

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

07-53788

54. TITULO PROCESO NOVEDOSO PARA LA PRODUCCION A GRAN ESCALA DE NANOPARTICULAS
MONODISPERSAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION

DOMICILIO SEUL, COREA

74. APODERADO JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

F.N. 26-06-2009
J. P. Cadena

PETITORIO

AS: 103.893



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-053788-00000-0000

Fecha 2007-05-29 15:59:58
Fm 11 PATENTE/IT
Act 411 PRESENTACIONDep. 2020 NUECREACION
Cve 378 FASENACIONAL
Folios 52FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)Nombre: SEOUL NATIONAL UNIVERSITY
INDUSTRY FOUNDATION.Dirección: San 4-2, Bongchun-dong, Kwanak-gu,
Seul 151-818, Corea

Nacionalidad o Domicilio: Corea

Lugar de Constitución: Corea

Teléfono: Fax

E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

Dirección: Carrera 7 # 71 - 21 Torre B - Piso 4,
Bogotá, Colombia

Teléfono: 744-2200 Fax 744-2700

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 80.410.337 TP 57492

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Taeghwan HYEON, Jongnam PARK

Dirección: 106 dong 303 ho, Samsung-Raemian Apt, Dogog-dong 91-5, Gangnam-gu, Seul 137-537, Corea; Greenhill NO. 510, 188-36 Myungryun-dong 4-ga, Chongro-gu, Seul 110-524, Corea. (Respectivamente).

Nacionalidad o Domicilio: Corea (Respectivamente)

5 PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/KR2005/004009 Fecha 28-11-2005Publicación Internacional No. WO 2006/057533 A1 Fecha 01-06-20066 Título (54): PROCESO NOVEDOSO PARA LA PRODUCCIÓN A GRAN ESCALA DE NANOPARTÍCULAS MONODISPERSAS

7 Clasificación Internacional (51) _____

8 Prioridad

SI ☒NO ☐

(33) País de Origen

KR

(32) Fecha

28-11-2004

(31) Número de Solicitud

PCT/KR2004/003090

9 Comprobante de pago No. 07-37.168Fecha 28-05-2007

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

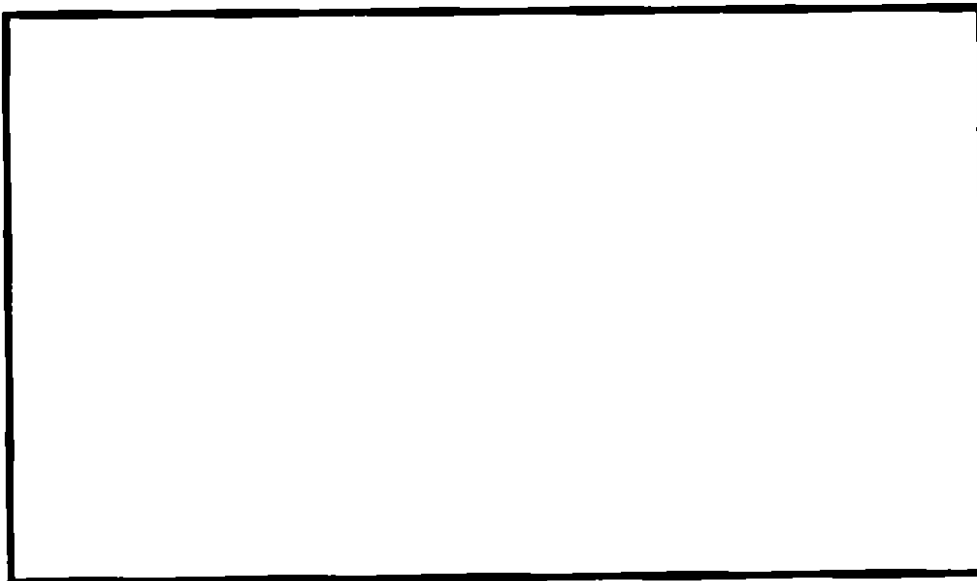
2020-F08 (01-11-16)

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$482.000
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia Autenticada
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: Documentos PCT
Tarjeta de Propietarios

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA:

Juan Pablo Cadena Sarmiento
C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

3 9

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

LIT : 00176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 37,163
FECHA : MAYO 11 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 07-053788-00000-0000

Fecha: 2007-05-29 15:50:58 Dep. 2020 NUECREACION
Fm. 11 PATENTE, YII Ene: 378 FASCNACIONAL
Ac. 411 PRESENTACION Folios: 62

***** CONCEPTOS *****

DEPOSITANTE	TIPO (YII)	SANCO	CUENTA	No. PREO	FECHA PRE	VR. PAJE
TRIGER & CASTRO LTDA	TRANSFERENCIA	BALDE REGULAR	020-43110-3	34944483	19/05/2007	46,112,000.00

***** CONCEPTOS *****

CONCEPTO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 03005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	492,000.00
	TOTAL :	492,000.00

CON: CIENTOVEINTY DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE ☒ PCT/IR2005/004009 MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

SOLICITANTES, RAZÓN SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION

DOMICILIO SEUL, COREA

APODERADO GUAN PABLO CADENA SARMIENTO

TÍTULO PROCESO NOVEDOSO PARA LA PRODUCCION A GRAN ESCALA DE NANOPARTICULAS
MONODISPERSAS

CLASIFICACION

EXPEDIENTE No. _____ FECHA DE SOLICITUD _____ ROLLO MICROFILM _____

CERTIFICADO No. _____ FECHA DE CONCESION _____ VIGENCIA DESDE _____ HASTA _____

PROVINCIA _____ CAMBIO DE NOMBRE _____

TRASPASO A _____

INVENTOR (ES) TAEGHAN HYEON, JONGNAM PARK

OTROS _____

OFICINA DE COMUNICACIONES

10.10.93
6

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
1 June 2006 (01.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/057533 A1

(51) International Patent Classification:
B22F 1/00 (2006.01) B22F 9/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/KR2005/004009

(22) International Filing Date:
26 November 2005 (26.11.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Date:
PCT/KR2004/003090
26 November 2004 (26.11.2004) KR

(71) Applicant (for all designated States except US): SEOUL
NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDA-
TION [KR/KR]; San 4-2, Bongsan-dong, Kwangju-
gu, Seoul 151-818 (KR).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): HYEON, Jaehwan
[KR/KR]; 106 dong 303 ho, Sasang-Namdan Apt., Do-
gong-dong 91-5, Gangnam-gu, Seoul 137-537 (KR). PARK,
Joogwan [KR/KR]; Greenville NO. 510, 188-36 Myun-
gyun-dong 4-gu, Chungro-gu, Seoul 110-524 (KR).

(74) Agent: SEO, Kwon Bok; 1003ha, Sangji Heights III Bldg.,
642-6, Yeoksam-dong, Gangnam-gu, Seoul 135-060 (KR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AT, AU, AL, AM,
AR, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SI, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): AMPO (BW, CH,
DM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(Continued on next page)

(54) Title: NEW PROCESS FOR LARGE-SCALE PRODUCTION OF MONODISPERSE NANOPARTICLES



(57) Abstract: A process for making nanoparticles of metals, metal alloys, metal oxides and multi-metallic oxides, which comprises the steps of: a) reacting a metal salt dissolved in water with an alkali metal salt of C_{4-20} carboxylic acid dissolved in an first solvent selected from the group consisting of C_{4-20} aliphatic hydrocarbon and C_{4-20} aromatic hydrocarbon to form a metal carboxylate complex and b) heating said metal carboxylate complex dissolved in a second solvent selected from the group consisting of C_{4-20} aromatic, C_{4-20} ether, C_{4-20} aliphatic hydrocarbon and C_{4-20} amine to

WO 2006/057533 A1

Description

NEW PROCESS FOR LARGE-SCALE PRODUCTION OF MONODISPERSE NANOPARTICLES

Technical Field

- [1] The present invention relates to a process for large-scale production of monodisperse nanoparticles. More particularly, the present invention is directed to a process for making nanoparticles of metals, metal alloys, metal oxides and multi-metallic oxides, which comprises the steps of reacting a metal salt dissolved in water with an alkali metal salt of C_{4-25} carboxylic acid dissolved in a first solvent selected from the group consisting of C_{3-10} aliphatic hydrocarbon and C_{6-10} aromatic hydrocarbon to form a metal carboxylate complex; and heating the metal carboxylate complex dissolved in a solvent selected from C_{6-25} aromatic, C_{6-25} ether, C_{4-25} aliphatic hydrocarbon or C_{6-25} amine to produce the nanoparticles.

Background Art

- [2] Murray et al. disclosed in USP6,262,129 B1 a method of synthesizing nanoparticles of transition metals from the reaction of metal precursors at high temperature, in which method the size selection procedure for achieving a size uniformity required certainly for controlling the desired characteristics, is a high cost and difficult process for mass producing the monodisperse nanoparticles, whereby the large scale production of the base material is hampered in this method.
- [3] Monodisperse gold nanoparticles have been synthesized by the digestive ripening of the initially polydisperse nanoparticles [Stoeva, S. et al., "Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Gold Colloids by the Solvated Metal Atom Dispersion Method and Digestive Ripening and Their Organization into Two- and Three-Dimensional Structures", J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2305].
- [4] However, long aging time as well as the difficulty in size uniformity control are deterring factors for the large scale synthesis of monodisperse gold nanoparticles.
- [5] Ilyeon, T. et al. disclosed a synthesis method, without a size selection process, of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles from the thermal decomposition of iron-oleate complex prepared from the reaction of iron pentacarbonyl and oleic acid [Ilyeon, T. et al., "Synthesis of Highly-Crystalline and Monodisperse Magnetite Nanocrystallites without a Size-Selection Process," J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12798]. However, iron pentacarbonyl used as a precursor, is extremely toxic and the method is not suitable for the large scale production of monodisperse nanoparticles.
- [6] Puntea, V. et al. reported on the synthesis method of monodisperse cobalt nanoparticles from the thermal decomposition of dicobalt octacarbonyl [$Co_2(CO)_8$] in

- the presence of surfactants[Pontes, V. F. et al., "Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt", *Science* 2001, 291, 2115]. However, use of expensive and highly toxic dicobalt octacarbonyl is a detrimental factor for synthesizing monodisperse nanoparticles in large quantity.
- [7] Sun, S. et al. reported on the synthesis of monodisperse nanoparticles of metal ferrites [MFe_2O_4 , where $M = Fe, Co$ or Mn] from the thermal decomposition of a mixture of metal acetates in the presence of oleic acid and oleylamine[Sun, S. et al., "Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 273; Sun, S. et al., "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8204]. The use of expensive metal acetates prevents from synthesizing monodisperse nanoparticles in large quantity.
- [8] Jana, N. et al. disclosed a simple and generalized reaction system for synthesizing metal oxide nanoparticles through the pyrolysis of metal fatty acid salts[Jana, N. et al., "Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanoparticles via a Simple and General Approach", *Chem. Mater.* 2004, 16, 3931].
- [9] Although this synthetic approach has some advantages over the prior arts cited above in that relatively safe and inexpensive metal fatty acid salts are employed, this method has a drawback of very difficult and time consuming neutralization and purification steps to process through by employing one pot reaction from a mixture of metal salt, fatty acid and NaOH in order to obtain the metal fatty acid salts, thereby such drawback makes it difficult to synthesize the monodisperse nanoparticles in large quantity.
- [10] Also, Yu, W. et al. reported a method of producing monodisperse magnetite nanoparticles from the thermal decomposition of metal fatty acid salts using a very similar method as Jana, et al. described above[Yu, W. et al., "Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts", *Chem. Comm.* 2004, 2306].
- [11] In order to overcome the deficiencies of the prior arts, the present inventors had studied a novel process for synthesizing monodisperse nanoparticles in large quantity using inexpensive and non-toxic metal salts as reactants, where the process is suitable for synthesizing monodisperse nanoparticles in quantity of as much as 100 grams in a single reaction using 500 mL of solvent without a size selection process, and moreover, the size of the monodisperse nanoparticle is controlled simply by altering the synthesis conditions.
- [12] The present inventors have come to the completion of a novel process for making the monodisperse nanoparticles of various transition metals, metal alloys, metal oxides, and multimetallic oxides and its variations.
- [13] Therefore, the primary object of the present invention is to provide a novel process

for making monodisperse nanoparticles of metals, metal alloys, metal oxides and multi-metallic oxides in large quantity from inexpensive and non-toxic metal salts without size-selection process.

Disclosure of Invention

Technical Problem

- [14] The developments of various nanoparticles, also called nanocrystals, have been actively tried since they may be materials for a new emerging area known as nanotechnology in such applications areas as ultra-high density magnetic data storage media, biomedical labeling reagents, nanoscale electronics, the source materials for very highly efficient laser beams and very bright optical devices.
- [15] For such a wide range of applications, the method of synthesizing monodisperse nanoparticles with a size variation of less than 5% is a very important key factor in controlling the basic characteristics of the basic materials, because the properties of these nanoparticles are strongly dependent upon the dimension of the nanoparticles.
- [16] For example, the determining factor for the color sharpness of the nanocrystal-based optical devices in a semiconductor is primarily the uniformity in the size of the nanoparticles, where such monodisperse magnetic nanoparticles are critical base material for the application to the ultra-high density magnetic storage media.
- [17] Since such monodisperse nanoparticles can be used for a wide range of applications as described above, it is highly desirable to develop a process for producing the base nanoparticle material in large quantity.
- [18] Unfortunately, the synthesis process for monodisperse nanoparticles which have been known until now, are limited to the sub-gram level of quantities.

Technical Solution

- [19] The above primary object of the present invention is achieved by providing a process, which comprises the steps of; i) reacting a metal salt dissolved in water with an alkali metal salt of C_{4-25} carboxylic acid dissolved in a first solvent selected from the group consisting of C_{3-18} aliphatic hydrocarbon and C_{6-18} aromatic hydrocarbon to form a metal carboxylate complex; and ii) heating the metal carboxylate complex dissolved in a second solvent selected from the group consisting of C_{6-25} aromatic, C_{6-25} ether, C_{4-25} aliphatic hydrocarbon and C_{6-25} amine to produce the nanoparticles.
- [20] According to the present invention, the metal salts for synthesizing metal carboxylate complexes are composed of metal ions and anions, where the metal ions are selected from the group consisting of Fe, Co, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ce, Pt, Au, Ba, Sr, Pb, Hg, Al, Ga, In, Sn or Ge, and the anions are selected from the group consisting of C_{4-25} carboxylic acids.
- [21] The metal salts used for preparing metal carboxylate complexes are selected from

the group consisting of hydrated iron(III) chloride[FeCl₃·6H₂O], hydrated iron(II) chloride[FeCl₂·4H₂O], hydrated cobalt(III) chloride[CoCl₃·6H₂O], hydrated cobalt(II) chloride[CoCl₂·4H₂O], hydrated chromium(III) chloride[CrCl₃·6H₂O], hydrated manganese(II) chloride[MnCl₂·4H₂O], iron(III) chloride[FeCl₃], iron(II) chloride[FeCl₂], iron(II) bromide[FeBr₂], iron(II) sulfate[FeSO₄], iron(III) nitrate[Fe(NO₃)₃], iron(II) stearate[Fe(O₂C₁₈H₃₅O₂)₂], iron(II) acetate[Fe(OOCCH₃)₂], cobalt(III) chloride[CoCl₃], cobalt(II) chloride[CoCl₂], cobalt(III) nitrate[Co(NO₃)₃], nickel(II) sulfate[NiSO₄], nickel(II) chloride[NiCl₂], nickel(II) nitrate[Ni(NO₃)₂], titanium tetrachloride[TiCl₄], zirconium tetrachloride[ZrCl₄], hydrogen hexachloroplatinate(IV)[H₂PtCl₆], hydrogen hexachloropalladate(IV)[H₂PdCl₆], barium chloride[BaCl₂], barium sulfate[BaSO₄], strontium chloride[SrCl₂], strontium sulfate[SrSO₄], zinc acetate[Zn(OOCCH₃)₂], manganese acetate[Mn(OOCH₃)₂], cerium(III) acetate hydrate[(CH₃COO)₃Ce·xH₂O], cerium(III) bromide hydrate[CeBr₃·xH₂O], cerium(III) chloride heptahydrate[CeCl₃·7H₂O], cerium(III) carbonate hydrate[Ce₂(CO₃)₃·xH₂O], cerium(III) fluoride hydrate[CeF₃·xH₂O], cerium(III) 2-ethylhexanoate[CH₃(CH₂)₄CH(C₂H₅)CO₂]₃Ce, cerium(III) iodide[CeI₃], cerium(III) nitrate hexahydrate[Ce(NO₃)₃·6H₂O], cerium(III) oxalate hydrate[Ce₂(C₂O₄)₃·xH₂O], cerium(III) perchlorate[Ce(ClO₄)₃], cerium(III) sulfate hydrate[Ce₂(SO₄)₃·xH₂O], iron acetylacetonate[Fe(acac)₃], cobalt acetylacetonate[Co(acac)₃], nickel acetylacetonate[Ni(acac)₃], copper acetylacetonate[Cu(acac)₃], barium acetylacetonate[Ba(acac)₂], strontium acetylacetonate[Sr(acac)₂], cerium(III) acetylacetonate hydrate[(acac)₃Ce·xH₂O], platinum acetylacetonate[Pt(acac)₂], palladium acetylacetonate[Pd(acac)₂], titanium tetraisopropoxide[Ti(OC₃H₇)₄] and zirconium tetrabutoxide[Zr(OC₄H₉)₄].

[22] In synthesizing monodisperse nanoparticles of alloys and multi-metal oxides, mixtures of two or more compounds mentioned above are used as metal salts according to the present invention.

[23] In order to form the metal carboxylate complex solution in step ii) of the present invention, the following solvents are used to dissolve the metal carboxylate complexes; the ethers, i.e., octyl ether, butyl ether, hexyl ether, benzyl ether, phenyl ether and decyl ether, and the aromatic compounds, i.e., toluene, xylene, mesitylene and benzene, and the alcohols, i.e., octylalcohol, decanol, hexadecanol, ethylene glycol, 1,2-octanediol, 1,2-dodecanediol and 1,2-hexadecanediol, and the hydrocarbons, i.e., heptane, octane, decane, dodecane, tetradecane, eicosane, octadecene, hexadecane, dimethyl sulfoxide(DMSO) and dimethylformamide (DMF), and the alkylamines, i.e., oleylamine, hexadecylamine trioctylamine and octylamine.

[24] According to the present invention, the metal-carboxylate complex solution is heated to a temperature between 200 °C and the boiling temperature of the second solvent, and also the metal-carboxylate complex solution is heated at a heating rate

between 1 °C/min. and 200 °C/min.

[25] According to the present invention the metal-carboxylate complex solution is used at a temperature between 200 °C and the boiling temperature of the second solvent, and more preferably between 300 °C and the boiling temperature of the second solvent, and for time duration between 1 minute and 24 hours, and more preferably between 1 minute and 1 hour.

[26] According to the present invention, the size and shape of the monodisperse nanoparticles of metals, metal oxides, alloys, and multi-metallic oxides are readily controlled by varying the reaction parameters of the amount of surfactants, the variation of solvents, the aging temperature, and the heating rate.

[27] Furthermore, according to the present invention, the size of monodisperse nanoparticles of metals, metal oxides, alloys, and multi-metallic alloys are also controlled by varying the ratio of the metal-carboxylate complex to the surfactant, wherein the molar ratio of the metal-carboxylate complex to the surfactant ranges from 1:0.1 to 1:100, and more preferably from 1:0.1 to 1:20.

[28] According to the present invention, the size of the monodisperse nanoparticles of metals, metal oxides, alloys, and multi-metallic oxides are further controlled by the variation of the second solvents with different boiling points (b.p.). For example, when the iron-oleate complex was aged in 1-hexadecene (b.p. = 274 °C), octyl ether (b.p. = 287 °C), 1-octadecene (b.p. = 317 °C), 1-eicosene (b.p. = 330 °C), and trioctylamine (b.p. = 365 °C) as solvents, the monodisperse iron oxide nanoparticles with various diameters of approximately 5, 9, 12, 16, and 22 nm, were respectively produced.

