

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **13/05/2013** (51) Int. Cl: **C25B 1/06** (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **11/11/2011** **C25B 15/04** (2006.01)
(21) Número de solicitud: **2011012462** **C25B 11/00** (2006.01)

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**AARON RODRIGUEZ LOPEZ
Parque Tecnológico Querétaro S/N PEDRO
ESCOBEDO Queretaro 76703 MX
RENE ANTAÑO LOPEZ
JOSE MOJICA GOMEZ
CARLOS ESTRADA ARTEAGA
YUNNY MEAS VONG**

(74) Representante:
**LUIS ARTURO GODINEZ MORA-TOVAR
Parque Tecnológico Querétaro s/n PEDRO
ESCOBEDO Queretaro 76703 MX**

(54) Título: **MÉTODO ELECTROQUIMICO DE PRODUCCIÓN DE NANOPARTICULAS DE MAGNETITA O MAGEMITA APLICANDO PULSOS CATÓDICOS Y ANÓDICOS DE POTENCIAL O DE CORRIENTE SUCESIVOS, DIFERENTES EN MAGNITUD Y DURACION.**

(54) Title: **ELECTROCHEMICAL METHOD FOR PRODUCING MAGNETITE OR MAGHEMITE NANOPARTICLES APPLYING SUCCESSIVE CURRENT OR POTENTIAL ANODIC AND CATHODIC PULSES OF DIFFERENT MAGNITUDE AND DURATION.**

(57) Resumen

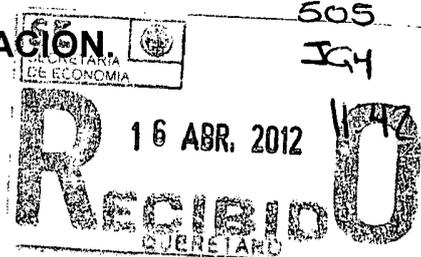
El proceso consiste en colocar en una celda electroquímica o reactor (que puede ser cilíndrico o de otra forma geométrica) un par de electrodos de base hierro sumergidos en una disolución electrolítica (que puede ser cloruro de potasio 0.5 M u otra disolución que garantice una buena conducción de la corriente entre los electrodos, en ausencia o presencia de surfactante). Apoyados en una fuente de poder externa se aplican pulsos de potencial o densidad de corriente con magnitud y duración específicos entre los electrodos. Dependiendo de los pulsos y los tiempos suministrados por la fuente de poder externa se puede favorecer la formación de magnetita o magemita nanoparticulada, típicamente de 10 a 50 nanómetros.

(57) Abstract

The process consists in locating in an electrochemical cell or reactor (which may have a cylindrical or any other geometrical shape) a couple of iron-based electrodes plunged into an electrolytic dissolution (which may be potassium chloride 0.5 M or any other dissolution that guarantees a suitable conduction of the current between the electrodes in the absence or presence of a surfactant). An external power source is used for applying current density or potential pulses with a specific magnitude and duration between the electrodes. The formation of magnetite or maghemite nanoparticles, typically of 10 to 50 nanometres, depends on the pulses and times supplied by the external power source.

**MÉTODO ELECTROQUÍMICO DE PRODUCCIÓN DE
NANOPARTICULAS DE MAGNETITA O MAGEMITA,
APLICANDO PULSOS CATÓDICOS Y ANÓDICOS
DE POTENCIAL O DE CORRIENTE SUCESIVOS,
DIFERENTES EN MAGNITUD Y DURACIÓN.**

5



CAMPO TECNICO DE LA INVENCION.

El método de producción objeto de la presente solicitud se enmarca en el campo
de síntesis electroquímica de nanomateriales, particularmente en la producción de
magnetita o magemita de 10 a 50 nanómetros de diámetro.

10

OBJETIVO DE LA INVENCION.

La presente invención se refiere a un método electroquímico para producir
magnetita o magemita en tamaño nanométrico. El método específico consiste en
aplicar pulsos de potencial o de corriente de magnitud y duración específicos a
electrodos de base hierro. Estos electrodos proveen los iones necesarios para
formar bajo condiciones de potencial o corriente, y tiempo adecuadas, la magnetita
o magemita nanoparticulada.

15
20

ANTECEDENTES.

