invención se puede caracterizar porque el tamaño de partícula calculado mediante la aproximación BET puede ser inferior a 100 nm.

10 Para potencias suministradas en el rango  $0 \leq W/\text{cm}^2 \leq 80 \text{ W}/\text{cm}^2$ , la densidad de los polvos, medida por picnometría de helio, da valores de 2,7 - 2,9 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la superficie específica se encuentra en el rango 53 - 73 m<sup>2</sup>/g. Suponiendo que los polvos presenten geometría esférica, el tamaño de partícula calculado mediante la aproximación BET es inferior a 100 nm y el rendimiento del proceso es  $\geq 45\%$ .

15 En otra realización preferente, el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico de esta invención se puede caracterizar porque su procedimiento de obtención, tal como se describe en esta solicitud de patente, puede comprender aplicar ultrasonidos con una potencia de 76 W/cm<sup>2</sup> y la distancia interplanar de las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> se puede encontrar entre 7,46 a 7,89 Å.

20 En otra realización preferente, el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión descrito en esta solicitud de patente, se puede caracterizar porque su procedimiento de obtención puede comprender aplicar ultrasonidos con una potencia de 76 W/cm<sup>2</sup> y las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pueden tener un tamaño de cristal a lo largo del eje c entre 3,5 y 4,0 nm.

25 En otra realización preferente, el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico descrito en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque forma aglomerados que comprenden  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Los polvos de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico que se obtienen por este procedimiento se pueden presentar en forma de aglomerados con estructuras muy abiertas. El tamaño medio de aglomerado en una suspensión acuosa estable, medido por técnicas ópticas  
30 (Dynamic Light Scattering, DLS), puede ser aproximadamente 350 nm en diámetro,

según muestra la distribución en volumen de tamaño de partícula en la figura 3. La figura 4 muestra dos micrografías electrónicas de las partículas obtenidas sin aplicar ultrasonidos y aplicando una potencia de  $76 \text{ W/cm}^2$ . La figura 5 muestra una ampliación en la que se puede apreciar las partículas esféricas que forman los  
5 aglomerados.

En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere a un aglomerado que comprende  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  nanométrico tal como se define en esta solicitud de patente. Preferentemente, el aglomerado formado puede tener morfología eflorescente con estructura compuesta por láminas que crecen radialmente desde un punto central real o  
10 imaginario y que generan una estructura con gran cantidad de espacios abiertos entre las láminas.

En un cuarto aspecto, la presente invención también se refiere a la utilización de partículas de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  nanométrico o un aglomerado de éstas tal como se han definido en esta solicitud de patente, en baterías recargables.

15 En un quinto aspecto, la presente invención también se refiere a la utilización de partículas de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  nanométrico o un aglomerado de éstas tal como se han definido en esta solicitud de patente, como precursor de óxido de níquel o níquel metálico de tamaño nanométrico.

## 20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.** Esquema de la obtención de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  que muestra las dos rutas preferentes del procedimiento de la invención.

**Figura 2.** Difractograma de rayos X de la fase alfa del hidróxido de níquel obtenido por el procedimiento descrito en el ejemplo 2

25 **Figura 3.** Distribución en volumen del tamaño de partícula medido por DLS de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  en polvo obtenido por el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  en polvo obtenido por las rutas A y B, respectivamente, del procedimiento descrito en los ejemplos 1 (ruta A) y 2 (ruta B).

**Figura 5.** Detalle de la microestructura de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> en polvo obtenido por la ruta B del procedimiento descrito en el ejemplo 2.

## EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

### 5 **Ejemplo 1: Síntesis instantánea de $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> por vertido del nitrato de Níquel sobre la disolución amoniacal.**

La síntesis de la fase alfa del hidróxido de níquel se lleva a cabo mediante la adición de una sal del catión metálico en forma de polvo en estado sólido al medio amoniacal. La precipitación del hidróxido de color verde se produce de manera instantánea y se basa en la sobresaturación de la disolución amoniacal por la adición súbita de la sal del catión metálico. La sal del catión Ni<sup>2+</sup> utilizada es el nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) en cantidad equivalente a una concentración 0.65 M (teniendo en cuenta el volumen final de la disolución amoniacal). La concentración de la disolución amoniacal es de 2 M. El producto se aísla mediante filtración a vacío utilizando filtros de 0.22  $\mu$ m de tamaño de poro, se seca en estufa a 60°C durante 4 horas y se muele utilizando un mortero de ágata para su caracterización posterior por Rayos X.