[29] According to the present invention, the monodisperse nanoparticles of metals, metal oxides, alloys and multi-metallic oxides are retrieved by adding a flocculent to precipitate out of the solution, and followed by centrifugation, where a flocculent is a solvent that does not disperse the nanoparticles effectively and induce the precipitation of the nanoparticles out of the solution.

[30] Among the nanoparticles synthesized according to the present invention, the magnetic nanoparticles of iron oxide and iron nanoparticles exhibit the characteristics of typical superparamagnetism as shown in FIG. 18.

[31] Furthermore, the magnetic nanoparticles larger than 16 nm in diameter exhibit the property of ferromagnetism or ferrimagnetism at room temperature with high magnetic moment sufficient to be used as magnetic data storage media, and thus have potentially many uses in industrial applications.

Advantageous Effects

[32] The present invention discloses large scale syntheses methods of producing uniform nanoparticles of metals, alloys, metal oxides and multimetallic oxides without a size-

selection process, where said nanoparticles are mostly uniform in size as well as shape, thereby the resulting uniform nanoparticles possess the desired properties for various applications aforementioned.

- [33] The primary aspect of the present invention is a simple and environment-friendly synthetic method of producing monodisperse nanoparticles of metals, alloys, metal oxides and multimetallic oxides, where the nanoparticles are generated in large quantity at the level of about 100 grams.
- [34] The nanoparticles prepared through the process of the present invention, are re-dispersible in various solvents without being aggregated, and furthermore the nanoparticles can be assembled in 2-dimensional or 3-dimensional superlattices with long range orderness by slow evaporation, because the uniformity in size and shape allows the nanoparticles to form superlattices by self-assembly.
- [35] As a result the nanoparticles synthesized according to the present invention are potential candidates for high density magnetic memory device applications as high as in the range of terabits/in², and also for the bio-medical applications such as the contrast agents for the magnetic resonance imaging(MRI) and for drug delivery system(DDS) applications.

Brief Description of the Drawings

- [36] The above objects and other advantages of the present invention will become more apparent by describing in detail a preferred example thereof with reference to the attached drawings, in which;
- [37] FIG. 1 is the FT-IR spectra of the iron-oleate complex (solid curve) and the same complex after heating at 380 °C (dotted curve), indicating that the iron oxides are generated according to the present invention.
- [38] FIG. 2 is an exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 12 nm in diameter synthesized according to Example 2 in large quantity. The Inset at the upper-right corner is a photograph showing 40 grams of the monodisperse iron oxide nanoparticles on a Petri dish.
- [39] FIGS. 3a, 3b, 3c, 3d, 3e are the exemplary high resolution TEM(HRTEM) images of the iron oxide nanoparticles in various sizes in diameter of (a) 5 nm, (b) 9 nm, (c) 12 nm, (d) 16 nm and (e) 22 nm synthesized according to the Examples 3, 4, 2, 5 and 6, respectively.
- [40] FIG. 4 show two graphs of the Fe L_{2,3}-edge X-ray absorption spectra(XAS) (the left graph) and X-ray magnetic circular dichroism(XMCD) spectra (the right graph) of the iron oxide nanoparticles of 5 nm, 9 nm, 12 nm, 16 nm, and 22 nm in diameter synthesized according to the Examples 3, 4, 2, 5 and 6, respectively, wherein, for comparison, XAS and XMCD spectra of the reference bulk materials, γ -Fe₂O₃ and Fe₃

O_4 are also shown. The magnified XAS spectra of the L_2 region and the XMCD spectra of the nanoparticles of 5 nm and 22 nm in diameter are also shown, respectively, in the insets of FIG. 4.

- [41] FIG. 5 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the spherical iron oxide nanoparticles of 12 nm in diameter synthesized according to Example 2.
- [42] FIG. 6 is an exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter in large quantity synthesized according to Example 3.
- [43] FIG. 7 is an exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 9 nm in diameter synthesized in large quantity according to Example 4.
- [44] FIG. 8 is an exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 16 nm in diameter in large quantity synthesized according to Example 5.
- [45] FIG. 9 is an exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 22 nm in diameter in large quantity synthesized according to Example 6.
- [46] FIG. 10 is an exemplary TEM image of the cube-shaped manganese oxide nanoparticles of 12 nm in diameter, where the insets at top-right and bottom-right are the electron diffraction pattern and the high resolution TEM image of MnO nanoparticles, respectively, synthesized according to Example 7.
- [47] FIG. 11 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the cube-shaped manganese oxide nanoparticles of 12 nm in diameter synthesized according to Example 7.
- [48] FIG. 12 is an exemplary TEM image, shown at top-left, of the pencil-shaped cobalt oxide(CoO) nanoparticles synthesized according to Example 8, and the insets at top-right and middle-right are the electron diffraction patterns and a schematic model of the same nanoparticles, respectively. The bottom-left and bottom-right are the high resolution TEM images projected in $\langle 002 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions, respectively.
- [49] FIG. 13 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the pencil-shaped cobalt oxide(CoO) nanoparticles synthesized according to Example 8.
- [50] FIG. 14 is an exemplary TEM image of the cube-shaped iron(Fe) nanoparticles of 20 nm in diameter synthesized according to Example 9, and the insets at the top-right and bottom-right are the electron diffraction pattern and the high resolution TEM image of the same Fe nanoparticles, respectively.
- [51] FIG. 15 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the cube-shaped iron(Fe) nanoparticles of 20 nm in diameter synthesized according to Example 9.
- [52] FIG. 16 is an exemplary TEM image of the spherical cobalt ferrite($CoFe_2O_4$) nanoparticles of 8 nm in diameter synthesized according to Embodiment 10.
- [53] FIG. 17 is an exemplary TEM image of the spherical manganese ferrite($MnFe_2O_4$) nanoparticles of 9 nm in diameter synthesized according to Example 11.
- [54] FIG. 18 is a magnetization curve of the spherical iron oxide nanoparticles of 5, 9,

12, 16 and 22 nm in diameter measured after zero-field cooling process showing a temperature dependence, where the spherical iron oxide nanoparticles in five different sizes of 5, 9, 12, 16, 22 nm in diameter are synthesized according to the Examples 3, 4, 2, 5, 6, respectively.

[55] FIG. 19 is an exemplary TEM image of the spherical zinc oxide(ZnO) nanoparticles of 5 nm in diameter synthesized according to Example 13.

[56] FIG. 20 is an exemplary TEM image of the spherical ceria(cerium oxide - CeO_2) nanoparticles of 2 nm in diameter synthesized according to Example 14.

Best Mode for Carrying Out the Invention

[57] The implementations and the corresponding procedures of the best modes of carrying out the present invention are described in the following. However, the implementations and procedures presented here are merely illustrative examples of carrying out the implementation of the underlying ideas of the present invention. The exemplary Examples given in the following are neither intended for exhaustively illustrating the basic ideas and procedures nor limiting the scope of the present invention. Furthermore, those who are familiar with the art should be able to easily derive variations and modifications of the underlying ideas and their implementations of the present invention.

[58]

[59] **Example 1: Synthesis of iron-oleate complex**

[60] As the first exemplary example for demonstrating the method of synthesizing monodisperse nanoparticles according to the present invention, 10.8 g of iron chloride [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 mmol] and 36.5 g of sodium oleate (120 mmol) were dissolved in a mixture of solvents containing 80 mL of ethanol, 60 mL of distilled water, and 140 mL of hexane, and thereafter the resulting mixture was heated to 70 °C and kept at the same temperature for 4 hours to obtain an iron-oleate complex. During this process, the initial scarlet color in aqueous phase became clear, and the initial transparent organic phase turned to scarlet, indicating that iron-oleate complex was successfully synthesized. When the reaction was completed, the upper organic layer containing the metal-oleate complex was separated and thereafter the hexane was evaporated off, resulting in a waxy solid form. In FIG. 1, the FT-IR spectrum of the resulting iron-oleate complex shows a C=O stretching peak at 1700 cm^{-1} , which is a unique characteristic for a metal-oleate complex.

[61]

[62] **Example 2: Synthesis of monodisperse and spherically shaped iron oxide nanoparticles in large quantity - (A)**

[63] As a first exemplary example of the ultra-large scale synthesis of monodisperse and

spherically-shaped iron oxide nanoparticles according to the present invention disclosed here, 36 g of iron oleate complex synthesized according to example 1 was added to a mixture containing 200 g of dehydrated octadeceno and 5.7 g of oleic acid under inert atmosphere at room temperature.

- [64] The resultant mixture was heated to 320 °C and then was aged for 30 min, maintaining the same temperature, during which process, a violent reaction took place, and the initial transparent solution became brownish black, indicating that the iron oleate complex was decomposed completely, and iron oxide nanoparticles were generated.
- [65] The resulting solution containing the nanoparticles was cooled to the room temperature, excess ethanol was added to yield a black precipitate, and then separated by centrifuging.
- [66] Thereafter, the resulting supernatant was discarded. This washing process was repeated at least three times and then the ethanol contained in the remainder was removed by vacuum drying.
- [67] The resulting product was easily re-dispersed in hexane to form the desired iron nanoparticles. The results of the observation and data analysis of the resultant iron nanoparticles of 12 nm in diameter are presented in the following.
- [68] In FIG. 2, shown is the TEM(Transmission Electron Microscope) image of the resulting iron nanoparticles, which image is an exemplary TEM picture of the spherical iron oxide nanoparticles of 12 nm in diameter, where the image demonstrates that the resulting nanoparticles are spherically-shaped and their particle sizes are monodisperse.
- [69] In FIG. 3c, the High-Resolution Transmission Electron Microscope(HRTEM) image of the monodisperse spherical iron oxide (magnetite) nanoparticles of 12 nm is shown, indicating that the resulting nanoparticles are highly crystalline.
- [70] FIG. 4 shows the XAS spectra(left) and the XMCD spectra(right) of the iron oxide nanoparticles of 12 nm in diameter along with two reference materials, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) and bulk Fe_3O_4 (magnetite) for comparison, which reference materials have nearly the same spinel crystal structure with only about 1 % difference in terms of the cubic lattice constant. From the results of XAS and XMCD data, a quantitative estimation of the compositions for the iron oxide nanoparticles in the form of $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$, whereby the estimation is $x = 0.68$ for the nanoparticles of 12 nm in diameter.
- [71] In FIG. 5 shown is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the spherical iron oxide nanoparticles of 12 nm in diameter synthesized in Example 2, wherein the XRD pattern of the resultant magnetite(Fe_3O_4) nanoparticles demonstrates that the nanoparticles are highly crystalline.

[72]

[73] Example 3: Synthesis of monodisperse spherical iron oxide nanoparticles in large quantity - (B)

[74]

In order to synthesize monodisperse and spherically shaped iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter according to the present invention, a procedure similar to Example 2 above, was carried out; 18 g of iron oleate complex was added to a mixture containing 100 g of dehydrated hexadecane and 5.7 g of oleic acid under an inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 280 °C and then aged the mixture for 1 hour at the reflux temperature, whereby the colloidal iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter were formed. The resulting solution was cooled to room temperature.

[75]

Then ethanol was added to wash, resulting in a black precipitate, followed by centrifugation at the revolving speed of 2000 rpm, retrieving the precipitated nanoparticles. Thereafter, this washing process was repeated at least three times, and the ethanol was removed by vacuum drying to yield the desired iron oxide nanoparticles in spherical shape. The resulting nanoparticles are readily re-dispersed in nonpolar organic solvents such as hexane or toluene.

[76]

In FIG. 6, shown is the TEM image of the resulting nanoparticles, illustrating that the resulting spherical iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter synthesized in this Example 3 are nearly monodisperse in terms of the particle size.

[77]

The high-resolution transmission electron microscope(HRTEM) image of the monodisperse spherical iron oxide(magnetite) nanoparticles of 5 nm in diameter shown in FIG. 3a indicates that the nanoparticles are highly crystalline

[78]

FIG. 4 shows the graphs of the XAS spectra(the left graph) and the XMCD spectra(the right graph) for the monodisperse iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter in comparison with two reference materials, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) and bulk Fe_3O_4 (magnetite), illustrating that the resulting nanoparticles have nearly the same spinel crystal structure as the references with a difference of merely about 1 % in terms of the cubic lattice constant.

[79]

Both XAS and MCD spectra of the resulting nanoparticles of 5 nm in diameter are very similar to those of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, containing only Fe^{3+} . From the XAS and XMCD spectra data, a quantitative estimation of the compositions for the resulting iron oxide nanoparticles in the form of $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$ was made, resulting in $x = 0.20$ for the resulting nanoparticles of 5 nm in diameter. Therefore, it is concluded that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase is the dominant phase in the resulting iron oxide nanoparticles of 5 nm in diameter.

[80]

[81]

Example 4: Synthesis of monodisperse spherical iron oxide nanoparticles in large quantity - (C)

12

- [82] Monodisperse spherical iron oxide nanoparticles of 9 nm in diameter were synthesized using the same reaction conditions described in Example 3, except that the solvent used was replaced with octyl ether and the final aging temperature was set at 300 °C.
- [83] The TEM image of the resulting monodisperse spherical iron oxide nanoparticles of 9 nm in diameter is shown in FIG. 7, demonstrating that the spherical iron oxide nanoparticles are monodisperse in particle size.
- [84] The high-resolution transmission electron microscope(HRTEM) image of the resulting monodisperse spherical iron oxide(magnetite) nanoparticles of 9 nm in diameter shown in FIG. 3b illustrates that the resulting nanoparticles are highly crystalline.
- [85] FIG. 4 shows the XAS spectra(the left graph) and the XMCD spectra(the right graph) of the resulting iron oxide nanoparticles of 9 nm in diameter as well as those of two reference materials, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) and bulk Fe_3O_4 (magnetite) for comparison, where the resulting nanoparticles have nearly the same spinel crystal structure as the reference materials with a difference of merely about 1 % in terms of the cubic lattice constant. From the resulting XAS and XMCD spectral data, a quantitative estimation of the compositions for the resulting iron oxide nanoparticles are made in the form of $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$, resulting in $x = 0.57$ for the nanoparticles of 9 nm in diameter.
- [86]
- [87] Example 5: Synthesis of monodisperse spherical iron oxide nanoparticles in large quantity - (D)
- [88] Monodisperse spherical iron oxide nanoparticles of 16 nm in diameter were synthesized using the same reaction conditions described in Example 3, except that the solvent used is replaced with 1-eicosene and the final reaction temperature is set at 330 °C.
- [89] An exemplary TEM image of the spherical iron oxide nanoparticles of 16 nm in diameter synthesized according to the present invention is shown in FIG. 8, indicating that the 16 nm spherical iron oxide nanoparticles are monodisperse in particle size.
- [90] In FIG. 3d, the high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of monodisperse 16 nm size spherical iron oxide(magnetite) nanoparticles shows highly crystalline nature in the nanoparticle structure.
- [91] FIG. 4 show the XAS spectra and XMCD results of the synthesized iron oxide nanoparticles with diameter of 16 nm as well as those of two reference materials, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) and bulk Fe_3O_4 (magnetite) for comparison, illustrating that the resulting nanoparticles have nearly the same spinel crystal structure with a difference of merely 1 % in terms of the cubic lattice constant. From the results of the XAS and

70

XMCD graphs, a quantitative estimation of the compositions for the resulting iron oxide nanoparticles in the form of $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ was made, indicating that $x = 0.86$ for the synthesized 16 nm size nanoparticles.

[92]

[93] Example 6: Synthesis of monodisperse spherical iron oxide nanoparticles with a large quantity - (B)

[94] Monodisperse spherical iron oxide nanoparticles of 22 nm in diameter were synthesized using the same reaction conditions described in Example 3, except that the solvent used is replaced with trioctylamine and the final reaction temperature is set at 360 °C.

[95] In FIG. 9, an exemplary TEM image of the 22 nm size spherical iron oxide nanoparticles synthesized according to the present invention is as shown, indicating that the 22 nm spherical iron oxide nanoparticles are monodisperse in particle size.

[96] In FIG. 3e, the high-resolution transmission electron microscope(HRTEM) image of monodisperse 22 nm size spherical iron oxide(magnetite) nanoparticles shows highly crystalline nature of the 22 nm size nanoparticles.

[97] FIG. 4 shows the results of the XAS spectra and XMCD measurements of the iron oxide nanoparticles with diameter of 22 nm as well as those of two reference materials, bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) and bulk Fe_3O_4 (magnetite) for comparison, illustrating that the synthesized 22 nm size spherical iron oxide nanoparticles have nearly the same spinel crystal structure as the reference materials with a difference of merely about 1 % in terms of the cubic lattice constant. From the XAS and XMCD data, a quantitative estimation of the compositions for the resulting iron oxide nanoparticles in the form of $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ was made, resulting in $x = 1.00$ for the 22 nm size nanoparticles, thereby indicating that the synthesized 22 nm size nanoparticles are pure magnetite.

[98]

[99] Example 7: Synthesis of monodisperse manganese oxide nanoparticles

[100] Monodisperse cubically shaped manganese oxide(MnO) nanoparticles of 12 nm in diameter were synthesized according to the present invention, following a similar procedure described in Example 2 above; 1.24 g of manganese oleate was added to a solution containing 10 g of dehydrated 1-octadecene under an inert atmosphere, the resulting mixture was heated to 320 °C and aged for 1 hour at the reflux temperature to form brownish black colloidal manganese nanoparticles.

[101] In FIG. 10, an exemplary TEM image of the 12 nm cubically shaped manganese oxide nanoparticles synthesized according to present invention is shown, illustrating that the nanoparticles are very uniform in diameter size.

[102] FIG. 11 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the 12 nm size cubically shaped manganese oxide nanoparticles, illustrating that the MnO

nanoparticles of the face-center cube(fcc) shape were synthesized following the procedure in Example 7.

[103]

[104] **Example 8: Synthesis of monodisperse cobalt oxide(CuO) nanoparticles**

[105] Monodisperse bullet-shaped cobalt oxide(CuO) nanoparticles were synthesized according to the present invention by using a process similar to the procedure described in Example 2 above; 1.25 g of cobalt oleate was added to a solution containing 10 g of dehydrated 1-octadecene under an inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 320 °C and aged for 1 hour at the reflux temperature, resulting in forming pale brown colloidal cobalt oxide nanoparticles. In the case of cobalt oxide, it is known to have an intrinsic crystalline anisotropy, and it is seen that the cobalt oxide nanoparticles grow preferentially along the c-axis.

[106] In FIG. 12, an example of TEM image of the bullet-shaped cobalt oxide nanoparticles synthesized according to present invention and their 2-dimensional array are shown. The TEM image of FIG. 12 reveals that the bullet-shaped cobalt oxide nanoparticles are monodisperse and they form honeycomb-shaped and self-assembled superlattice structures. Also, the electron diffraction pattern, shown in the top-right inset of FIG 12, indicates that the synthesized bullet-shaped cobalt oxide nanoparticles possess the Wurtzite crystal structure. In addition, the high-resolution transmission electron microscope(HRTEM) of the bullet shaped cobalt oxide nanoparticles, shown at the bottom of FIG 12, illustrates that the nanoparticles are highly crystalline.

[107] FIG. 13 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the pencil-shaped cobalt oxide nanoparticles, illustrating also that the cobalt oxide nanoparticles possess the Wurtzite structure similar to that of ZnO.

[108]

[109] **Example 9: Synthesis of monodisperse iron nanoparticles**

[110] Monodisperse cubically shaped 20 nm size iron nanoparticles were synthesized according to the present invention using a similar procedure described in Example 2 above; 1.24 g of iron oleate complex was added to a solution containing 5 g of dehydrated oleic acid in 50 mL in a round bottom flask under an inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 370 °C and aged for 1 hour at the same temperature, resulting in forming black colloidal iron nanoparticles. It should be noted that when the thermal decomposition of iron oleate complexes took place at a higher temperature of 350 °C, for example, in the present invention, the nanoparticles were self-reduced to iron.