Tanto la magnetita como la magemita tienen diversas aplicaciones como las
ambientales, industriales y biomédicas, y se han propuesto diversos métodos para
producirlas. La tendencia de algunas aplicaciones industriales y biomédicas está
inminentemente orientada hacia el uso de estos óxidos de hierro de tamaño
nanométrico, con una dispersión de tamaño controlada.

25

Uno de los principales problemas de los métodos convencionales de producción
de nanopartículas de óxidos de hierro es el poco control en el tamaño de las

partículas, lo que provoca una gran dispersión de dicho tamaño, haciéndolas poco útiles para ciertas aplicaciones prácticas.

Se ha reportado la producción electroquímica de partículas de magnetita y magemita bajo diferentes condiciones, como se menciona a continuación:

Schmidt, en la patente 127587 (1977) de la República Democrática de Alemania reporta un método para sintetizar magnetita aplicando potenciales entre 200 – 250 V a electrodos de hierro en una disolución de cloruro de sodio. En esta patente se indica que la polaridad de la corriente es invertida cada 10 minutos. La patente no indica la obtención de partículas nanométricas de magnetita de tamaño y dispersión controlados.

Smirnov en la patente 897897 (1982) de Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas propone un método de síntesis de magnetita aplicando una corriente alterna de 0.6 - 0.7 kA cm⁻² anódica y 0.9 – 1.1 A cm⁻² en catódico, en una disolución de hidróxido de sodio 6 -9 Normal de concentración en masa. Esta corriente es variada a una frecuencia de 50 Hz, es decir, cada 0.02 s. Esta patente tampoco indica la obtención de partículas nanométricas de magnetita.

Tsouris en la patente 6,179,987 B1 (2001) de Estados Unidos describe un método de síntesis aplicando una diferencia de potencial directa de 5 a 30 V (no limitado a este valor) entre electrodos de acero al carbon sumergidos en una disolución de cloruro de sodio (no limitado a esta disolución), obteniendo partículas de magnetita esféricas de 100 nm de diámetro.

Por otro lado, respecto a la síntesis de magemita, P. T. Davey y T. R. Scott publicaron un artículo en 1957 describiendo un método para producir magemita a partir de una disolución de nitrato de hierro, empleando una membrana de intercambio aniónico durante la electrólisis.

- C. Pascal y colaboradores publicaron un artículo en 1999 sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas de magemita en medio orgánico, en donde produjeron partículas con un tamaño de entre 3 y 8 nm, pudiendo controlar el tamaño de la partícula variando la densidad de corriente aplicada desde 0.001 5 – 5 0.025 A cm⁻².

La presente invención propone un método electroquímico para producir nanopartículas de magnetita o magemita de tamaño controlado entre 10 y 50 nanómetros de diámetro, aplicando pulsos de potencial o densidad de corriente, 10 con magnitud y duración específicos.

Este método es el que se desea proteger por medio de la presente solicitud, pues presenta diferencias importantes respecto a los métodos reportados, principalmente la especificidad en magnitud y duración de los pulsos de potencial 15 o corriente y que el producto obtenido es de tamaño nanométrico en el intervalo de 10 a 50 nanómetros con una desviación estándar del tamaño de partícula entre 1 y 15 nanómetros.

PROBLEMA TECNICO A RESOLVER.

- 20 Los métodos descritos en la literatura tienen el inconveniente de ofrecer poco control en el tamaño de las partículas. Con el método electroquímico que aquí se describe es posible controlar el tamaño y la dispersión de este tamaño haciéndolas ventajosas en aplicaciones industriales y biomédicas.
- 25 Algunos de los métodos electroquímicos reportados para la producción de partículas de magnetita o magemita tienen el inconveniente de aplicar polarización constante, ocasionando que en el proceso de formación esté involucrado como paso determinante la transferencia de masa de un electrodo u otro. En las referencias en donde se indica la inversión de polarización, no existe especificidad 30 durante la producción porque la energía suministrada al sistema es excesiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.

El proceso de producción de nanopartículas de magnetita o magemita consiste en colocar dos electrodos de base hierro en una disolución electrolítica, y aplicar un voltaje o una densidad de corriente de magnitud y duración convenientes para favorecer la producción de magnetita o magemita nanoparticulada de 10 a 50 nanómetros de diámetro con una desviación estándar del tamaño de partícula entre 1 y 15 nanómetros.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

10 Para facilitar el entendimiento y/o demostrar lo descrito en la presente solicitud se hace uso de las siguientes figuras.