Las características morfológicas de los polvos obtenidos por esta ruta son:

Superficie específica (método BET)	53.5 m <sup>2</sup> /g
Densidad del polvo (Arquímedes en Helio)	2.89 g/cm <sup>3</sup>
Tamaño de partícula primario (d <sub>BET</sub> )	38 nm
Tamaño de aglomerado	11.8 $\mu$ m
Morfología de los agregados	Láminas agrupadas (2D, 3D)

### 20 **Ejemplo 2: Síntesis instantánea de $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> asistida por ultrasonidos generados por una sonda dentro de la disolución amoniacal.**

La síntesis de la fase alfa del hidróxido de níquel se lleva a cabo mediante la adición de una sal del catión metálico en forma de polvo en estado sólido sobre una disolución amoniacal asistida por ultrasonidos. La precipitación se basa en la sobresaturación de una disolución de amoniaco 2 M, que se encuentra previamente sometida a la acción de los ultrasonidos (76 W/cm<sup>2</sup>), con una sal de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) en concentración 0.65 M. La obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> es instantánea pero la aplicación de

los ultrasonidos se mantiene durante 1 minuto con el fin de estandarizar el ensayo. El producto se aísla mediante filtración a vacío utilizando filtros de 0.22  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, se seca en estufa a 60°C durante 4 horas y se muele utilizando un mortero de ágata. Esta fase, con baja cristalinidad, presenta un difractograma con picos poco definidos, distancias interplanares de 7,46-7,89 Å y tamaños de cristal a lo largo del eje c de 3,5-4,0 nm.

Las características morfológicas del mismo son:

Superficie específica (método BET)	73.3 m <sup>2</sup> /g
Densidad del polvo (Arquímedes en Helio)	2.74 g/cm <sup>3</sup>
Tamaño de partícula primario (d <sub>BET</sub> )	30 nm
Tamaño de aglomerado	4.4 $\mu\text{m}$
Morfología de los agregados	Hilos entrecruzados (1D, 3D)

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión, caracterizado porque comprende la adición del nitrato de níquel (II) en forma sólida sobre la disolución acuosa amoniacal a una velocidad mínima suficiente para producir sobresaturación.  
5
2. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según la reivindicación 1, caracterizado porque el nitrato de níquel (II) en forma sólida es polvo.
3. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el nitrato de níquel (II) sólido se adiciona a una velocidad mínima de 50g/min.  
10
4. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento tiene lugar a una temperatura entre 15 y 40 °C.
5. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución acuosa amoniacal tiene una concentración mínima de amoniacal 1M.  
15
6. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende adicionar Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O en forma de polvo sólido, a una velocidad mínima de 50 g/min, sobre la disolución acuosa amoniacal 2M, donde el procedimiento tiene lugar a una temperatura entre 20 y 30 °C.  
20
7. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende aplicar ultrasonidos.  
25
8. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende aplicar ultrasonidos de potencia  $\leq 80$  W/cm<sup>2</sup>.

9. Procedimiento de obtención de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende aplicar ultrasonidos con una potencia de 76 W/cm<sup>2</sup>.
10.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión obtenido por el procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según la reivindicación 10, caracterizado porque tiene una superficie específica entre 53 y 73 m<sup>2</sup>/g.
12.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> tienen un tamaño de partícula calculado mediante la aproximación BET inferior a 100 nm.
13.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque el procedimiento comprende la aplicación de ultrasonidos a 76 W/cm<sup>2</sup> y la distancia interplanar de las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> se encuentra en el intervalo de 7,46 a 7,89 Å.
14.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque el procedimiento comprende la aplicación de ultrasonidos a 76 W/cm<sup>2</sup> y las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> tienen un tamaño de cristal a lo largo del eje c entre 3,5 y 4,0 nm.
15.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque las partículas de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> forman aglomerados.
16. Aglomerado que comprende  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.
17. Uso de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 o del aglomerado descrito en la reivindicación 16, en baterías recargables.
18. Uso de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico en al menos una dimensión tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 o del aglomerado descrito en la

reivindicación 16, como precursor de óxido de níquel o níquel metálico de tamaño nanométrico.