[111] In FIG. 14, an example of TEM image of the cubically shaped 20 nm size iron nanoparticles synthesized according to present invention is shown, illustrating that the nanoparticles are very uniform in diameter size.

- [112] The electron diffraction pattern, shown in the top-right inset of FIG 14, indicates that the synthesized 20 nm size iron nanoparticles possess the body-centered cubic(bcc) crystal structure. In addition, the high-resolution transmission electron microscope(HRTEM) of the 20 nm size iron nanoparticles, shown in the bottom-right inset of FIG 14, indicates that the resulting nanoparticles are highly crystalline and the surface of the 20 nm size iron nanoparticles is passivated by a thin layer of FeO.
- [113] FIG. 15 is an exemplary powder X-ray diffraction(XRD) pattern of the 20 nm size cube-shaped iron nanoparticles, indicating that the highly crystalline body-centered cubic(bcc) iron core is passivated by a thin surface layer of FeO.
- [114]
- [115] **Example 10: Synthesis of monodisperse spherical cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles**
- [116] Following the synthesis procedure described in Example 1 above, 1.22 g of iron/cobalt oleate complex that was synthesized by reacting 5.4 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 2.4 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 24.36g of oleic acid sodium salt in a mixture containing 40 mL of ethanol, 30 mL of H_2O and 70 mL of hexane, was added in a solvent containing 10 g of dehydrated 1-octadecene under inert atmosphere, and the resulting mixture was heated to 320 °C and kept for 30 min at the same temperature.
- [117] During this process, the precursors were thermally decomposed completely and the bimetallic ferrite nanoparticles were formed. And then the solution was cooled to room temperature. In order to remove excess surfactant and the by-products, anhydrous and degassed ethanol was added, yielding a brownish black precipitate, where the supernatant was discarded either by decanting or by centrifugation. Thereafter, this washing process was repeated three times or more and the ethanol was removed by vacuum drying. The resulting spherical cobalt ferrite(CoFe_2O_4) nanoparticles of 8 nm in diameter were easily re-dispersed in hexane.
- [118] A TEM image of the resulting cobalt ferrite nanoparticles synthesized according to this procedure is as shown in FIG. 16, indicating that the resulting spherical cobalt ferrite(CoFe_2O_4) nanoparticles of 8 nm in diameter are monodisperse.
- [119]
- [120] **Example 11: Synthesis of monodisperse spherical manganese ferrite(MnFe_2O_4) nanoparticles**
- [121] Monodisperse spherical manganese ferrite(MnFe_2O_4) nanoparticles were synthesized under the similar reaction conditions as in Example 10; 1.8 g of iron oleate and 0.62 g of manganese oleate were added to a solvent containing 10 g of dehydrated 1-octadecene under inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 320 °C and kept for 30 min at the same temperature. Through the same washing process as in Example 9, the spherical manganese ferrite(MnFe_2O_4) nanoparticles of 9 nm in

diameter were synthesized.

- [122] A TEM image of manganese ferrite(MnFe_2O_4) nanoparticles synthesized according to the procedure described above is shown in FIG. 17, demonstrating that the 9 nm size spherical manganese ferrite nanoparticles are monodisperse.
- [123]
- [124] Example 12: Magnetic property of spherical iron oxide nanoparticles
- [125] The temperature dependence of magnetization was measured after zero field cooling (ZFC) using 100 Oe between 5 and 380 K on the 5, 9, 12, 16 and 22 nm size spherical iron oxide nanoparticles synthesized according to Examples 2, 3, 4, 5 and 6 by using a superconducting quantum interference device(SQUID).
- [126] The graph of the resulting data of the magnetization versus temperature with ZFC is as shown in FIG. 18, which is very similar to that for 5, 9, 12, 16 and 22 nm spherical iron oxide nanoparticles. The graph in FIG. 18 reveals that the blocking temperature (TB) of the spherical iron oxide nanoparticles of 5, 9, 12, 16 and 22 nm in diameter were measured to be 30, 80, 125, 230, and 260 K, respectively. All iron oxide samples show superparamagnetic behavior above the blocking temperatures and TB increases continuously as the diameter of the nanoparticles increases.
- [127]
- [128] Example 13: Synthesis of monodisperse spherical zinc oxide(ZnO) nanoparticles
- [129] Following the synthesis procedure described in Example 1, 12 g of zinc oleate complex which was synthesized by reacting 5.45 g of ZnCl_2 with 24.36g of oleic acid sodium salt in a mixture containing 40 mL of ethanol, 30 mL of H_2O and 70 mL of hexane, was added to a stabilizing coordinating solvent 60 g of TOPO under an inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 330 °C and kept for 1h at the same temperature.
- [130] During this process, the precursors were thermally decomposed completely and zinc oxide nanoparticles were formed, and then the solution was cooled to room temperature. In order to remove excess surfactants and the by-products, anhydrous and degassed ethanol was added to form a white precipitate. The supernatant was discarded either by decanting or by centrifugation. Thereafter, this washing process was repeated three times or more and the ethanol was removed by vacuum drying. The resulting ZnO nanoparticles of 5 nm in diameter were easily re-dispersed in hexane.
- [131] The TEM image of the ZnO nanoparticles synthesized according to the procedure followed in the present Example 13, is shown in FIG. 19, illustrating that the 5 nm size spherical ZnO nanoparticles are monodisperse.
- [132]
- [133] Example 14: Synthesis of monodisperse spherical ceria(CeO_2) nanoparticles
- [134] Following the synthesis procedure described in Example 1, 20 g of cerium oleate

complex which was synthesized by reacting 7.45 g of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ with 18.27 g of oleic acid sodium salt in the mixture containing 40 mL of ethanol, 30 mL of H_2O and 70 mL of hexane, was added to a stabilizing coordinating solvent, 200 mL of oleylamine under an inert atmosphere and the resulting mixture was heated to 320 °C and kept for 2 hours at the same temperature.

[135] During this process, the precursors were thermally decomposed completely and the ceria nanoparticles were formed, and then the solution was cooled to room temperature. In order to remove the excess surfactants and the by-products, anhydrous and degassed ethanol was added to form a white precipitate. The supernatant was discarded either by decanting or by centrifugation. Thereafter, this washing process was repeated three times or more and the ethanol was removed by vacuum drying. The resulting spherical ceria nanoparticles of 2 nm in diameter were easily re-dispersed in hexane.

[136] The TEM image of the resulting ceria nanoparticles synthesized according to the procedure employed in the present Example 14, is shown in FIG. 20, illustrating that the resulting 2 nm size spherical ceria nanoparticles are monodisperse.

Mode for the Invention

[137] According to the present invention, the monodisperse nanoparticles of metals, metal oxides, alloys, and multi-metallic oxides are synthesized in large quantity, where such nanoparticles exhibit an excellent magnetic property for magnetic data storage media applications and such property is demonstrated by measuring the temperature dependence of magnetization for various sizes of metal oxide nanoparticles synthesized.

Industrial Applicability

[138] Recently, the development of the monodisperse and highly crystalline nanoparticles of metals, alloys, metal oxides and multi-metallic oxides have been actively carried out for not only their fundamental scientific interests, but also many potential technological and practical applications in the areas such as ultra-high density magnetic data storage media, biomedical labeling reagents, drug delivery materials, nanoscale electronics, highly efficient laser beam sources, highly bright optical devices, and MRI enhancing agents, for which the conventional synthesis methods have not been well suitable for large scale and inexpensive production of such nanoparticles for industrial applications.

[139] The synthesis methods disclosed in the present invention have advantages of providing simple, inexpensive, nontoxic and environment-friendly, and very unique ways of synthesizing the desired nanoparticles of monodisperse and highly crystalline in large quantity. Therefore, the synthesis methods presented here are beneficial for

potential applications in the areas of ultra-high density magnetic data storage media, biomedical labeling reagents, drug targeting materials, nanoscale electronics, highly efficient laser beam sources, highly bright optical devices, and MRI enhancing agents.

Sequence Listing

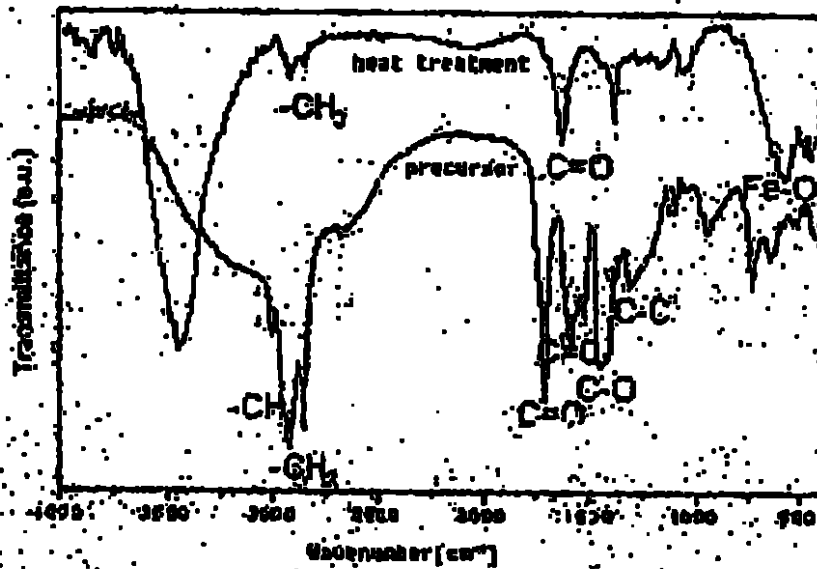
[140] None.

Claims

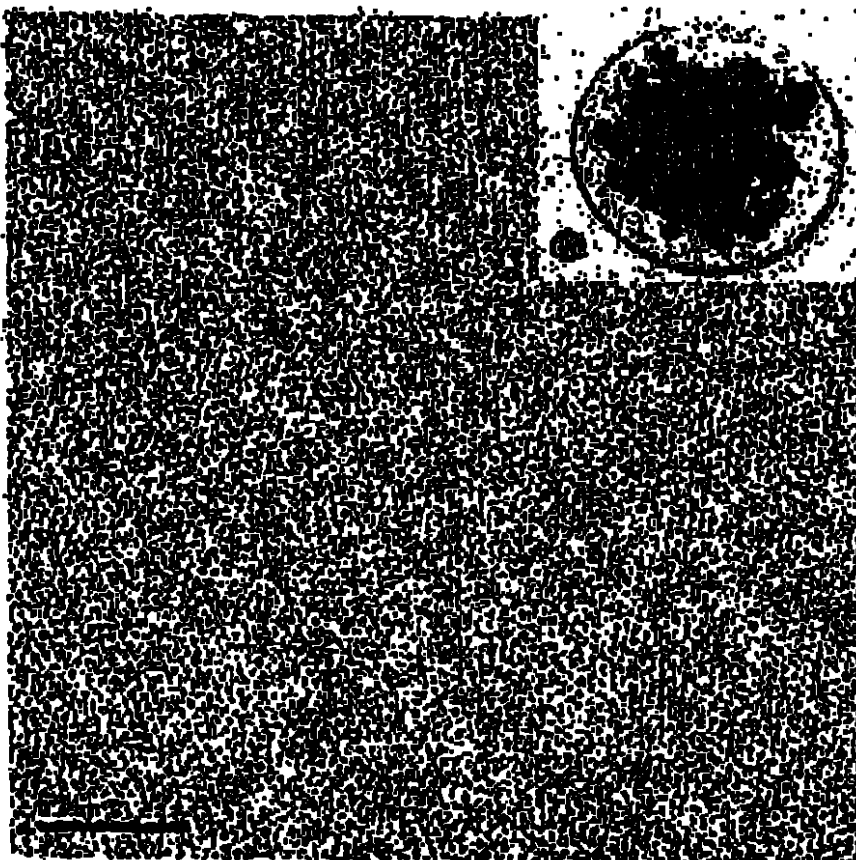
- [1] A process for making nanoparticles of metals, metal alloys, metal oxides and multi-metallic oxides, which comprises the steps of:
- reacting a metal salt dissolved in water with an alkali metal salt of C_{4-25} carboxylic acid dissolved in a first solvent selected from the group consisting of C_{5-10} aliphatic hydrocarbon and C_{6-10} aromatic hydrocarbon to form a metal carboxylate complex; and
 - heating said metal carboxylate complex dissolved in a second solvent selected from the group consisting of C_{6-25} aromatic, C_{6-25} ether, C_{6-25} aliphatic hydrocarbon and C_{6-25} amine to produce the nanoparticles.
- [2] The process of claim 1, wherein said metal is selected from the group consisting of Fe, Co, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ce, Pt, Au, Ba, Sr, Pb, Hg, Al, Ga, In, Sn and Ge, and said alkali metal is selected from the group consisting of Li, Na and K.
- [3] The process of claim 1, wherein said metal salt is selected from the group consisting of iron(III) chloride[FeCl₃], iron(II) chloride[FeCl₂], iron(II) bromide[FeBr₂], iron(II) sulfate[FeSO₄], iron(III) nitrate[Fe(NO₃)₃], iron(II) stearate[Fe(O₂C₁₈H₃₅)₂], iron(II) acetate[FeOOCCH₃]₂, cobalt(III) chloride[CoCl₃], cobalt(II) chloride[CoCl₂], cobalt(III) nitrate[Co(NO₃)₃], nickel(II) sulfate[NiSO₄], nickel(II) chloride[NiCl₂], nickel(II) nitrate[Ni(NO₃)₂], titanium tetrachloride[TiCl₄], zirconium tetrachloride[ZrCl₄], hydrogen hexachloroplatinate(IV)[H₂PtCl₆], hydrogen hexachloropalladate(IV)[H₂PdCl₆], barium chloride[BaCl₂], barium sulfate[BaSO₄], strontium chloride[SrCl₂], strontium sulfate[SrSO₄], zinc acetate[Zn(OOCH₃)₂], manganese acetate[Mn(OOCH₃)₂], cerium(III) acetate hydrate[(CH₃COO)₃Ce·xH₂O], cerium(III) bromide hydrate[CeBr₃·xH₂O], cerium(III) chloride heptahydrate[CeCl₃·7H₂O], cerium(III) carbonate hydrate[Ce₂(CO₃)₃·xH₂O], cerium(III) fluoride hydrate[CeF₃·xH₂O], cerium(III) 2-ethylhexanoate[CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CO₂]₃Ce, cerium(III) iodide[CeI₃], cerium(III) nitrate hexahydrate[Ce(NO₃)₃·6H₂O], cerium(III) oxalate hydrate[Ce₂(C₂O₄)₃·xH₂O], cerium(III) perchlorate[Ce(ClO₄)₃], cerium(III) sulfate hydrate[Ce₂(SO₄)₃·xH₂O], iron acetylacetonate[Fe(acac)₃], cobalt acetylacetonate[Co(acac)₃], nickel acetylacetonate[Ni(acac)₃], copper acetylacetonate[Cu(acac)₂], barium acetylacetonate[Ba(acac)₂], strontium acetylacetonate[Sr(acac)₂], cerium(III) acetylacetonate hydrate[(acac)₃Ce·xH₂O], platinum acetylacetonate[Pt(acac)₂], palladium acetylacetonate[Pd(acac)₂], titanium tetraisopropoxide[Ti(OC₃H₇)₄] and zirconium tetrabutoxide[Zr(OC₄H₉)₄].

- [4] The process of claim 1, wherein said metal salt is selected from the group consisting of hydrated iron(III) chloride[FeCl₃·6H₂O], hydrated iron(II) chloride[FeCl₂·4H₂O], hydrated cobalt(III) chloride[CoCl₃·6H₂O], hydrated cobalt(II) chloride[CoCl₂·4H₂O], hydrated chromium(III) chloride[CrCl₃·6H₂O] and hydrated manganese(II) chloride[MnCl₂·4H₂O].
- [5] The process of claim 1, wherein said alkali metal salt of C₄₋₂₅ carboxylic acid is selected from the group consisting of sodium oleate, sodium stearate, sodium laurate, potassium oleate, potassium stearate, potassium laurate, sodium dodecylsulfate (SDS) and sodium dodecylbenzyl sulfonate(DBS).
- [6] The process of claim 1, wherein said first solvent is selected from the group consisting of hexane heptane, pentane, octane, hexadecane, octadecane, xylene, toluene and benzene.
- [7] The process of claim 1, wherein said second solvent is selected from the group consisting of octadecane, eicosane, hexadecane, eicosene, phenanthrene, pentacene, anthracene, biphenyl, dimethyl biphenyl, phenyl ether, octyl ether, decyl ether, benzyl ether, trioctylamine, hexadecylamine and octadecylamine.
- [8] The process of claim 1, wherein a C₄₋₂₅ carboxylic acid is added to said metal carboxylate complex dissolved in the second solvent before the start of the step ii).
- [9] The process of claim 8, wherein said C₄₋₂₅ carboxylic acid is selected from the group consisting of oleic acid, stearic acid, lauric acid, palmitic acid, octanoic acid and decanoic acid.
- [10] The process of claim 1, wherein said water in step i) comprises ethanol and/or methanol.
- [11] The process of claim 1, wherein said metal carboxylate complex solution in step ii) is heated to a temperature between 200 °C and the boiling temperature of said second solvent.
- [12] The process of claim 1, wherein said temperature is maintained for 1 minute to 24 hours.
- [13] The process of claim 1, wherein said metal carboxylate complex solution is heated to said temperature at a heating rate between 1 °C/min. and 200 °C/min.