Figura 1.- Esquema del aparato empleado para producir las nanopartículas de magnetita o magemita.

15 Figura 2a.- Patrón de difracción de rayos X de magnetita nanoparticulada producida por el método descrito.

Figura 2b.- Patrón de difracción de rayos X de magemita nanoparticulada producida por el método descrito.

Figura 3a.- Micrografías de transmisión electrónica de las nanopartículas de magnetita producidas por el método descrito.

20 Figura 3b.- Micrografías de transmisión electrónica de las nanopartículas de magemita producidas por el método descrito.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION.

25 El método de producción de nanopartículas de magnetita o magemita objeto de la presente solicitud de patente, consiste en la aplicación de pulsos de potencial o densidad de corriente con magnitud y duración específicos, entre 2 electrodos de base hierro sumergidos en una disolución electrolítica para producir partículas nanométricas de magnetita o magemita de tamaño controlado.

Para hacer una mejor descripción del proceso que se pretende proteger por medio de esta solicitud, se hará uso de la figura 1. En la figura 1 se presenta una celda electroquímica (A) con dos electrodos de base hierro (B) sumergidos en una disolución electrolítica (C) de cloruro de potasio 0.5 M. Para suministrar los pulsos de potencial o de densidad de corriente se utiliza una fuente de poder externa (D) conectada a los electrodos. Finalmente el proceso se monitorea mediante un multímetro (E) conectado a la fuente de poder. El material obtenido es magnetita o magemita nanoparticulada de forma casi esférica, mayoritariamente de un tamaño entre 10 a 50 nanómetros de diámetro, y con una desviación estándar del tamaño de partícula entre 1 y 15 nanómetros.

A continuación se detalla el método electroquímico de producción de magnetita o magemita nanoparticulada.

Dentro de la celda electroquímica (A) se sumerge 1 cm^2 (no limitado a esta área) de cada uno de los dos electrodos de hierro de alta pureza (B) en una disolución (C) de cloruro de potasio 0.5 M (no limitado a este electrolito ni a esta concentración, en ausencia o presencia de surfactantes, tales como polietilenglicol, polivinylpirrolidona, ácido oléico u otros). Los electrodos se colocan a aproximadamente 3 cm de distancia entre ellos (no limitado a esta distancia). Haciendo uso de la fuente de poder (D) se aplica inicialmente un pulso de 3.7 V o 0.32 A cm^{-2} durante 5 segundos; finalizado este pulso se invierte la polaridad de los electrodos, aplicando ahora un pulso de -0.38 V o $-0.00046 \text{ A cm}^{-2}$ durante 3 segundos (no limitado a estos valores de potencial o corriente, ni a los tiempos indicados en ambos pulsos). Este proceso se continúa durante 60 minutos (no limitado a este tiempo).

Los pulsos de potencial o de corriente y los tiempos de duración de estos pulsos no están limitados a los descritos en el párrafo anterior, y pueden aplicarse dentro

del intervalo de -0.42 a 5.55 V o -0.000 51 a 0.48 A cm⁻² o incluso mayores, durante el tiempo dentro del intervalo de 1 – 20 segundos.

Para favorecer la producción de magnetita como fase principal se deben aplicar pulsos anódicos mayores a 2.5 V o 0.135 A cm⁻², mientras que a pulsos menores se produce magemita como fase mayoritaria; es decir, si por ejemplo se aplica un pulso anódico durante 5 segundos de 3.7 V o 0.32 A cm⁻² se producirá como fase mayoritaria la magnetita; si se aplica por ejemplo un pulso anódico durante 5 segundos de 1.1 V o 0.006 A cm⁻², se producirá como fase mayoritaria la magemita.

La disolución electrolítica inicialmente incolora presenta un cambio en su tonalidad durante los primeros segundos a café-rojizo. Después de 5 minutos es posible observar partículas color negro o café-rojizas (característicos de magnetita y magemita respectivamente) en suspensión, mismas que empiezan a precipitar en el fondo del reactor. El precipitado así obtenido y separado de la solución presenta un rendimiento gravimétrico de 70 %, siendo posible incrementarlo al optimizar el proceso de separación de las partículas de la disolución.