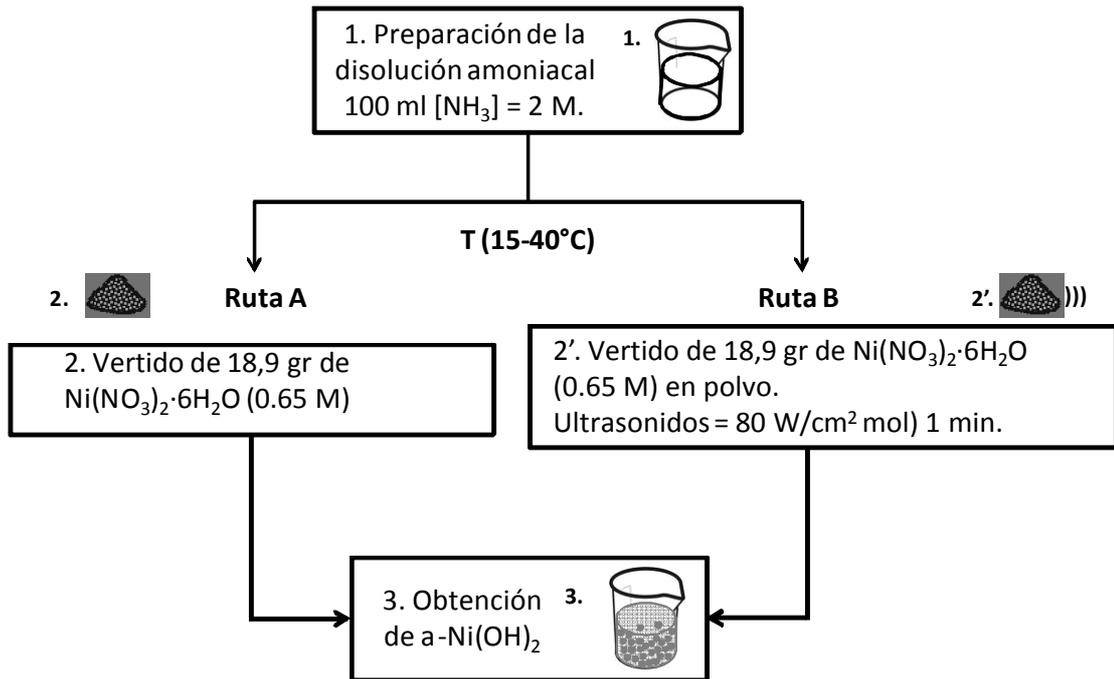


Fig. 1

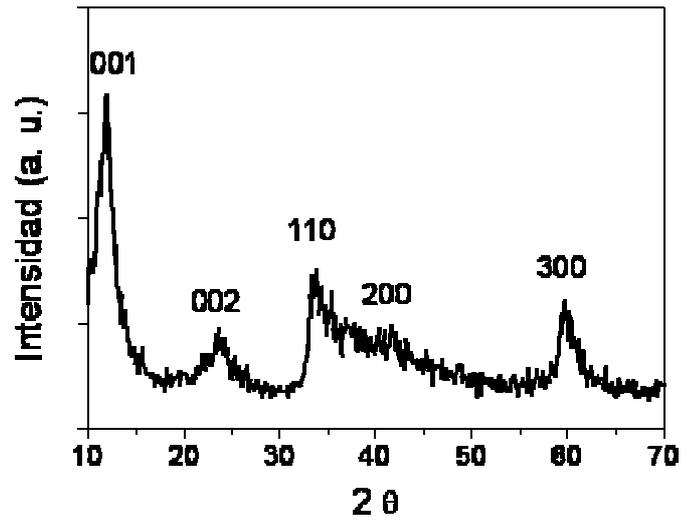


Fig. 2

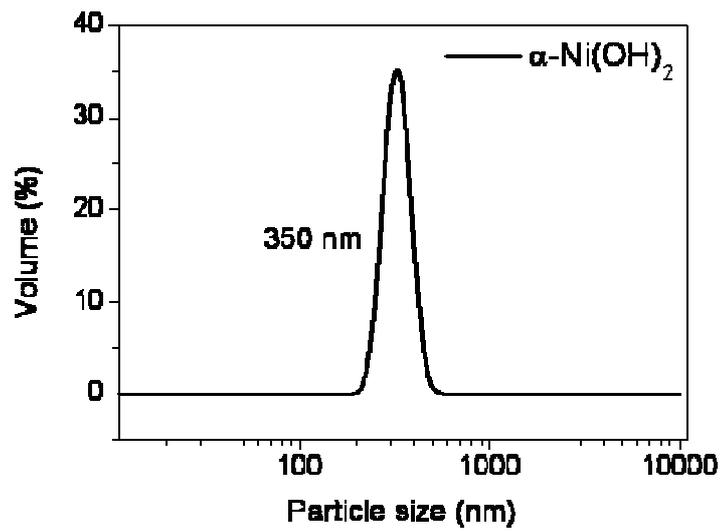


Fig. 3

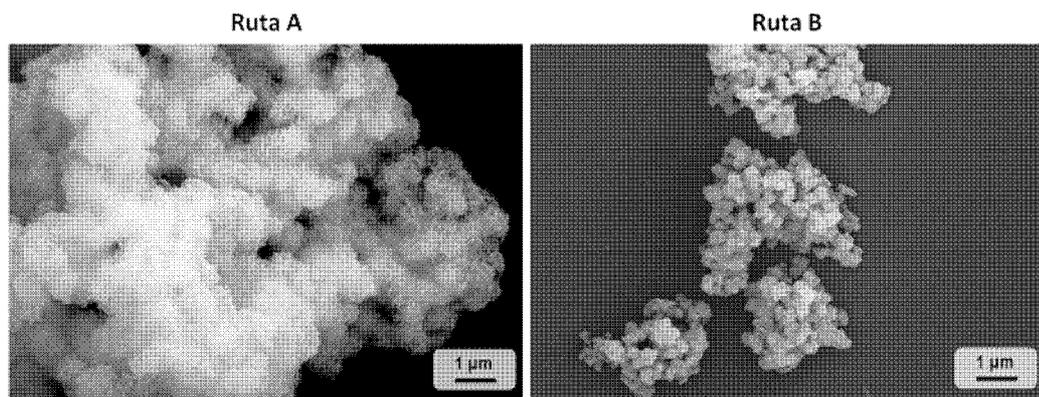


Fig. 4

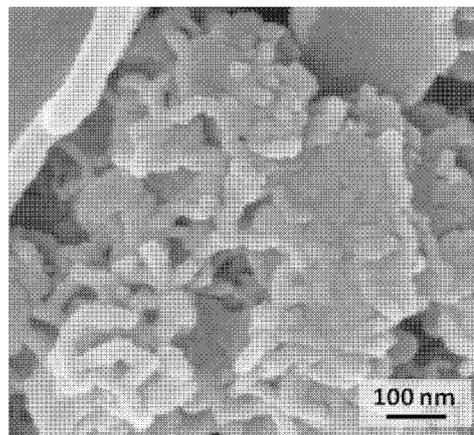


Fig. 5



- ②① N.º solicitud: 201131466  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.09.2011  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01G53/04** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	S.CABANAS-POLO et al. "Effect of reaction, conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH) <sub>2</sub> powders" Ultrasonics Sonochemistry 04.12.2010 [online] Vol. 18 páginas 901-906; apartados 2.1.	1-8
A	M.B.J.G FREITAS "Nickel hydroxide powder for NiO.OH/Ni(OH) <sub>2</sub> electrodes of the alkaline batteries" Journal of Power Sources 2001 Vol. 83 páginas 163-173; apartado 2.	1-18
A	YAO-XIAN WANG, ZHONG-AI HU, HONG-YING WU. "Preparation and electrochemical performance of alpha-nickel hydroxide" Materials Chemistry and Physics 22.01.2011 Vol. 126 páginas 580-583; apartado 2.	1-18
A	GUAN XIAO-YAN, DENG JIAN-CHENG "Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes" Materials Letters 2007 Vol. 61 páginas 621-625; apartado 2.	1-18

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  
25.01.2013

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

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