[Fig. 1]



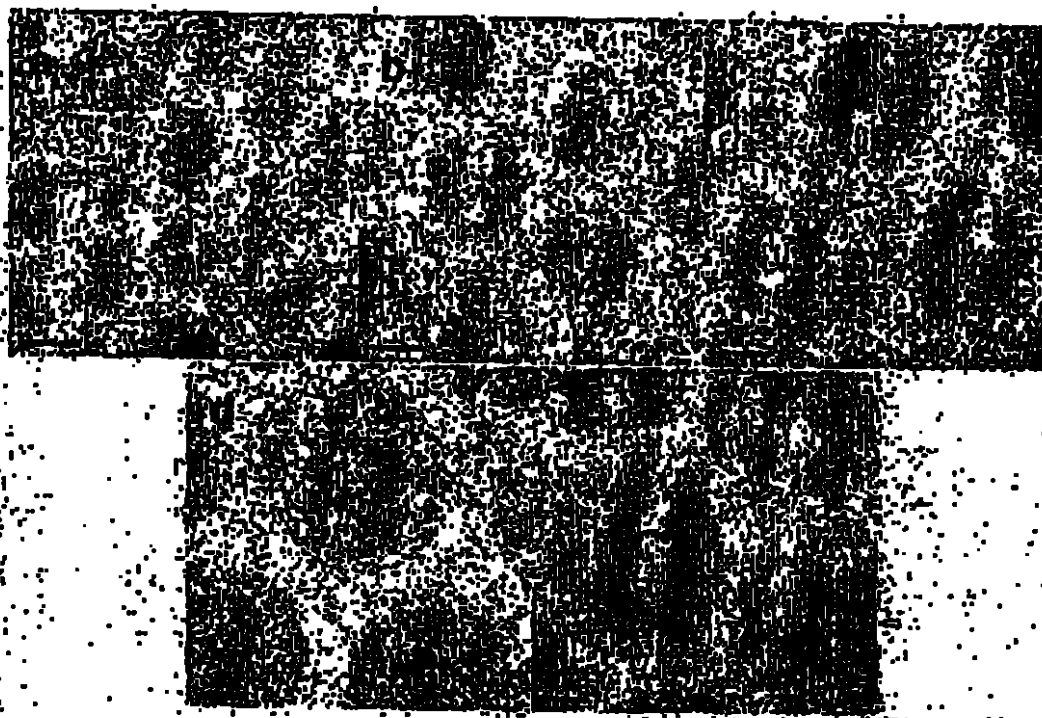
[Fig. 2]



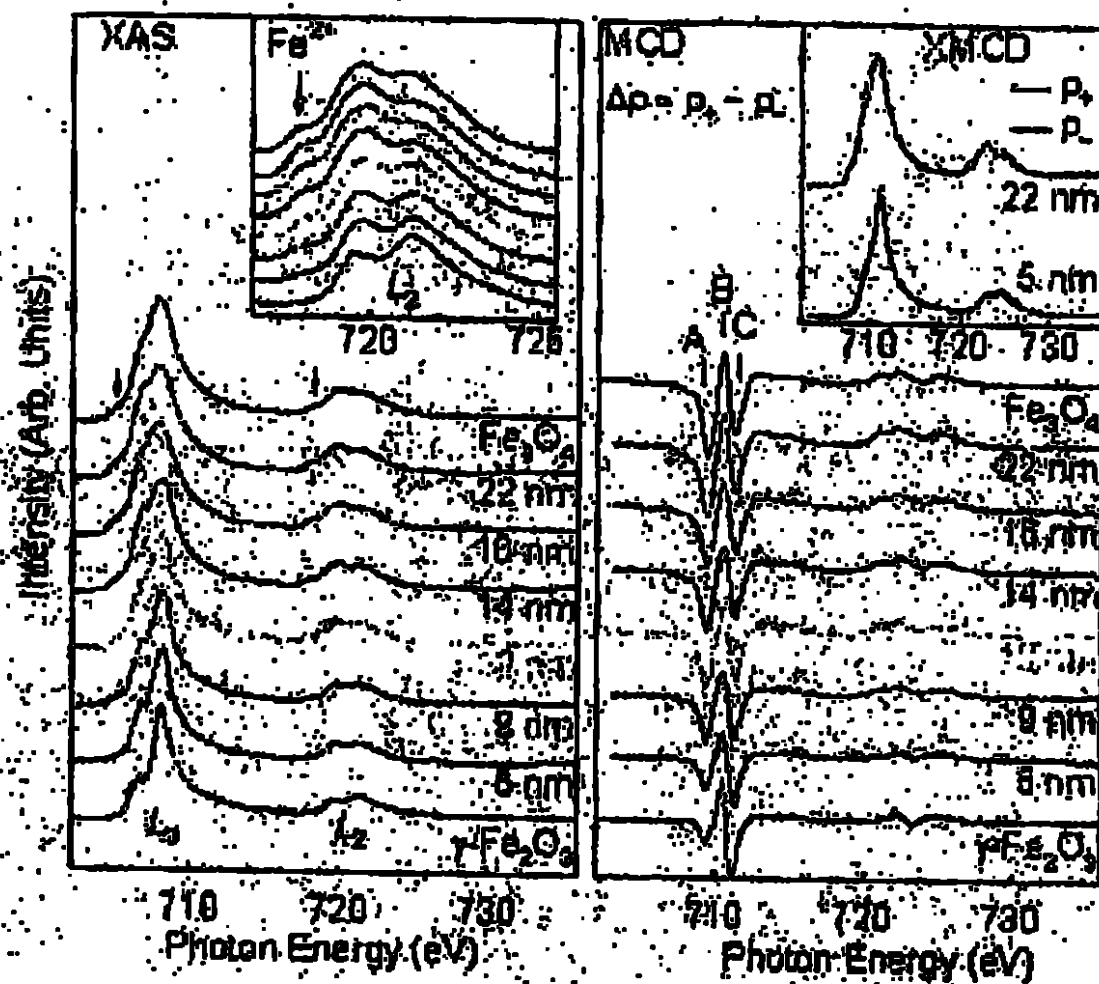
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

27 28

[Fig. 3]

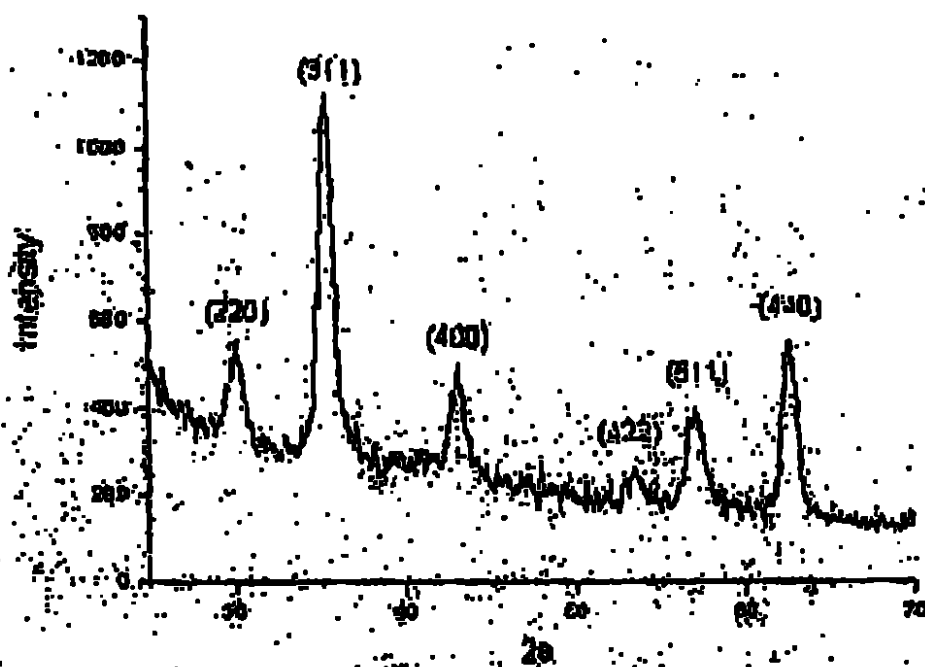


[Fig. 4]

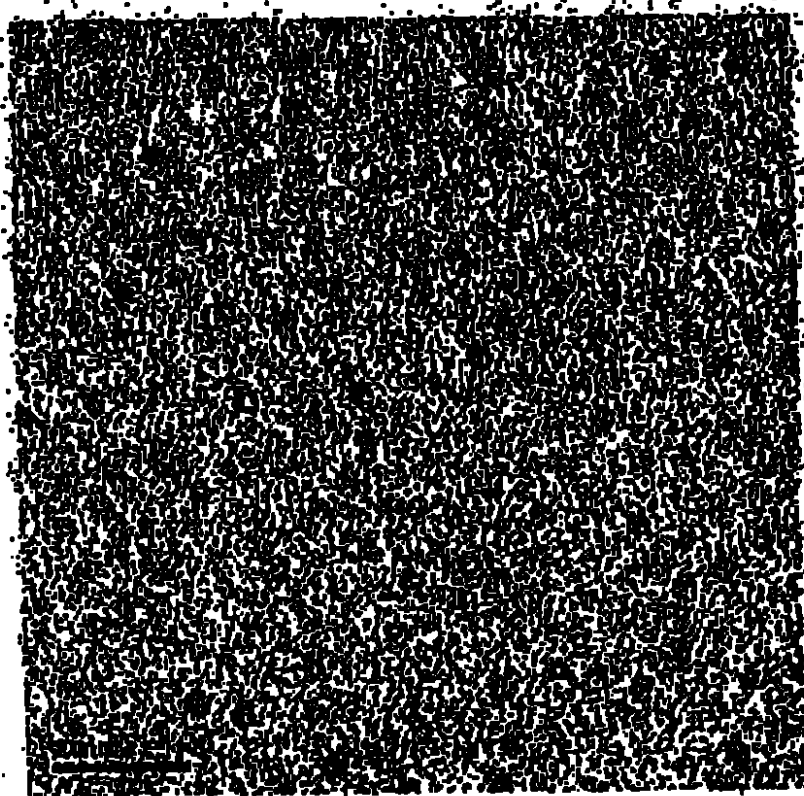


27/29

[Fig. 5]



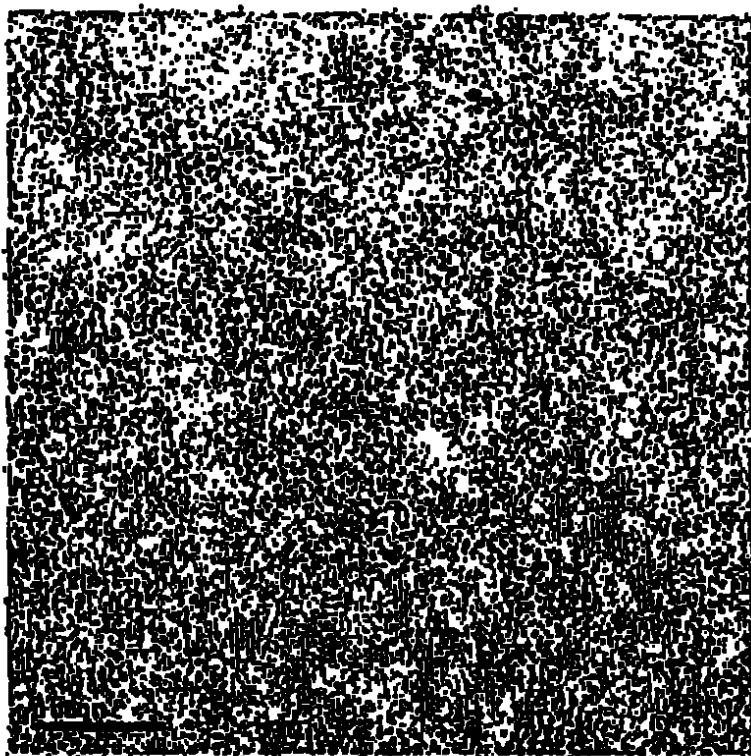
[Fig. 6]



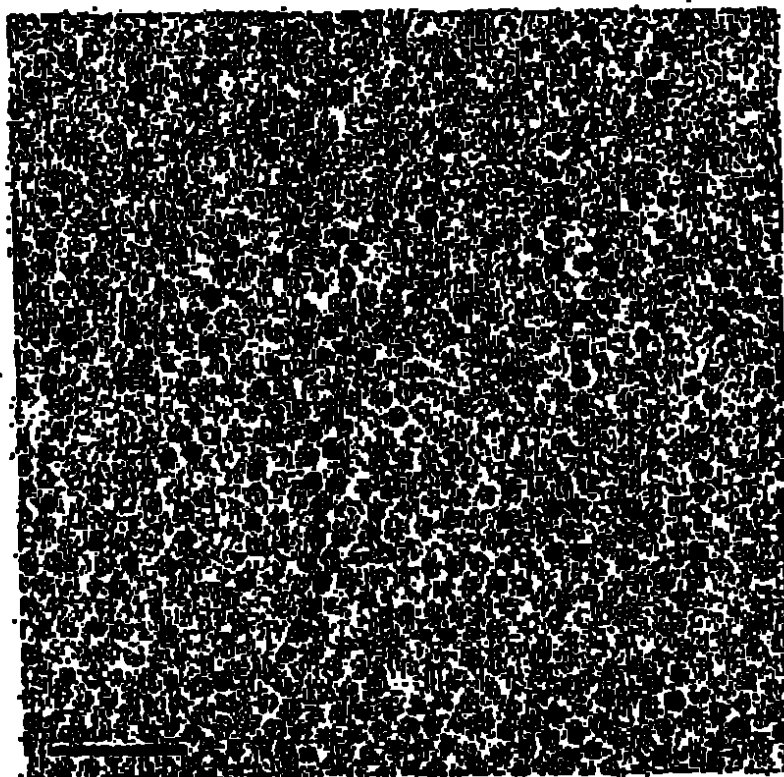
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

27
30

[Fig. 7]

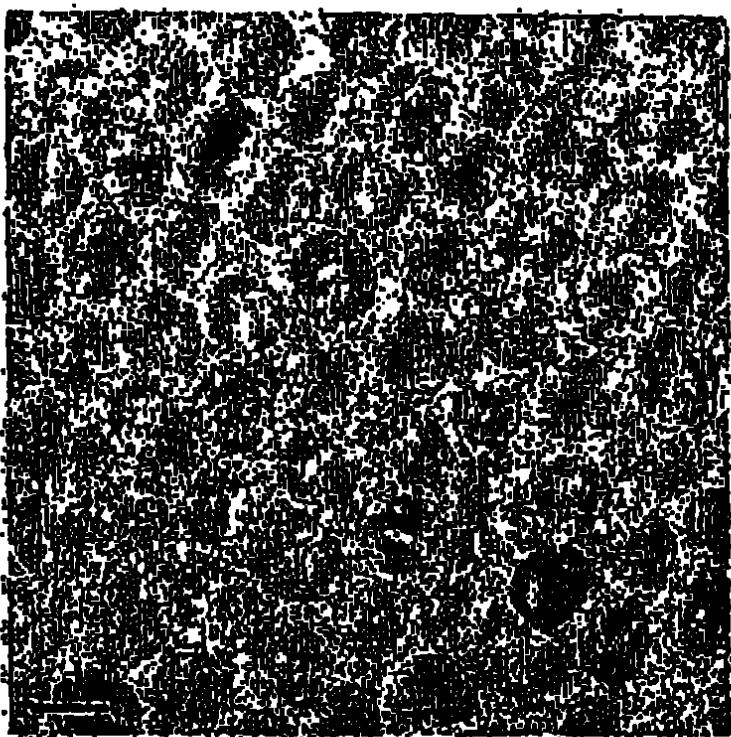


[Fig. 8]

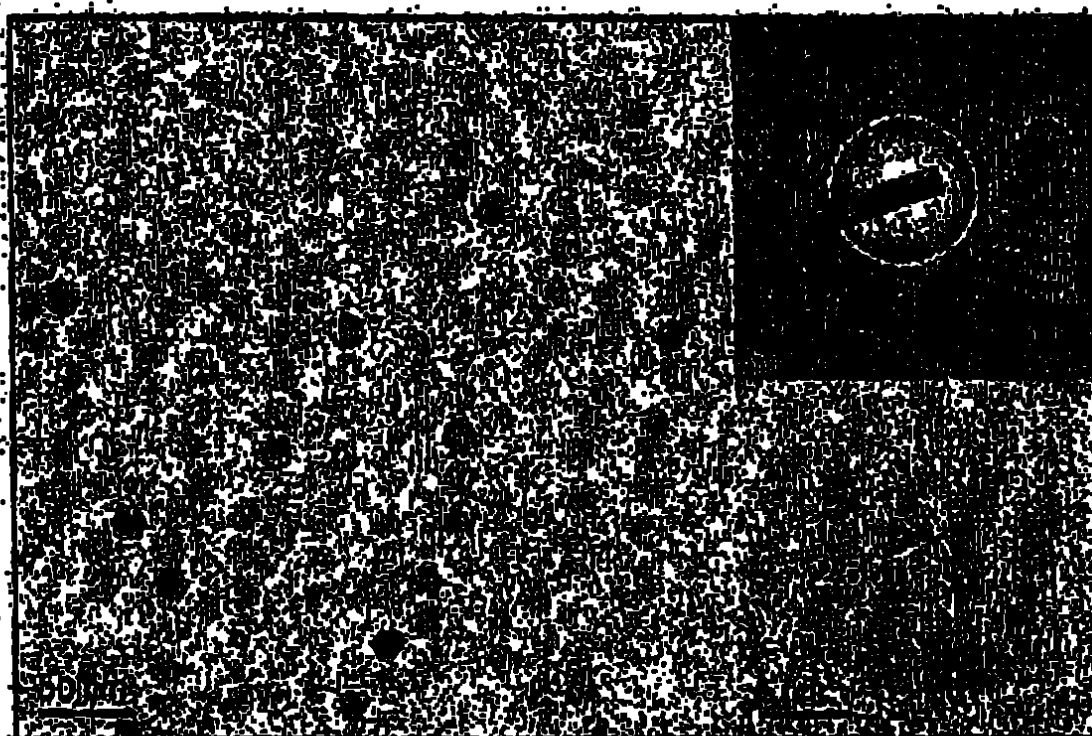


23

[Fig. 9]

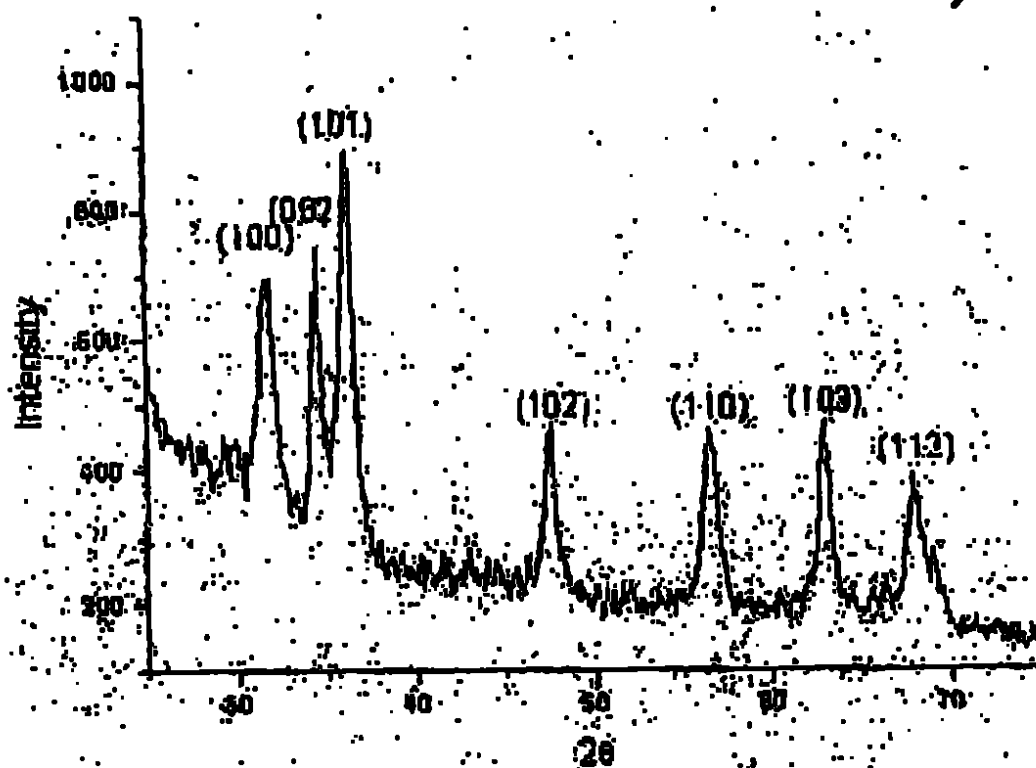


[Fig. 10]



[Fig. 11]