El material obtenido de la manera descrita anteriormente fue analizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

La medición de las partículas secas por difracción de rayos X indica la presencia de la fase magnetita (figura 2a) y magemita (figura 2b), las cuales, como ya se mencionó, son producidas de manera preferencial dependiendo del pulso anódico aplicado.

Por la técnica de MET (figuras 3a para magnetita y 3b para magemita) se analizó la forma y el tamaño de las partículas producidas, confirmándose la obtención de nanopartículas de forma casi esférica.

MEJOR MANERA DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

Sumergir 1 cm² de los dos electrodos de hierro de alta pureza en una disolución de cloruro de potasio 0.5 M. Los electrodos se colocan a 3 cm de distancia entre ellos y se aplica un pulso inicial durante 5 segundos de 3.7 V o 0.32 A cm⁻² para producir magnetita o de 1.1 V o 0.006 A cm⁻² para producir magemita, después se invierte la polaridad de los electrodos y se aplica un segundo pulso de -0.38 V o -0.000 46 A cm⁻² durante 3 segundos. Este proceso se continúa durante 60 minutos.

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES.

1. Método electroquímico de producción de magnetita o magemita en tamaño nanométrico, a partir de electrodos de base hierro separados a 3 centímetros y sumergidos en una disolución electrolítica de cloruro de potasio 0.5 M contenida en un reactor, caracterizado por:
 - o La aplicación de pulsos de potencial o de corriente en el intervalo de -0.42 a 5.55 V o -0.000 51 a 0.48 A cm⁻²,
 - o La producción favorecida de magnetita al aplicar pulsos anódicos mayores a 2.5 V o 0.135 A cm⁻².
 - o La producción favorecida de magemita al aplicar pulsos anódicos menores a 2.5 V o 0.135 A cm⁻².
 - o El tiempo de aplicación de dichos pulsos está comprendido dentro del intervalo de 1 – 20 segundos.
2. Método descrito en la reivindicación número 1, que comprende el uso de una disolución electrolítica no limitada a cloruro de potasio 0.5 M, que puede o no tener surfactantes, por ejemplo polietilenglicol, polivinilpirrolidona o ácido oléico.
3. Método descrito en la reivindicación número 1, que comprende el uso de electrodos de base hierro separados 3 cm, sin estar limitado a esta distancia.
4. Método descrito en la reivindicación número 1, que comprende la producción mayoritaria de magnetita nanoparticulada al aplicar un pulso inicial durante 5 segundos de 3.7 V o 0.32 A cm⁻², después se invierte la polaridad de los electrodos y se aplica un segundo pulso de -0.38 V o -0.000 46 A cm⁻² durante 3 segundos.
5. Método descrito en la reivindicación número 1, que comprende la producción mayoritaria de magemita nanoparticulada al aplicar un pulso inicial durante 5

segundos de 1.1 V o 0.006 A cm^{-2} , después se invierte la polaridad de los electrodos y se aplica un segundo pulso de -0.38 V o $-0.00046 \text{ A cm}^{-2}$ durante 3 segundos.

5 6. Método descrito en la reivindicación número 1, que comprende una recuperación gravimétrica mínima de 70 %, después de 60 minutos de operación.

7. El producto obtenido es magnetita o magemita, caracterizado porque
10 comprende un tamaño de partícula de 10 a 50 nanómetros, con una desviación estándar en el tamaño de 1 a 15 nanómetros.

15

20

25

30

RESUMEN.

El proceso consiste en colocar en una celda electroquímica o reactor (que puede ser cilíndrico o de otra forma geométrica) un par de electrodos de base hierro sumergidos en una disolución electrolítica (que puede ser cloruro de potasio 0.5 M u otra disolución que garantice una buena conducción de la corriente entre los electrodos, en ausencia o presencia de surfactante). Apoyados en una fuente de poder externa se aplican pulsos de potencial o densidad de corriente con magnitud y duración específicos entre los electrodos. Dependiendo de los pulsos y los tiempos suministrados por la fuente de poder externa se puede favorecer la formación de magnetita o magemita nanoparticulada, típicamente de 10 a 50 nanómetros.

15

20

25