C01G, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.01.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 9-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 9-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Ultrasonics Sonochemistry. 04.12.2010 [online] Vol 18 páginas 901-901.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención de alfa Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico, el producto resultante de dicho procedimiento y el uso del mismo en baterías recargables.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de beta Ni(OH)<sub>2</sub> que comprende la adición de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) en forma de polvo en estado sólido sobre una disolución amoniacal 2M y la aplicación de ultrasonidos (24KHz, 50W/cm<sup>2</sup>). El producto resultante se aísla mediante filtración a vacío utilizando filtros de 0.22 micrómetros de tamaño de poro, se seca en estufa a 60°C durante 4h y se muele (apartado 2.1).

Así, por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-8 han sido idénticamente divulgadas en el documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículo 6.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 9-18 y lo divulgado en el documento D01 radica en que dicho no divulga un procedimiento de obtención de alfa Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico que comprenda la aplicación de ultrasonidos a una potencia de 76W/cm<sup>2</sup> consiguiéndose alfa Ni(OH)<sub>2</sub> nanométricos con el tamaño de partícula y los valores de superficie reivindicados en la presente invención. Parece clave de la información contenida en la descripción (figura 2) que la formación de la fase alfa en lugar de la beta está en la potencia del ultrasonido aplicado.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.