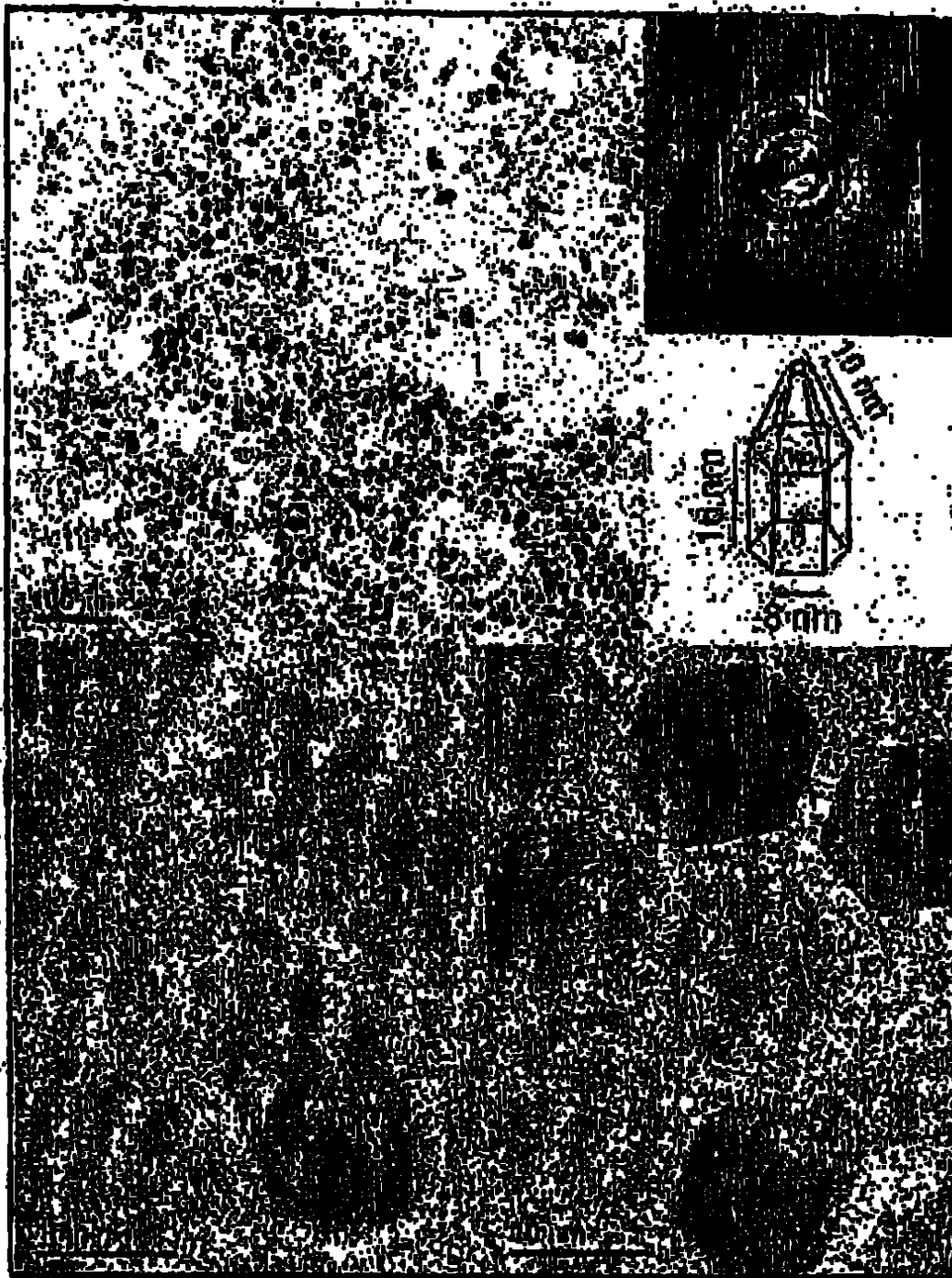
32



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

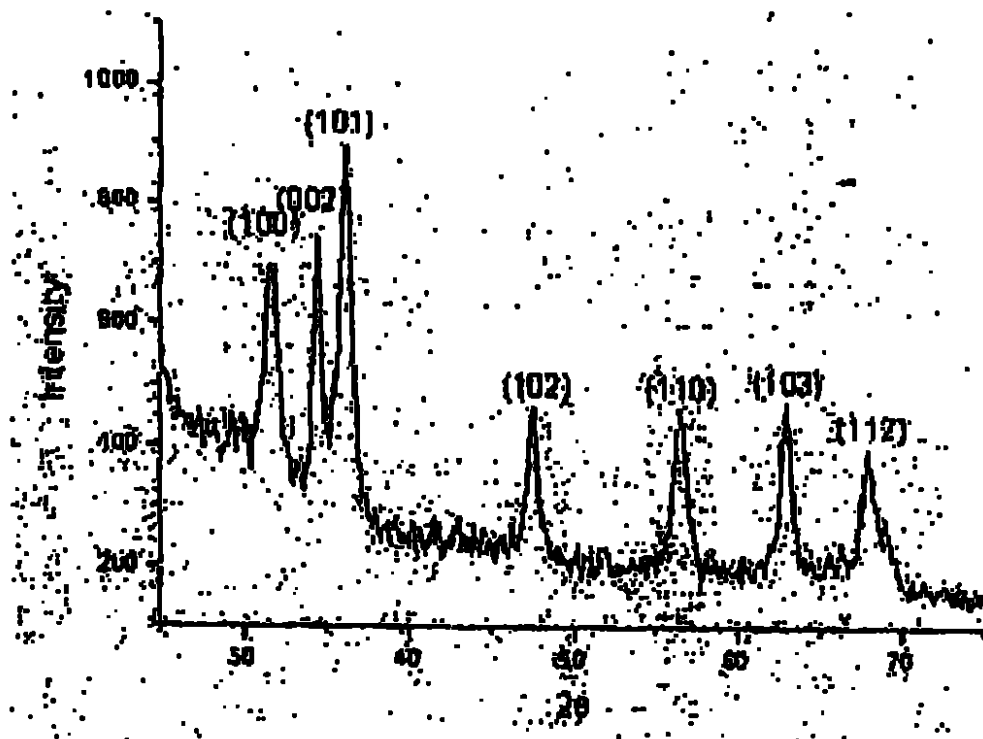
[Fig. 12]

37

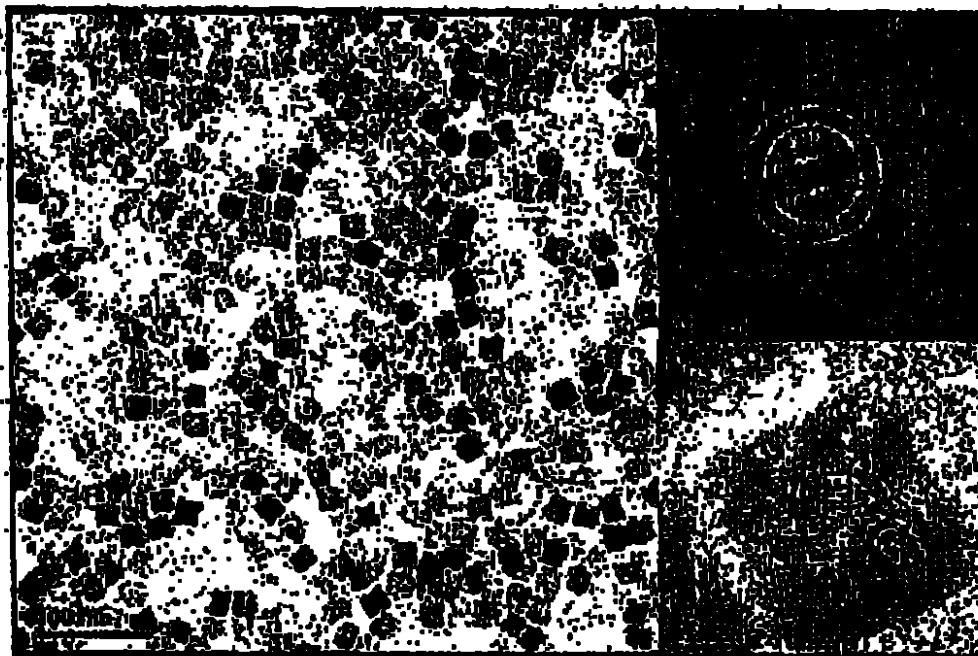


34

[Fig. 13]



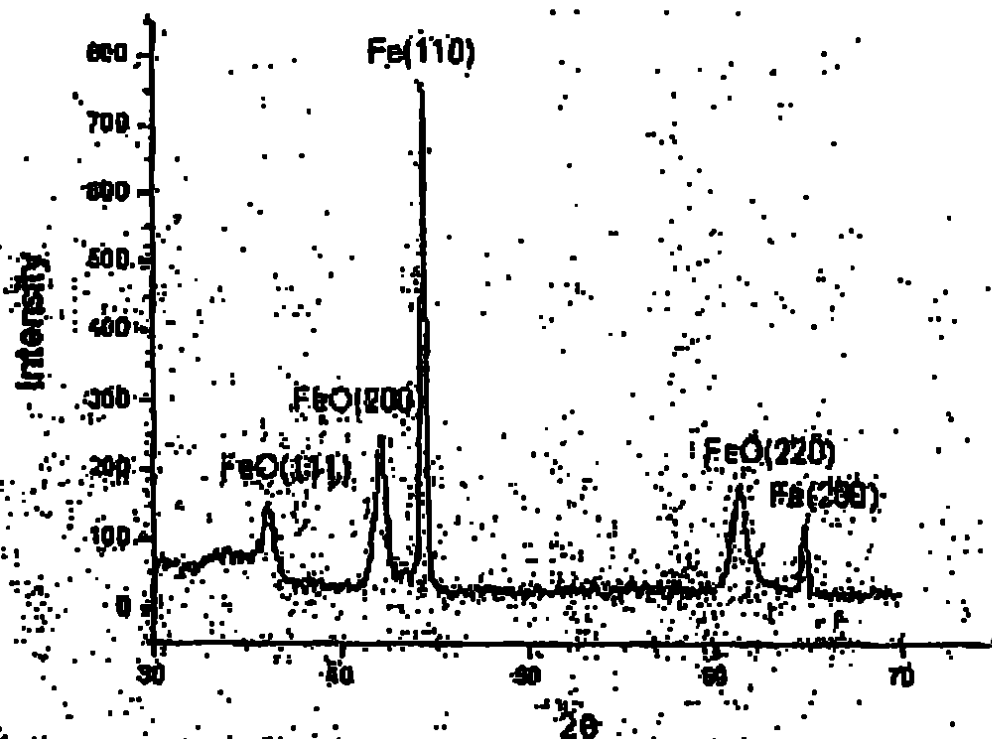
[Fig. 14]



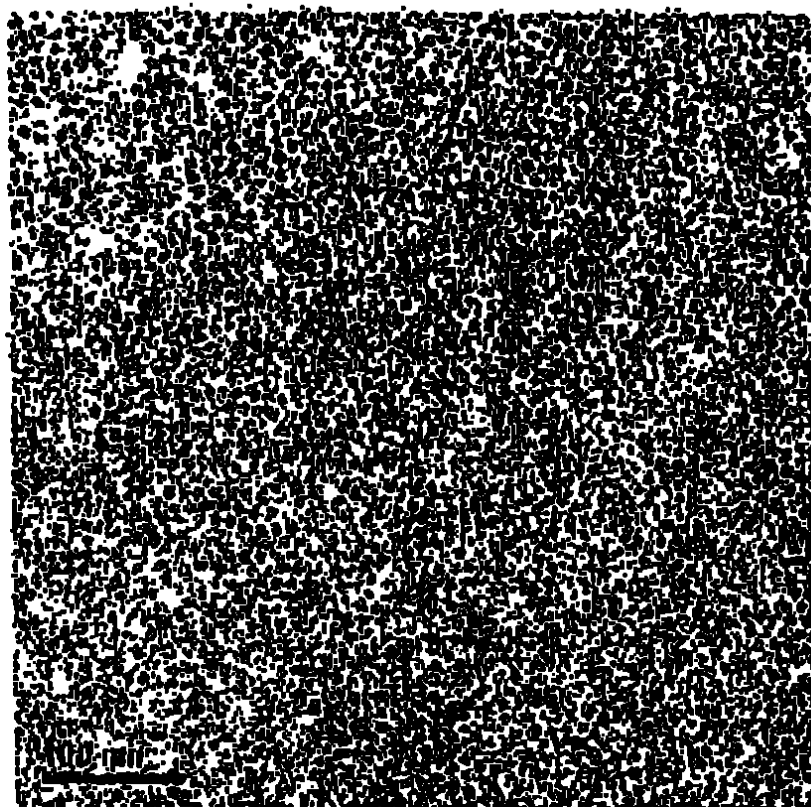
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

[Fig. 15]

2/ 35



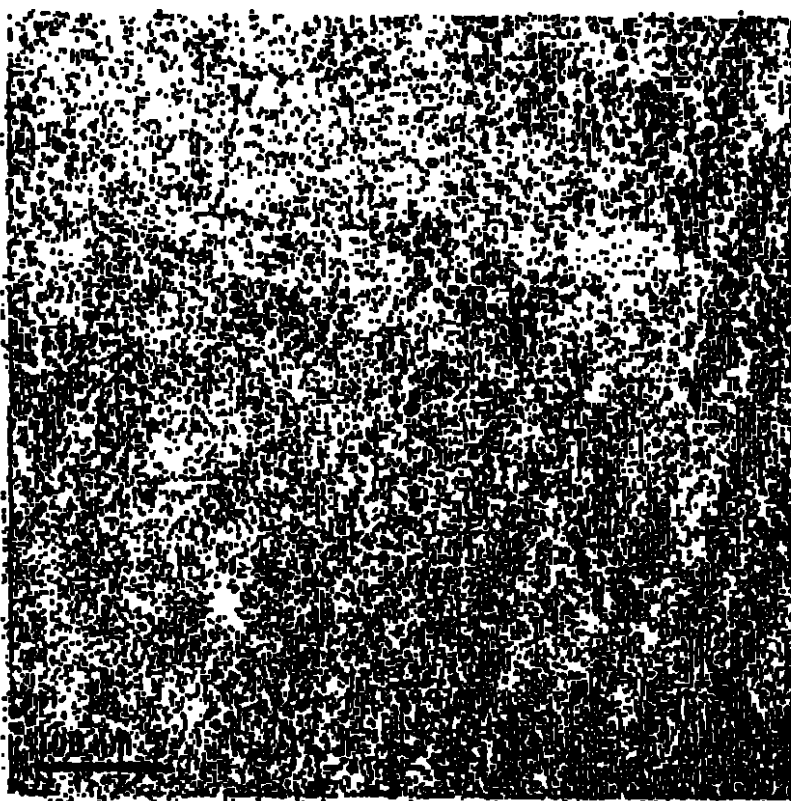
[Fig. 16]



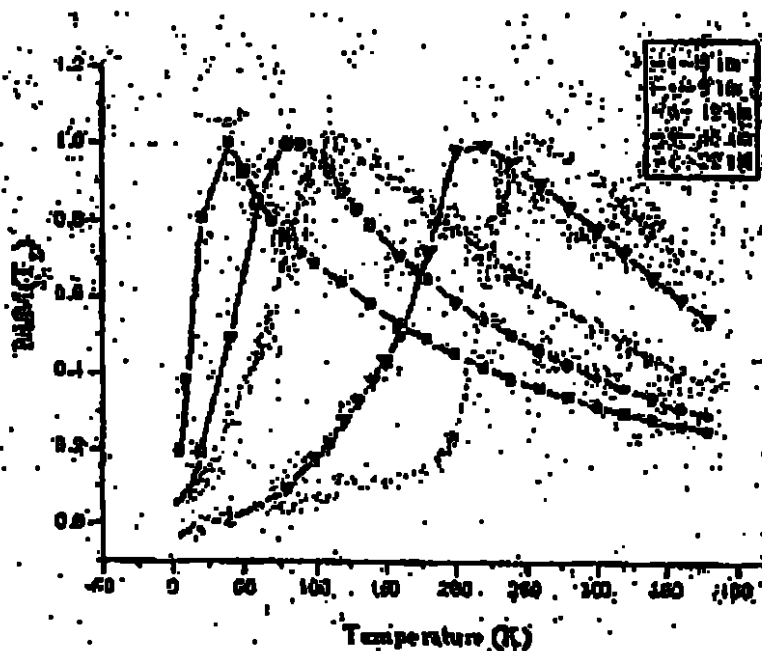
SUBSTITUTE SHEET (RULE 28)

[Fig. 17]

36

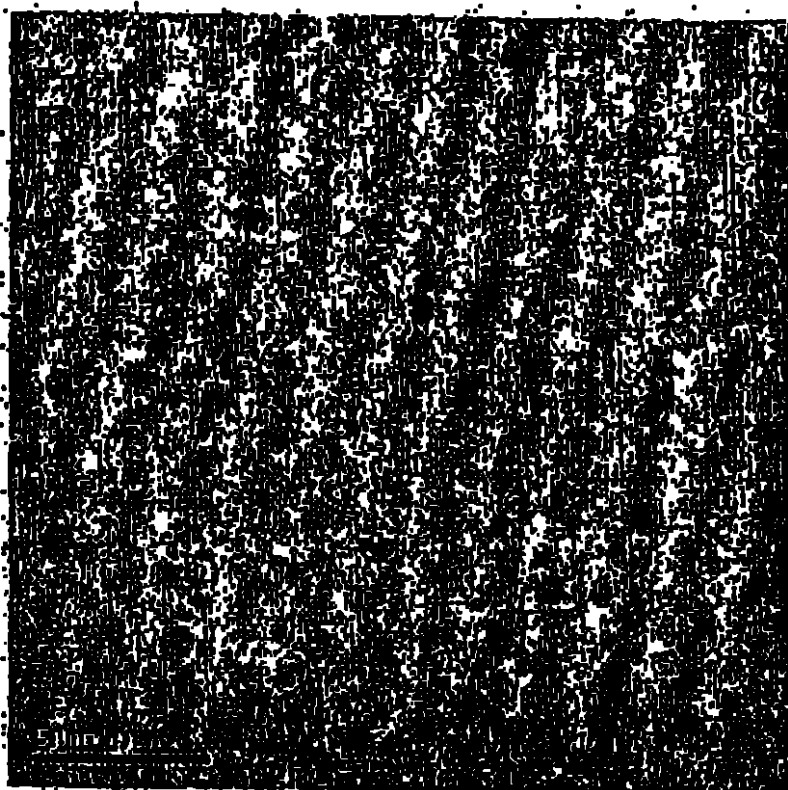


[Fig. 18]

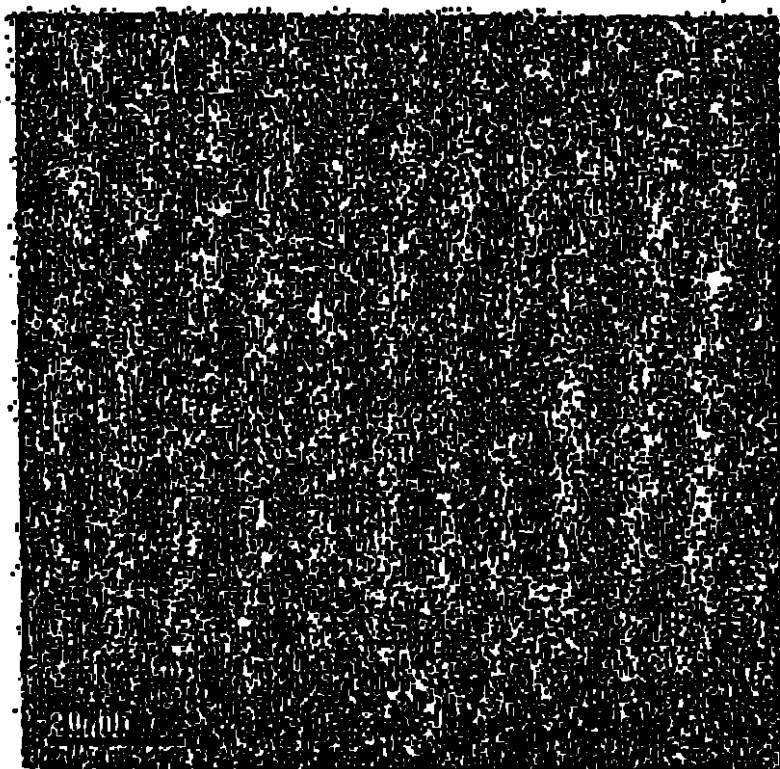


[Fig. 19]

37



[Fig. 20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR 2005/004009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁸: B22F 1/00 (2006.01); B22F 9/00 (2006.01)

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

B. PDBLUS SEARCHED

Machine documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁸: B22FDocumentation searched other than machine 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)
WPI, EPODOC, TXTN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ⁹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0194958 A1 (LEE et al.) 20 December 2002 (26.12.2002) figures 1-4, claims 1-3.	1-13
A	US 6 576 729 B2 (SUN) 13 January 2004 (13.01.2004) figures 1-5, claims 1-28.	1-13
A	US 6 282 129 B1 (MURRAY et al.) 17 July 2001 (17.07.2001) claims 1-12, document cited in the description.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ Non patent facility annex.⁹ 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 relating 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

"A" Document number of the annex patent facility

Date of the actual completion of the international search
10 March 2006 (10.03.2006)Date of mailing of the international search report
22 March 2006 (22.03.2006)Name and mailing address of the ISA/AT
Austrian Patent Office
Dreodner Straße 87, A-1200 ViennaAuthorized officer
RIEDER W.

Facsimile No +43 / 1 / 534 24 / 535

Telephone No. +43 / 1 / 534 24 / 386

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International publication No.
PCT/KR 2005/004009

Patent document cited in search report			Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
US	A	20020194958			none			
US	A	6282129	JP	A	2000054612	2000-02-22		
			EP	A2	0977212	2000-02-02		
			SE	C2	098086677	2003-11-20		
			DE	M1	098086630	2003-04-10		
			AT	V	2339387	2003-03-15		
			ES	A1	83736	2001-10-16		
GB	A	2576728	US	A1	2003121364	2003-07-03		

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
1 de junio de 2006 (01.06.2006)

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/057533 A1

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B22F 1/00 (2006.01) B22F 9/00 (2006.01)

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/KR2005/004009

(22) Fecha de Presentación Internacional:
26 de noviembre de 2005 (26.11.2005)

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos relativos a la Prioridad:
PCT/KR2004/003090
26 de noviembre de 2004 (26.11.2004) KR

(71) Solicitante (para todos los países destinatarios con
excepción de US): SEOUL NATIONAL UNIVERSITY
INDUSTRY FOUNDATION [KR/KR]; San 4-2,
Bongchun-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-818 (KR).

(72) Inventores, e
(75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente):
HYEON, Taeghwan [KR/KR]; 106 dong 303 ho,
Samsung-Raemian Apt., Dogog-dong 91-5, Gangnam-
gu, Seoul 137-537 (KR). PARK, Jongnam [KR/KR];
GreenV NO. 510, 188-38 Myun-gyun-dong 4-ga,
Chongro-gu, Seoul 110-524 (KR).

(74) Agentes: SEO, Keun Bok; 1003ho, Sungji Heights
II Bldg., 642-6, Yeoksam-dong, Gangnam-gu,
Seoul 135-080 (KR).

(81) Países designados (a menos que se indique lo
contrario para cada clase de protección disponible):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) Países designados (a menos que se indique lo
contrario para cada clase de protección disponible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurselática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:
— sin informe internacional de búsqueda

[Continúa en la página siguiente]

(54) Título: PROCESO NOVEDOSO PARA LA PRODUCCIÓN A GRAN ESCALA DE NANOPARTÍCULAS
MONODISPERSAS



(57) Extracto: Un proceso para fabricar nanopartículas de metales, aleaciones de metales, óxidos de metales y óxidos
multi-metálicos, que comprende los pasos de: a) hacer reaccionar una sal de metal, disuelta en agua, con una sal de metal
alcalino de ácido carboxílico C_{4-25} disuelto en un primer disolvente, seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo
alifático C_{4-10} e hidrocarburo aromático C_{6-14} , para formar un complejo metal-carboxilato; y b) calentar el complejo metal-
carboxilato disuelto en un segundo disolvente, seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo aromático C_{6-24} , éter C_{4-24} ,
alifático C_{4-24} y amina C_{4-24} , para producir las nanopartículas.

WO 2006/057533 A1

41

- antes del vencimiento del tiempo límite para modificar las reivindicaciones y para volverse a publicar en el caso de recibo de modificaciones
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición regular del Boletín Oficial PCT.

Descripción

PROCESO NOVEDOSO PARA LA PRODUCCIÓN A GRAN ESCALA DE NANOPARTÍCULAS MONODISPERSAS

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la producción a gran escala de nanopartículas monodispersas. Más particularmente, la presente invención se dirige a un proceso para elaborar nanopartículas de metales, aleaciones de metales, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos, que comprende los pasos de hacer reaccionar una sal de metal, disuelta en agua, con una sal de metal alcalino de ácido carboxílico C_{4-25} disuelto en un primer disolvente, seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo alifático C_{5-10} e hidrocarburo aromático C_{6-10} , para formar un complejo metal-carboxilato; y calentar el complejo metal-carboxilato, disuelto en un disolvente seleccionado de hidrocarburo aromático C_{6-25} , éter C_{6-25} , alifático C_{6-25} o amina C_{6-25} , para producir las nanopartículas.

Arte Previo

Murray *et al.* divulgaron en USP 6,262,129 B1 un método de sintetizar nanopartículas de metales de transición a partir de la reacción de precursores de metal a temperatura elevada, método en el cual el proceso de selección de tamaño para lograr una uniformidad de tamaño, requerida ciertamente para controlar las características deseadas, es un proceso difícil y muy costoso para la producción en masa de las nanopartículas monodispersas, razón por la cual en este método se complica la producción a gran escala del material base.

Nanopartículas de oro monodispersas se han sintetizado por la técnica de "*digestive ripening*" (calentamiento de una suspensión de partículas en la presencia de un ligando tensoactivo) de las nanopartículas inicialmente polidispersas [Stoeva, S. *et al.*, "Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Gold Colloids by the Solvated Metal Atom Dispersion Method and

Digestive Ripening and Their Organization into Two- and Three-Dimensional Structures", J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2305].

No obstante, un tiempo de envejecimiento prolongado así como la dificultad en el control de la uniformidad de tamaño son factores disuasorios de la síntesis a gran escala de nanopartículas de oro monodispersas.

Hyeon, T. *et al.* divulgaron un método de síntesis - sin un proceso de selección de tamaño - de nanopartículas monodispersas de óxido de hierro magnético a partir de la descomposición térmica del complejo hierro-oleato, preparado de la reacción de pentacarbonilo de hierro y ácido oleico [Hyeon, T. *et al.*, "Synthesis of Highly-Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process," J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12798]. Sin embargo, el pentacarbonilo de hierro como precursor es extremadamente tóxico y el método no es apropiado para la producción a gran escala de nanopartículas monodispersas.

Puntes, V. *et al.* informaron sobre el método de síntesis de nanopartículas de cobalto monodispersas a partir de la descomposición térmica de octacarbonilo de dicobalto [$\text{Co}_2(\text{CO})_8$] en la presencia de tensoactivos [Puntes, V. F. *et al.*, "Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt", Science 2001, 291, 2115]. No obstante, el uso de octacarbonilo de dicobalto costoso y altamente tóxico es un factor perjudicial para sintetizar nanopartículas monodispersas en gran cantidad.

Sun, S. *et al.* informaron sobre la síntesis de nanopartículas monodispersas de ferritas de metal [MFe_2O_4 , donde M = Fe, Co ó Mn] a partir de la descomposición térmica de una mezcla de acetatos de metal en la presencia de ácido oleico y oleilamina [Sun, S. *et al.*, "Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 273; Sun, S. *et al.*, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8204]. El uso de costosos acetatos de metal impide sintetizar nanopartículas monodispersas en gran cantidad.

Jana, N. *et al.* divulgaron un sistema de reacción sencillo y generalizado para sintetizar nanopartículas de óxido de metal mediante la

pirólisis de sales de ácidos grasos de metal [Jana, N. et al., "Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanoparticles via a Simple and General Approach", Chem. Mater. 2004, 16, 393.

Aunque este enfoque sintético tiene algunas ventajas sobre los artes previos ya citados, en los que se emplean sales de ácidos grasos de metal relativamente seguras y económicas, este método tiene una desventaja de pasos de neutralización y purificación muy difíciles e intensivos en tiempo para el proceso mediante el empleo de reacciones químicas sucesivas en sólo un reactor ("*one pot reaction*") a partir de una mezcla de sal de metal, ácido graso y NaOH, con el fin de obtener las sales de ácidos grasos de metal, por lo cual tal desventaja hace difícil sintetizar las nanopartículas monodispersas en gran cantidad.

Asimismo, Yu, W. et al. relataron un método de producir nanopartículas de magnetita monodispersas a partir de la descomposición térmica de sales de ácidos grasos de metal usando un método muy similar al de Jana, et al. ya descrito [Yu, W. et al., "Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts", Chem. Comm. 2004, 2306].

Con el fin de superar las deficiencias de los artes previos, los presentes inventores han estudiado un proceso novedoso para sintetizar nanopartículas monodispersas en gran cantidad usando como reactivos sales de metal no tóxicas, donde el proceso es apropiado para sintetizar nanopartículas monodispersas en una cantidad tan alta como 100 gramos en una sola reacción usando 500 mL de disolvente sin un proceso de selección de tamaño y, más aún, el tamaño de la nanopartícula monodispersa se controla simplemente alterando las condiciones de síntesis.

Los presentes inventores han perfeccionado un proceso novedoso para elaborar las nanopartículas monodispersas de diferentes metales de transición, aleaciones de metales, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos y sus variaciones.

Por lo tanto, el objeto principal de la presente invención es proveer un proceso novedoso para elaborar nanopartículas monodispersas de metales,

aleaciones de metales, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos en gran cantidad a partir de sales de metal económicas y no tóxicas, sin un proceso de selección de tamaño.

Divulgación de la Invención

Problema Técnico

Los desarrollos de varias nanopartículas, también llamadas nanocristales, se han probado activamente, ya que pueden constituir materiales para una nueva área emergente conocida como nanotecnología en áreas de aplicaciones tales como medios de almacenamiento magnético de datos de altísima densidad, reactivos de marcación biomédica, electrónica a nanoescala, los materiales fuente para rayos láser de eficiencia extremadamente elevada y dispositivos ópticos muy nítidos.

Para un amplio rango de aplicaciones similar, el método de sintetizar nanopartículas monodispersas con una variación de tamaño inferior al 5% es un factor clave muy importante para controlar las características básicas de los materiales base, porque las propiedades de estas nanopartículas dependen estrechamente de la dimensión de las nanopartículas.

Por ejemplo, el factor determinante de la nitidez cromática de dispositivos ópticos a base de nanocristales en un semiconductor es principalmente la uniformidad en el tamaño de las nanopartículas, en donde tales nanopartículas magnéticas monodispersas son el material base crítico para la aplicación a los medios de almacenamiento magnético de altísima densidad.

Puesto que, como ya se mencionó, tales nanopartículas monodispersas pueden usarse para una amplia gama de aplicaciones, es sumamente deseable desarrollar un proceso para producir el material base de nanopartículas en gran cantidad.

Desafortunadamente, los procesos de síntesis de nanopartículas monodispersas, conocidos hasta ahora, se limitan a niveles de obtención de cantidades inferiores al gramo.

Solución Técnica

El objeto principal ya mencionado de la presente invención se logra proveyendo un proceso que comprende los pasos de: i) hacer reaccionar una sal de metal, disuelta en agua, con una sal de metal alcalino de ácido carboxílico C_{4-25} disuelto en un primer disolvente, seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo alifático C_{3-10} e hidrocarburo aromático C_{6-10} para formar un complejo metal-carboxilato; y ii) calentar el complejo metal-carboxilato, disuelto en un segundo disolvente seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo aromático C_{6-25} , éter C_{4-25} , alifático C_{4-25} y amina C_{4-25} , para producir las nanopartículas.

De acuerdo con la presente invención, las sales de metal para sintetizar complejos metal-carboxilato se componen de iones y aniones de metal, donde los iones de metal se seleccionan del grupo conformado por Fe, Co, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ce, Pt, Au, Ba, Sr, Pb, Hg, Al, Ga, In, Sn o Ge, y los aniones se seleccionan del grupo conformado por ácidos carboxílicos C_{4-25} .

Las sales de metal usadas para preparar complejos metal-carboxilato se seleccionan del grupo conformado por cloruro de hierro (III) hidratado $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de hierro (II) hidratado $[FeCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cobalto (III) hidratado $[CoCl \cdot 6H_2O]$, cloruro de cobalto (II) hidratado $[CoCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cromo (III) hidratado $[CrCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de manganeso (II) hidratado $[MnCl \cdot 4H_2O]$, cloruro de hierro (III) $[FeCl_3]$, cloruro de hierro (II) $[FeCl_2]$, bromuro de hierro (II) $[FeBr_2]$, sulfato de hierro (II) $[FeSO_4]$, nitrato de hierro (III) $[Fe(NO_3)_3]$, estearato de hierro (II) $[Fe(O_2C_{18}H_{35})_2]$, acetato de hierro (II) $[FeOOCCH_3]_2$, cloruro de cobalto (III) $[CoCl_3]$, cloruro de cobalto (II) $[CoCl_2]$, nitrato de cobalto (III) $[Co(NO_3)_3]$, sulfato de níquel (II) $[NiSO_4]$, cloruro de níquel (II) $[NiCl_2]$, nitrato de níquel (II) $[Ni(NO_3)_2]$, tetracloruro de uranio $[UCl_4]$, tetracloruro de zirconio $[ZrCl_4]$, hexacloroplatinato (IV) de hidrógeno $[H_2PtCl_6]$, hexacloropalladiato de hidrógeno (IV) $[H_2PdCl_6]$, cloruro de bario $[BaCl_2]$, sulfato de bario $[BaSO_4]$, cloruro de estroncio $[SrCl_2]$, sulfato de estroncio $[SrSO_4]$, acetato de zinc $[Zn(OOCH_3)_2]$, acetato de manganeso

47

[Mn(OOCH₃)₂], hidrato de acetato de cerio (III) [(CH₃COO)₃Ce·xH₂O], hidrato de bromuro de cerio (III) [CeBr₃·xH₂O], heptahidrato de cloruro de cerio (III) [CeCl₃·7H₂O], hidrato de carbonato de cerio (III) [Ce₂(CO₃)₃·xH₂O], hidrato de fluoruro de cerio (III) [CeF₃·xH₂O], 2-etilhexanoato de cerio (III) [CH₃(CH₂)₅CH(C₂H₅)CO₂]₃Ce, yoduro de cerio (III) [CeI₃], hexahidrato de nitrato de cerio (III) [Ce(NO₃)₃·6H₂O], hidrato de oxalato de cerio (III) [Ce₂(C₂O₄)₃·xH₂O], perclorato de cerio (III) [Ce(ClO₄)₃], hidrato de sulfato de cerio (III) [Ce₂(SO₄)₃·xH₂O], acetilacetonato de hierro [Fe(acac)₃], acetilacetonato de cobalto [Co(acac)₃], acetilacetonato de níquel [Ni(acac)₂], acetilacetonato de cobre [Cu(acac)₂], acetilacetonato de bario [Ba(acac)₂], acetilacetonato de estroncio [Sr(acac)₂], hidrato de acetilacetonato de cerio (III) [(acac)₃Ce·xH₂O], acetilacetonato de platino [Pt(acac)₂], acetilacetonato de paladio [Pd(acac)], tetraisopropóxido de titanio [Ti(OC₃H₇)₄] y tetrabutóxido de zirconio [Zr(OC₄H₉)₄].

Al sintetizar nanopartículas monodispersas de aleaciones y óxidos multi-metálicos, se utilizan mezclas de dos o más compuestos ya mencionados como sales de metal de acuerdo con la presente invención.

Con el fin de formar la solución de complejo metal-carboxilato en el paso ii) de la presente invención, se emplean los siguientes disolventes para disolver los complejos metal-carboxilato; los éteres, es decir, éter octílico, éter butílico, éter hexílico, éter bencilico, éter fenílico y éter decílico, y los compuestos aromáticos, es decir, tolueno, xileno, mesitileno y benceno, y los alcoholes, es decir, alcohol octílico, decanol, hexadecanol, etilen glicol, 1,2-octanodiol, 1,2-dodecanodiol y 1,2-hexadecanodiol, y los hidrocarburos, es decir, heptano, octano, decano, dodecano, tetradecano, eicoseno, octadeceno, hexadecano, sulfóxido de dimetilo (DMSO) y dimetilformamida (DMF), y las alquilaminas, es decir, oleilamina, hexadecilamina, trioctilamina y octilamina.

De acuerdo con la presente invención, la solución de complejo de metal-carboxilato se calienta a una temperatura entre 200 °C y la temperatura de ebullición del segundo disolvente y, además, la solución de

complejo de metal-carboxilato se calienta a una velocidad de calentamiento entre 1 °C/min y 200 °C/min.

De acuerdo con la presente invención la solución de complejo de metal-carboxilato se somete a un proceso de envejecimiento ("*is aged*") a una temperatura entre 200 °C y la temperatura de ebullición del segundo disolvente y, más preferiblemente, entre 300 °C y la temperatura de ebullición del segundo disolvente, y durante un tiempo entre 1 minuto y 24 horas y, más preferiblemente, entre 1 minuto y 1 hora.

De acuerdo con la presente invención, el tamaño y la forma de las nanopartículas monodispersas de metales, óxidos de metales, aleaciones y óxidos multi-metálicos se controlan fácilmente variando los parámetros de reacción de la cantidad de tensoactivos, la variación de los disolventes, la temperatura de envejecimiento y la velocidad de calentamiento.

Además, de acuerdo con la presente invención, el tamaño de nanopartículas monodispersas de metales, óxidos de metales, aleaciones y aleaciones multi-metálicas se controla igualmente variando la relación del complejo de metal-carboxilato al tensoactivo, en donde la relación molar del complejo de metal-carboxilato al tensoactivo varía desde 1:0.1 a 1:100 y, muy preferiblemente, desde 1:0.1 a 1:20.

De acuerdo con la presente invención, el tamaño de las nanopartículas monodispersas de metales, óxidos de metales, aleaciones y óxidos multi-metálicos se controlan asimismo por la variación de los segundos disolventes con diferentes puntos de ebullición (b.p.). Por ejemplo, cuando el complejo hierro-oleato se sometió a envejecimiento en 1-hexadeceno (b.p.= 274 °C), éter octílico (b.p. = 287 °C), 1-octadeceno (b.p. = 317 °C), 1-eicoseno (b.p. = 330 °C) y trioctilamina (b.p. = 365 °C) como disolventes, se produjeron respectivamente las nanopartículas de óxido de hierro monodispersas con diferentes diámetros de aproximadamente 5, 9, 12, 16 y 22 nm.

De acuerdo con la presente invención, las nanopartículas monodispersas de metales, óxidos de metales, aleaciones y óxidos multi-metálicos se recuperan agregando un floculante para precipitarlas de la

solución, seguido por centrifugación, donde un floculante es un disolvente que no dispersa las nanopartículas efectivamente e induce la precipitación de las nanopartículas de la solución.

Entre las nanopartículas sintetizadas de acuerdo con la presente invención, las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y las nanopartículas de hierro exhiben las características de superparamagnetismo típico, como se muestra en la FIG. 18.

Además, las nanopartículas magnéticas mayores de 16 nm de diámetro exhiben la propiedad de ferromagnetismo o ferrimagnetismo a temperatura ambiente con un momento magnético alto, suficiente para utilizarse como medios de almacenamiento magnético de datos y, en consecuencia, poseen potencialmente muchos usos en aplicaciones industriales.

Efectos Ventajosos

La presente invención divulga métodos de síntesis a gran escala para la producción de nanopartículas uniformes de metales, aleaciones, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos sin un proceso de selección de tamaño, donde dichas nanopartículas son en su mayoría uniformes en tamaño, así como en forma, por lo cual las nanopartículas uniformes resultantes poseen las propiedades deseadas para varias aplicaciones ya mencionadas.

El aspecto principal de la presente invención es un método sintético, sencillo y amigable con el medio ambiente, de producir nanopartículas monodispersas de metales, aleaciones, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos, donde las nanopartículas se generan en gran cantidad en un nivel de alrededor de 100 gramos.

Las nanopartículas preparadas mediante el proceso de la presente invención son re-dispersables en varios disolventes sin agregarse y, además, las nanopartículas pueden ensamblarse en superentramados bi-dimensionales o tri-dimensionales con ordenamiento de amplio rango mediante evaporación lenta, debido a que la uniformidad en tamaño y forma permite que las nanopartículas formen superentramados por auto-ensamblado.

Como resultado, las nanopartículas sintetizadas de acuerdo con la presente invención constituyen candidatos potenciales para aplicaciones de dispositivos magnéticos de memoria de alta densidad, tan elevada como en el rango de los terabits/in² y, además, para aplicaciones biomédicas tales como agentes de contraste en Imagen de Resonancia Magnética (MRI) y para aplicaciones de sistemas de administración de fármacos (DDS – *drug delivery system*).

Breve Descripción de los Dibujos

Los objetos anteriores y otras ventajas de la presente invención se harán más evidentes describiendo en detalle un ejemplo preferido de la misma con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

FIG. 1 presenta los espectros FT-IR del complejo de hierro-oleato (curva continua) y el mismo complejo luego de calentar a 380 °C (curva punteada), indicando que los óxidos de hierro se generan de acuerdo con la presente invención.

FIG. 2 es una imagen ejemplar del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 12 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 2 en gran cantidad. La fotografía más pequeña en el ángulo superior derecho es una fotografía que muestra 40 gramos de las nanopartículas de óxido de hierro monodispersas, en una placa de Petri.

FIGS. 3a, 3b, 3c, 3d, 3e son las imágenes ejemplares TEM de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas de óxido de hierro en varios tamaños de diámetro de (a) 5 nm, (b) 9 nm, (c) 12 nm, (d) 16 nm y (e) 22 nm, sintetizadas de acuerdo con los Ejemplos 3, 4, 2, 5 y 6, respectivamente.

FIG. 4 muestra dos gráficos de los espectros de absorción de rayos X (XAS) del borde L_{2,3} del hierro (Fe) (el gráfico de la izquierda) y los espectros circulares de dicroísmo magnético de rayos X (XMCD) (el gráfico derecho) de las nanopartículas de óxido de hierro de 5 nm, 9 nm, 12 nm, 16 nm y 22 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con los Ejemplos

3, 4, 2, 5 y 6, respectivamente, en donde, para fines de comparación, se muestran también los espectros XAS y XMCD de los materiales naturales de referencia ("*reference bulk materials*"), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 . En igual forma se muestran los espectros XAS aumentados de la región L_2 y los espectros XMCD de las nanopartículas de 5 nm y 22 nm de diámetro, en las fotografías más pequeñas de FIG. 4.

FIG. 5 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 12 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 2.

FIG. 6 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 5 nm de diámetro en gran cantidad, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 3.

FIG. 7 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 9 nm de diámetro, sintetizadas en gran cantidad de acuerdo con Ejemplo 4.

FIG. 8 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 16 nm de diámetro en gran cantidad, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 5.

FIG. 9 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 22 nm de diámetro en gran cantidad, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 6.

FIG. 10 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas cúbicas de óxido de manganeso de 12 nm de diámetro, en donde las fotografías más pequeñas superior e inferior derechas son el patrón de difracción electrónica y la imagen TEM de alta resolución de las nanopartículas de MnO , respectivamente, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 7.

FIG. 11 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas cúbicas de óxido de manganeso de 12 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 7.

FIG. 12 es una imagen ejemplar TEM, mostrada en la parte superior izquierda, de las nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) en forma de lápiz, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 8, y las fotografías más

pequeñas en la parte superior y central derechas son los patrones de difracción electrónica y un modelo esquemático de las mismas nanopartículas, respectivamente. La inferior izquierda y la inferior derecha son las imágenes TEM de alta resolución proyectadas en las direcciones $\langle 002 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$, respectivamente.

FIG. 13 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) en forma de lápiz, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 8.

FIG. 14 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas cúbicas de hierro (Fe) de 20 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 9, y las fotografías más pequeñas en la parte superior derecha e inferior izquierda son el patrón de difracción electrónica y la imagen TEM de alta resolución de las mismas nanopartículas de Fe, respectivamente.

FIG. 15 es un patrón ejemplar de la difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas cúbicas de hierro (Fe) de 20 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 9.

FIG. 16 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) de 8 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 10.

FIG. 17 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) de 9 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 11.

FIG. 18 es una curva de magnetización de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 5, 9, 12, 16 y 22 nm de diámetro, medidas después de un proceso de enfriamiento en campo cero, que muestra una función dependencia de la temperatura, en donde las nanopartículas esféricas de óxido de hierro en cinco tamaños diferentes de 5, 9, 12, 16, 22 nm de diámetro se sintetizan de acuerdo con los Ejemplos 3, 4, 2, 5, 6, respectivamente.

FIG. 19 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de zinc (ZnO) de 5 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 13.



FIG. 20 es una imagen ejemplar TEM de las nanopartículas esféricas de dióxido de cerio (óxido de cerio - CeO_2) de 2 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con Ejemplo 14.

Mejor Modo de Llevar a Cabo la Invención

Las implementaciones y los procedimientos correspondientes de los mejores modos de llevar a cabo la presente invención se describen a continuación. Sin embargo, las implementaciones y procedimientos presentados aquí son ejemplos simplemente ilustrativos de realizar la implementación de las ideas fundamentales de la presente invención. Los ejemplos paradigmáticos dados a continuación no tienen como finalidad ilustrar exhaustivamente las ideas básicas y procedimientos ni limitar el ámbito de la presente invención. Más aún, aquellas personas familiarizadas con el arte deben poder derivar fácilmente variaciones y modificaciones de las ideas fundamentales y sus implementaciones de la presente invención.

Ejemplo 1: Síntesis del complejo hierro-oleato

Como el primer ejemplo ejemplar para demostrar el método de sintetizar nanopartículas monodispersas de acuerdo con la presente invención, se disolvieron 10.8 g de cloruro de hierro [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 mmol] y 36.5 g de oleato de sodio (120 mmol) en una mezcla de disolventes que contenía 80 mL de etanol, 60 mL de agua destilada y 140 mL de hexano y, posteriormente, la mezcla resultante se calentó a 70 °C y se mantuvo a la misma temperatura durante 4 horas para obtener un complejo hierro-oleato. Durante este proceso, el color escarlata inicial en la fase acuosa se tornó claro, y la fase orgánica inicial transparente se volvió escarlata, indicando que el complejo hierro-oleato se sintetizó exitosamente. Completada la reacción, la capa orgánica superior que contenía el complejo metal-oleato se separó y, posteriormente, el hexano se extrajo por evaporación, resultando en una forma sólida cerosa. En FIG. 1, el espectro FT-IR del complejo hierro-oleato resultante muestra un pico de estiramiento

C=O a 1700 cm^{-1} , que es una característica única de un complejo metal-oleato.

Ejemplo 2: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de hierro nanodispersas en gran cantidad - (A)

Como un primer ejemplo paradigmático de la síntesis a escala muy grande de nanopartículas esféricas de óxido de hierro nanodispersas, de acuerdo con la presente invención, divulgada en esta solicitud, se agregaron 36 g de complejo hierro-oleato, sintetizado de acuerdo con ejemplo 1, a una mezcla que contenía 200 g de octadeceno deshidratado y 5.7 g de ácido oleico bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente.

La mezcla resultante se calentó a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego sometió a envejecimiento durante 30 minutos manteniendo la misma temperatura, proceso durante el cual tuvo lugar una violenta reacción, y la solución transparente inicial se volvió de color negro parduzco, indicando que el complejo hierro-oleato se descompuso completamente y se generaron nanopartículas de óxido de hierro.

La solución resultante que contenía las nanopartículas se enfrió a la temperatura ambiente, se agregó etanol en exceso para obtener un precipitado negro, y luego se separó mediante centrifugación.

Posteriormente, se descartó el sobrenadante resultante. Este proceso de lavado se repitió por lo menos tres veces y luego mediante secado al vacío se retiró el etanol contenido en el remanente.

El producto resultante se re-dispersó fácilmente en hexano para formar las nanopartículas de hierro deseadas. A continuación se presentan los resultados de la observación y el análisis de datos de las nanopartículas de hierro resultantes de 12 nm de diámetro.

En FIG. 2, se muestra la imagen TEM (microscopio electrónico de transmisión) de las nanopartículas de hierro resultantes, imagen que constituye una representación TEM paradigmática de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 12 nm de diámetro, donde la imagen

demuestra que las nanopartículas resultantes tienen forma esférica y sus tamaños de partícula son monodispersos.

En FIG. 3c, se ilustra la imagen tomada con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro (magnetita) monodispersas, de 12 nm de diámetro, indicando que las nanopartículas resultantes son altamente cristalinas.

FIG. 4 muestra los espectros XAS (izquierda) y los espectros XMCD (derecha) de las nanopartículas de óxido de hierro de 12 nm de diámetro junto con dos materiales de referencia, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ natural (maghemita) y Fe_3O_4 natural (magnetita) con fines de comparación, materiales de referencia que tienen casi la misma estructura cristalina del espinel con sólo alrededor de 1 % de diferencia en términos de la constante de red cristalina cúbica ("*the cubic lattice constant*"). De los resultados de los datos XAS y XMCD, se obtuvo un estimativo cuantitativo de las composiciones de las nanopartículas de óxido de hierro en la forma de $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$, con lo cual el estimativo es $x = 0.68$ para las nanopartículas de 12 nm de diámetro.

En FIG. 5 se muestra un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 12 nm de diámetro, sintetizadas en Ejemplo 2, en donde el patrón XRD de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) resultantes demuestra que las nanopartículas son altamente cristalinas.

Ejemplo 3: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de hierro, monodispersas, en gran cantidad - (B)

Con el fin de sintetizar nanopartículas de óxido de hierro monodispersas y esféricas de 5 nm de diámetro, de acuerdo con la presente invención, se llevó a cabo un procedimiento similar al anterior Ejemplo 2: 18 g de complejo hierro-oleato se agregaron a una mezcla que contenía 100 g de hexadecano deshidratado y 5.7 g de ácido oleico bajo una atmósfera inerte y la mezcla resultante se calentó a 280 °C y luego la mezcla se sometió a envejecimiento durante 1 hora a la temperatura de reflujo, con lo

cual se formaron las nanopartículas de óxido de hierro coloidal de 5 nm de diámetro. La solución resultante se enfrió a temperatura ambiente.

Luego se agregó etanol para lavar, con el resultado de un precipitado negro, seguido por centrifugación a la velocidad de rotación de 2.000 rpm, recuperando las nanopartículas precipitadas. A continuación, este proceso de lavado se repitió por lo menos tres veces, y se retiró el etanol por secado al vacío para obtener las nanopartículas esféricas de óxido de hierro desecadas. Las nanopartículas resultantes se re-dispersan fácilmente en disolventes orgánicos no polares tales como hexano o tolueno.

En FIG. 6, se muestra la imagen TEM de las nanopartículas resultantes, que ilustra que las nanopartículas esféricas de óxido de hierro resultantes de 5 nm de diámetro, sintetizadas en este Ejemplo 3, son casi monodispersas en términos de tamaño de partícula.

La imagen, obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro (magnetita), monodispersas, de 5 nm de diámetro, mostradas en FIG. 3a, indica que las nanopartículas son altamente cristalinas.

FIG. 4 muestra los gráficos de los espectros XAS (el gráfico izquierdo) y los espectros XMCD (el gráfico derecho) de las nanopartículas de óxido de hierro monodispersas de 5 nm de diámetro en comparación con los dos materiales de referencia, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ natural (maghemita) y Fe_3O_4 natural (magnetita), lo que ilustra que las nanopartículas resultantes tienen casi la misma estructura cristalina del espinel que las referencias, con una diferencia de apenas alrededor de 1 % en términos de la constante de red cristalina cúbica.

Los dos espectros XAS y MCD de las nanopartículas resultantes de 5 nm de diámetro son muy similares a los de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conteniendo únicamente Fe^{3+} . De los datos de los espectros XAS y XMCD, se realizó un estimativo cuantitativo de las composiciones de las nanopartículas de óxido de hierro resultantes en la forma de $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$, obteniéndose $x = 0.20$ para las nanopartículas resultantes de 5 nm de diámetro. En consecuencia, se concluye que la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es la fase

dominante en las nanopartículas de óxido de hierro resultantes de 5 nm de diámetro.

Ejemplo 4: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de hierro, monodispersas en gran cantidad - (C)

Se sintetizaron nanopartículas esféricas de óxido de hierro monodispersas, de 9 nm de diámetro, empleando las mismas condiciones de reacción descritas en Ejemplo 3, excepto que el disolvente utilizado se reemplazó con éter octílico y la temperatura final de envejecimiento se fijó en 300 °C.

La imagen TEM de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro monodispersas resultantes, de 9 nm de diámetro, se muestra en la FIG. 7, demostrando que las nanopartículas esféricas de óxido de hierro son monodispersas en tamaño de partícula.

La imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro (magnetita) monodispersas resultantes, de 9 nm de diámetro, mostradas FIG. 3b, ilustra que las nanopartículas resultantes son altamente cristalinas.

FIG. 4 muestra los espectros XAS (el gráfico izquierdo) y los espectros XMCD (el gráfico derecho) de las nanopartículas de óxido de hierro resultantes de 9 nm de diámetro, así como las de los dos materiales de referencia, γ -Fe₂O₃ natural (maghemita) y Fe₃O₄ natural (magnetita) con fines de comparación, donde las nanopartículas resultantes tienen casi la misma estructura cristalina del espinel que los materiales de referencia, con una diferencia de sólo alrededor de 1 % en términos de la constante de red cristalina cúbica. De los datos de los espectros XAS y XMCD resultantes, se realizó un estimativo cuantitativo de las composiciones de las nanopartículas de óxido de hierro resultantes en la forma de (γ-Fe₂O₃)_{1-x}(Fe₃O₄)_x, con lo cual el estimativo es $x = 0.57$ para las nanopartículas de 9 nm de diámetro.

Ejemplo 5: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de hierro, monodispersas, en gran cantidad - (D)

Nanopartículas esféricas de óxido de hierro monodispersas, de 16 nm de diámetro, se sintetizaron empleando las mismas condiciones de reacción descritas en Ejemplo 3, excepto que el disolvente utilizado se reemplaza con 1-eicoseno y la temperatura de reacción final se fija en 330 °C.

Una imagen TEM ejemplar de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 16 nm de diámetro, sintetizadas de acuerdo con la presente invención, se muestra en FIG. 8, indicando que las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 16 nm son monodispersas en tamaño de partícula.

En FIG. 3d la imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro (magnetita), de 16 nm de tamaño, monodispersas, muestra una naturaleza altamente cristalina en la estructura de las nanopartículas.

FIG. 4 muestra los espectros XAS y los resultados XMCD de las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas, de 16 nm de diámetro, así como las de dos materiales de referencia, γ -Fe₂O₃ natural (maghemita) y Fe₃O₄ natural (magnetita) con fines de comparación, ilustrando que las nanopartículas resultantes tienen casi la misma estructura cristalina del espinel con una diferencia de sólo 1 % en términos de la constante de red cristalina cúbica. De los resultados de los gráficos XAS y XMCD, se realizó un estimativo cuantitativo de las composiciones de las nanopartículas de óxido de hierro resultantes en la forma de (γ-Fe₂O₃)_{1-x}(Fe₃O₄)_x, indicando un $x = 0.86$ para las nanopartículas sintetizadas de 16 nm de tamaño.

Ejemplo 6: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de hierro, monodispersas, en gran cantidad - (E)

Se sintetizaron nanopartículas esféricas de óxido de hierro monodispersas, de 22 nm de diámetro, empleando las mismas condiciones de reacción descritas en Ejemplo 3, excepto que el disolvente utilizado se reemplazó con trioctilamina y la temperatura de reacción final se fijó en 360 °C.

En FIG. 9 se muestra una imagen TEM ejemplar de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro, de 22 nm de tamaño, sintetizadas de acuerdo con la presente invención, indicando que las nanopartículas esféricas de óxido de hierro, de 22 nm, son monodispersas en tamaño de partícula.

En FIG. 3e la imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas esféricas de óxido de hierro (magnetita), de 22 nm de tamaño monodispersas, muestra la naturaleza altamente cristalina de las nanopartículas de 22 nm de tamaño.

FIG. 4 muestra los resultados de los espectros XAS y las mediciones XMCD de las nanopartículas de óxido de hierro con diámetro de 22 nm, así como las de dos materiales de referencia, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ natural (maghemita) y Fe_3O_4 natural (magnetita) con fines de comparación, ilustrando que las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 22 nm sintetizadas tienen casi la misma estructura cristalina del espinel que los materiales de referencia, con una diferencia de sólo alrededor de 1 % en términos de la constante de red cristalina cúbica. De los datos XAS y XMCD, se realizó un estimativo cuantitativo de las composiciones de las nanopartículas de óxido de hierro resultantes en la forma de $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x$, obteniéndose $x = 1.00$ para las nanopartículas de 22 nm de diámetro, indicando así que las nanopartículas de 22 nm de tamaño son magnetita pura.

Ejemplo 7: Síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso monodispersas

Nanopartículas cúbicas de óxido de manganeso (MnO) monodispersas, de 12 nm de diámetro, se sintetizaron de acuerdo con la presente invención, siguiendo un procedimiento similar al descrito en el anterior Ejemplo 2: 1.24 g de oleato de manganeso se agregaron a una solución que contenía 10 g de 1-octadeceno deshidratado bajo una atmósfera inerte, la mezcla resultante se calentó a 320 °C y se sometió a envejecimiento durante 1 hora a la temperatura de reflujo para formar nanopartículas de manganeso coloidal de color negro parduzco.

En FIG. 10, se muestra una imagen TEM ejemplar de las nanopartículas cúbicas de óxido de manganeso de 12 nm, sintetizadas de acuerdo con la presente invención, ilustrando que las nanopartículas son muy uniformes en tamaño de diámetro.

FIG. 11 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas cúbicas de óxido de manganeso de 12 nm de tamaño, ilustrando que las nanopartículas de MnO ubicadas en la cara central del cubo ("*face-center cube*") (fcc), se sintetizaron siguiendo el procedimiento en Ejemplo 7.

Ejemplo 8: Síntesis de nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) monodispersas

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) en forma de bala, monodispersas, de acuerdo con la presente invención, usando un proceso similar al procedimiento descrito en el anterior Ejemplo 2: se agregaron 1.25 g de óxido de cobalto a una solución que contenía 10 g de 1-octadeceno deshidratado bajo una atmósfera inerte, y la mezcla resultante se calentó a 320 °C y se sometió a envejecimiento durante 1 hora a la temperatura de reflujo, lo cual resultó en la formación de nanopartículas de óxido de cobalto coloidal de color marrón claro. En el caso del óxido de cobalto, se sabe que tiene una anisotropía cristalina intrínseca, y se observa que las nanopartículas de óxido de cobalto crecen preferiblemente a lo largo del eje c.

En FIG. 12, se muestra un ejemplo de la imagen TEM de las nanopartículas de óxido de cobalto en forma de bala, sintetizadas de acuerdo con la presente invención, y su arreglo bi-dimensional. La imagen TEM de FIG. 12 revela que las nanopartículas de óxido de cobalto en forma de bala son monodispersas y forman estructuras de super-entramado cristalino en forma de panal y auto-ensambladas. Además, el patrón de difracción electrónica, mostrado en la fotografía más pequeña en la parte superior derecha de FIG 12, indica que las nanopartículas de óxido de cobalto en forma de bala, que se sintetizaron, poseen la estructura cristalina

de la wurtzita. Adicionalmente, la imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTM) de las nanopartículas de óxido de cobalto en forma de bala, mostradas en la parte inferior de FIG 12, ilustra que las partículas son altamente cristalinas.

FIG. 13 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas de óxido de cobalto en forma de lápiz, ilustrando que también las nanopartículas de óxido de cobalto poseen la estructura de la wurtzita similar a la de ZnO.

Ejemplo 9: Síntesis de nanopartículas de hierro monodispersas

Se sintetizaron nanopartículas cúbicas de hierro de 20 nm de tamaño monodispersas, de acuerdo con la presente invención, usando un procedimiento similar descrito en el anterior Ejemplo 2: se agregaron 1.24 g de complejo hierro-oleato a una solución que contenía 5 g de ácido oleico deshidratado en 50 mL en un matraz de base redonda bajo una atmósfera inerte, y la mezcla resultante se calentó a 370 °C y se sometió a envejecimiento durante 1 hora a la misma temperatura, lo cual resultó en la formación de nanopartículas de hierro coloidal negro. Debe observarse que cuando la descomposición térmica de complejos hierro-oleato tuvo lugar a temperatura superior a los 350 °C, por ejemplo en la presente invención, las nanopartículas se auto-redujeron a hierro.

En FIG. 14, se muestra un ejemplo de la imagen TEM de las nanopartículas cúbicas de hierro de 20 nm de tamaño, sintetizadas de acuerdo con la presente invención, ilustrando que las nanopartículas son muy uniformes en tamaño de diámetro.

El patrón de difracción electrónica, mostrado en la fotografía más pequeña en la parte superior derecha de FIG 14, indica que las nanopartículas de hierro de 20 nm de tamaño sintetizadas poseen la estructura cristalina cúbica centrada espacialmente (bcc) ("*body-centered cubic crystal structure*"). Adicionalmente, la imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTM) de las nanopartículas de hierro de 20 nm de tamaño, mostrada en la fotografía más

pequeña en la parte inferior derecha de FIG. 14, indica que las nanopartículas resultantes son altamente cristalinas, y la superficie de las nanopartículas de hierro de 20 nm de tamaño se pasiva mediante una fina capa de FeO.

FIG. 15 es un patrón ejemplar de difracción de rayos X (XRD) en polvos de las nanopartículas cúbicas de hierro de 20 nm de tamaño, indicando que el núcleo de hierro cúbico centrado espacialmente (bcc), altamente cristalino, se pasiva mediante una fina capa superficial de FeO.

Ejemplo 10: Síntesis de nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) monodispersas

Siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el anterior Ejemplo 1, 1.22 g de oleato hierro/cobalto, que se sintetizaron haciendo reaccionar 5.4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2.4 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 24.36 g de sal sódica de ácido oleico en una mezcla que contenía 40 mL de etanol, 30 mL de H_2O y 70 mL de hexano, se agregaron a un disolvente que contenía 10 g de 1-octadeceno deshidratado bajo una atmósfera inerte, y la mezcla resultante se calentó a 320 °C y se mantuvo durante 30 minutos a la misma temperatura.

Durante este proceso, los precursores se descompusieron térmicamente en forma completa y se formaron las nanopartículas de ferrita bimetalica. A continuación la solución se enfrió a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar los tensoactivos en exceso y los subproductos, se agregó etanol anhidro y desgasificado, suministrando un precipitado negro parduzco, donde el sobrenadante se descartó por decantación o centrifugación. Posteriormente, este proceso de lavado se repitió tres veces o más y el etanol se retiró por secado al vacío. Las nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) resultantes, de 8 nm de diámetro, se re-dispersaron fácilmente en hexano.

Una imagen TEM de las nanopartículas de ferrita de cobalto resultantes, sintetizadas de acuerdo con este procedimiento como se muestra en FIG. 16, indica que las nanopartículas esféricas resultantes de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), de 8 nm de diámetro, son monodispersas.

Ejemplo 11: Síntesis de nanopartículas esféricas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) monodispersas

Se sintetizaron nanopartículas esféricas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) monodispersas bajo las condiciones de reacción similares al Ejemplo 10: 1.8 g de oleato de hierro y 0.62 g de oleato de manganeso se agregaron a un disolvente que contenía 10 g de 1-octadeceno deshidratado bajo una atmósfera inerte, y la mezcla resultante se calentó a 320 °C y se mantuvo durante 30 minutos a la misma temperatura. Mediante el proceso de lavado idéntico al de Ejemplo 9, se sintetizaron las nanopartículas esféricas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4), de 9 nm de diámetro.

Una imagen TEM de nanopartículas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4), sintetizadas de acuerdo con el procedimiento ya descrito, se muestra en la FIG. 17, demostrando que las nanopartículas esféricas de ferrita de manganeso, de 9 nm de tamaño, son monodispersas.

Ejemplo 12: Propiedad magnética de nanopartículas esféricas de óxido de hierro

La dependencia de la temperatura de la magnetización se midió luego del enfriamiento en campo cero (ZFC – *zero field cooling*) usando 100 Oe entre 5 y 380 K en las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 5, 9, 12, 16 y 22 nm de tamaño, sintetizadas de acuerdo con los Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6, empleando un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID).

La gráfica de los datos resultantes de la magnetización versus temperatura con ZFC es como se muestra en FIG. 18, la cual es muy similar a la de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 5, 9, 12, 16 y 22 nm. La gráfica en la FIG. 18 revela que las temperaturas de bloqueo (TB) medidas de las nanopartículas esféricas de óxido de hierro de 5, 9, 12, 16 y 22 nm de diámetro fueron de 30, 80, 125, 230, y 260 K, respectivamente. Todas las muestras de óxido de hierro exhiben un comportamiento superparamagnético por encima de las temperaturas de bloqueo, y la TB

64

aumenta continuamente a medida que crece el diámetro de las nanopartículas.

Ejemplo 13: Síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de zinc (ZnO) monodispersas

Siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el Ejemplo 1, 12 g de complejo zinc-oleato, el cual se sintetizó haciendo reaccionar 5.45 g de ZnCl_2 con 24.36 g de sal sódica de ácido oleico en una mezcla que contenía 40 mL de etanol, 30 mL de H_2O y 70 mL de hexano, se agregaron a un disolvente coordinado estabilizado 60 g de TOPO bajo una atmósfera inerte y la mezcla resultante se calentó a 330 °C y se mantuvo durante 1 hora a la misma temperatura.

Durante este proceso, los precursores se descompusieron térmicamente de manera completa y se formaron las nanopartículas de óxido de zinc, y luego la solución se enfrió a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar los tensoactivos en exceso y los subproductos, se agregó etanol anhidro y desgasificado para formar un precipitado blanco. El sobrenadante se descartó por decantación o centrifugación. Posteriormente, este proceso de lavado se repitió tres veces o más, y el etanol se retiró por secado al vacío. Las nanopartículas de ZnO resultantes de 5 nm de diámetro se re-dispersaron fácilmente en hexano.

La imagen TEM de las nanopartículas de ZnO, sintetizadas de acuerdo con el procedimiento seguido en el presente Ejemplo 13, se muestra en FIG. 19, que ilustra que las nanopartículas esféricas de ZnO de 5 nm de tamaño eran monodispersas.

Ejemplo 14: Síntesis de monopartículas esféricas de dióxido de cerio (CeO_2) monodispersas

Siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en Ejemplo 1, 20 g de complejo cerio-oleato, que se sintetizó haciendo reaccionar 7.45 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 18.27 g de sal sódica de ácido oleico en la mezcla que contenía 40 mL de etanol, 30 mL de H_2O y 70 mL de hexano, se agregaron

a un disolvente coordinado estabilizado 200 mL de oleilamina bajo una atmósfera inerte, y la mezcla resultante se calentó a 320 °C y se mantuvo durante 2 horas a la misma temperatura.

Durante este proceso, los precursores se descompusieron térmicamente en forma completa y se formaron las nanopartículas de dióxido de cerio, y luego la solución se enfrió a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar los tensoactivos en exceso y los subproductos, se agregó etanol anhidro y desgasificado para formar un precipitado blanco. El sobrenadante se descartó por decantación o centrifugación. Posteriormente, este proceso de lavado se repitió tres veces o más, y el etanol se retiró por secado al vacío. Las nanopartículas esféricas de dióxido de cerio resultantes, de 2 nm de diámetro, se re-dispersaron fácilmente en hexano.

La imagen TEM de las nanopartículas de dióxido de cerio resultantes, sintetizadas de acuerdo con el procedimiento empleado en el presente Ejemplo 14, se muestra en la FIG. 20, que ilustra que las nanopartículas resultantes de dióxido de cerio de 2 nm de tamaño son monodispersas.

Modo de realizar la Invención

De acuerdo con la presente invención, las nanopartículas monodispersas de metales, óxidos de metales, aleaciones y óxidos multi-metálicos se sintetizan en gran cantidad, en donde tales nanopartículas exhiben una excelente propiedad magnética para aplicaciones en medios de almacenamiento magnético de datos, y tal propiedad se demuestra midiendo la dependencia de temperatura de magnetización para varios tamaños de nanopartículas de óxido de metal sintetizadas.

Posibilidad de Aplicación Industrial

Recientemente, el desarrollo de las nanopartículas monodispersas y altamente cristalinas de metales, aleaciones, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos se ha llevado a cabo activamente no sólo por su interés científico fundamental, sino también para muchas aplicaciones potenciales tecnológicas y prácticas en las áreas tales como medios de almacenamiento

Cb

magnético de datos de muy alta densidad, reactivos de marcación biomédica, materiales para administración de medicamentos, electrónica a nanoescala, fuentes de rayos láser altamente eficientes, dispositivos ópticos de alto brillo, y agentes intensificadores MRI, para los cuales los métodos de síntesis convencional no han sido muy apropiados para la producción económica y a gran escala de tales nanopartículas en aplicaciones industriales.

Los métodos de síntesis divulgados en la presente invención poseen las ventajas de proporcionar formas sencillas, económicas, no tóxicas y amigables ambientalmente, y exclusivas en alto grado, para sintetizar las nanopartículas deseadas monodispersas y altamente cristalinas en gran cantidad. En consecuencia, los métodos de síntesis presentados aquí son benéficos para aplicaciones potenciales en las áreas de medios de almacenamiento magnético de datos de muy alta densidad, reactivos de marcación biomédica, materiales para administración de medicamentos, electrónica a nanoescala, fuentes de rayos láser altamente eficientes, dispositivos ópticos de alto brillo, y agentes intensificadores MRI.

Listado de Secuencias

Ninguno.

6Y

Reivindicaciones

1. Un proceso para elaborar nanopartículas de metales, aleaciones de metales, óxidos de metales y óxidos multi-metálicos, que comprende los pasos de:

i) hacer reaccionar una sal de metal, disuelta en agua, con una sal de metal alcalino de ácido carboxílico C_{4-25} disuelto en un primer disolvente, seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo alifático C_{3-10} e hidrocarburo aromático C_{6-10} , para formar un complejo metal-carboxilato; y
ii) calentar el complejo metal-carboxilato, disuelto en un segundo disolvente seleccionado del grupo conformado por hidrocarburo aromático C_{6-25} , éter C_{6-25} , alifático C_{6-25} y amina C_{6-25} , para producir las nanopartículas.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho metal se selecciona del grupo conformado por Fe, Co, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ce, Pt, Au, Ba, Sr, Pb, Hg, Al, Ga, In, Sn y Ge, y dicho metal alcalino se selecciona del grupo conformado por Li, Na y K.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha sal de metal se selecciona del grupo conformado por cloruro de hierro (III) hidratado $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de hierro (II) hidratado $[FeCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cobalto (III) hidratado $[CoCl \cdot 6H_2O]$, cloruro de cobalto (II) hidratado $[CoCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cromo (III) hidratado $[CrCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de manganeso (II) hidratado $[MnCl \cdot 4H_2O]$, cloruro de hierro (III) $[FeCl_3]$, cloruro de hierro (II) $[FeCl_2]$, bromuro de hierro (II) $[FeBr_2]$, sulfato de hierro (II) $[FeSO_4]$, nitrato de hierro (III) $[Fe(NO_3)_3]$, estearato de hierro (II) $[Fe(O_2C_{18}H_{35})_2]$, acetato de hierro (II) $[FeOOCCH_3]_2$, cloruro de cobalto (III) $[CoCl_3]$, cloruro de cobalto (II) $[CoCl_2]$, nitrato de cobalto (III) $[Co(NO_3)_3]$, sulfato de níquel (II) $[NiSO_4]$, cloruro de níquel (II) $[NiCl_2]$, nitrato de níquel (II) $[Ni(NO_3)_2]$, tetracloruro de titanio $[TiCl_4]$, tetracloruro de zirconio $[ZrCl_4]$, hexacloroplatinato (IV) de hidrógeno $[H_2PtCl_6]$,

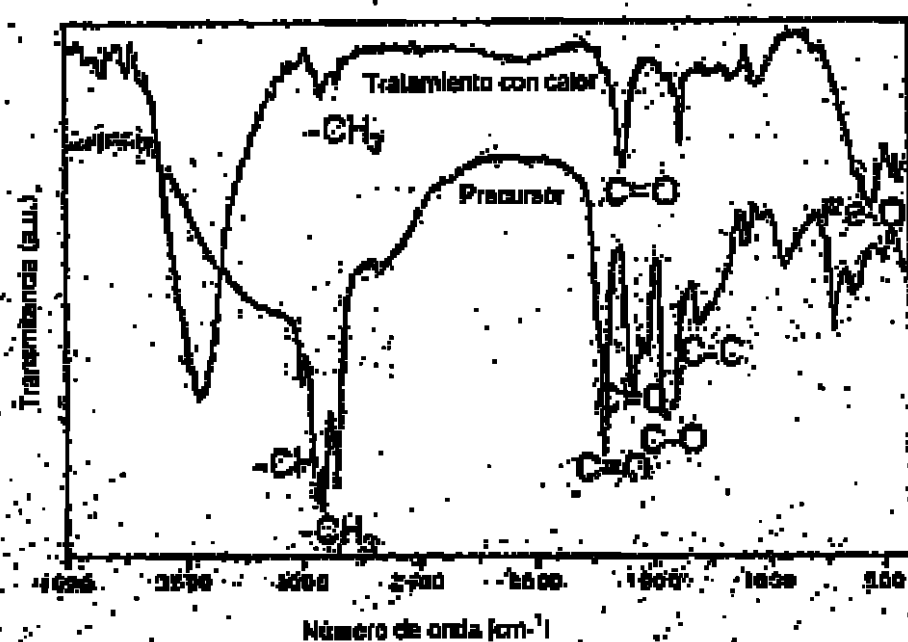
hexacloropaladiato de hidrógeno (IV) $[H_2PdCl_6]$, cloruro de bario $[BaCl_2]$, sulfato de bario $[BaSO_4]$, cloruro de estroncio $[SrCl_2]$, sulfato de estroncio $[SrSO_4]$, acetato de zinc $[Zn(OOCH_3)_2]$, acetato de manganeso $[Mn(OOCH_3)_2]$, hidrato de acetato de cerio (III) $[(CH_3COO)_3Ce \cdot xH_2O]$, hidrato de bromuro de cerio (III) $[CeBr_3 \cdot xH_2O]$, heptahidrato de cloruro de cerio (III) $[CeCl_3 \cdot 7H_2O]$, hidrato de carbonato de cerio (III) $[Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O]$, hidrato de fluoruro de cerio (III) $[CeF_3 \cdot xH_2O]$, 2-etilhexanoato de cerio (III) $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_3Ce$, yoduro de cerio (III) $[CeI_3]$, hexahidrato de nitrato de cerio (III) $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, hidrato de oxalato de cerio (III) $[Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O]$, perclorato de cerio (III) $[Ce(ClO_4)_3]$, hidrato de sulfato de cerio (III) $[Ce_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$, acetilacetionato de hierro $[Fe(acac)_3]$, acetilacetionato de cobalto $[Co(acac)_3]$, acetilacetionato de níquel $[Ni(acac)_2]$, acetilacetionato de cobre $[Cu(acac)_2]$, acetilacetionato de bario $[Ba(acac)_2]$, acetilacetionato de estroncio $[Sr(acac)_2]$, hidrato de acetilacetionato de cerio (III) $[(acac)_3Ce \cdot xH_2O]$, acetilacetionato de platino $[Pt(acac)_2]$, acetilacetionato de paladio $[Pd(acac)_2]$, tetraisopropóxido de titanio $[Ti(OC_3H_7)_4]$ y tetrabutoóxido de zirconio $[Zr(OC_4H_9)_4]$.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha sal de metal se selecciona del grupo conformado por cloruro de hierro (III) hidratado $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de hierro (II) hidratado $[FeCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cobalto (III) hidratado $[CoCl_3 \cdot 6H_2O]$, cloruro de cobalto (II) hidratado $[CoCl_2 \cdot 4H_2O]$, cloruro de cromo (III) hidratado $[CrCl_3 \cdot 6H_2O]$ y cloruro de manganeso (II) hidratado $[MnCl_2 \cdot 4H_2O]$.

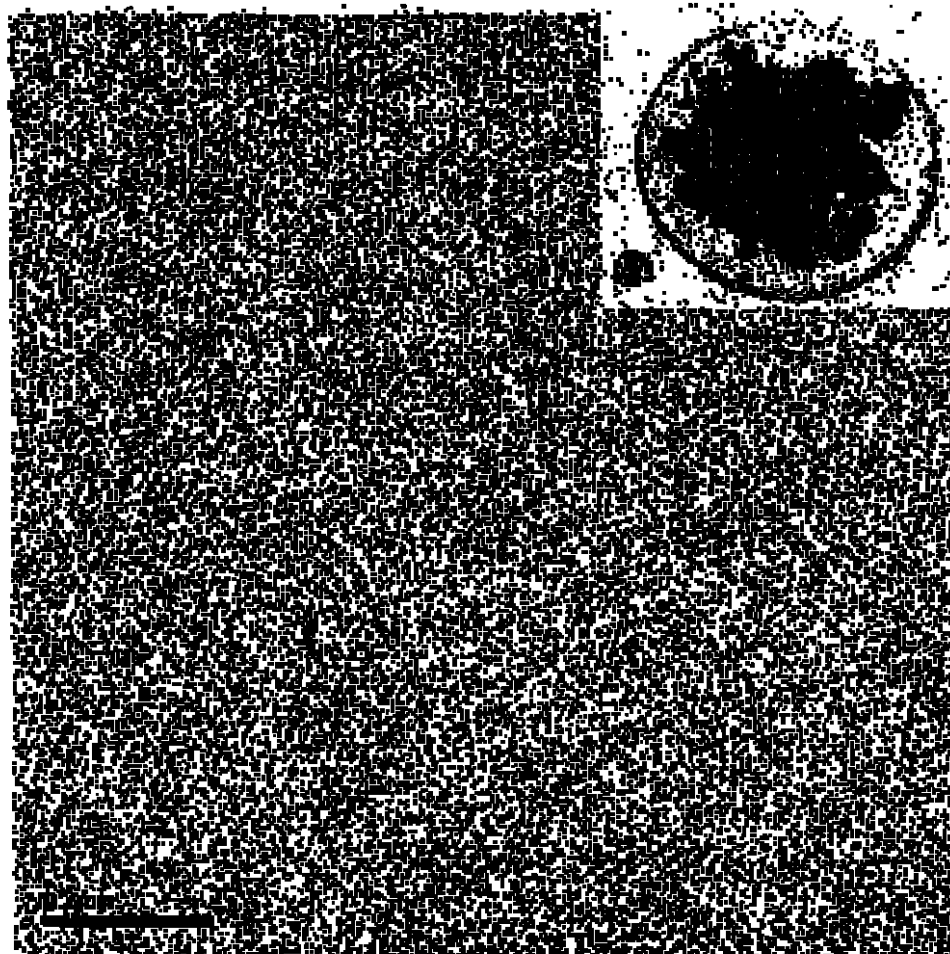
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha sal de metal alcalino de ácido carboxílico C_{4-25} se selecciona del grupo conformado por oleato de sodio, estearato de sodio, laurato de sodio, oleato de potasio, estearato de potasio, laurato de potasio, dodecilsulfato de sodio (SDS) y dodecibencil sulfonato de sodio (DBS).

69

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho primer disolvente se selecciona del grupo conformado por hexano, heptano, pentano, octano, hexadecano, octadecano, xileno, tolueno y benceno.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho segundo disolvente se selecciona del grupo conformado por octadecano, eicosano, hexadecano, eicoseno, fenantreno, pentaceno, antraceno, bifenilo, dimetil bifenilo, éter fenílico, éter ocílico, éter decílico, éter bencilico, trioctilamina, hexadecilamina y octadecilamina.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde un ácido carboxílico C_{4-25} se agrega a dicho complejo metal-carboxilato disuelto en el segundo disolvente antes de la iniciación del paso ii).
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde dicho ácido carboxílico C_{4-25} se selecciona del grupo conformado por ácido oleico, ácido estearico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido octanoico y ácido decanoico.
10. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha agua en paso i) comprende etanol y/o metanol.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha solución de complejo metal-carboxilato en paso ii) se calienta a una temperatura entre 200 °C y la temperatura de ebullición de dicho segundo disolvente.
12. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha temperatura se mantiene durante 1 minuto a 24 horas.
13. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha solución de complejo metal-carboxilato se calienta a dicha temperatura y a una velocidad de calentamiento entre 1 °C/minuto y 200 °C/minuto.

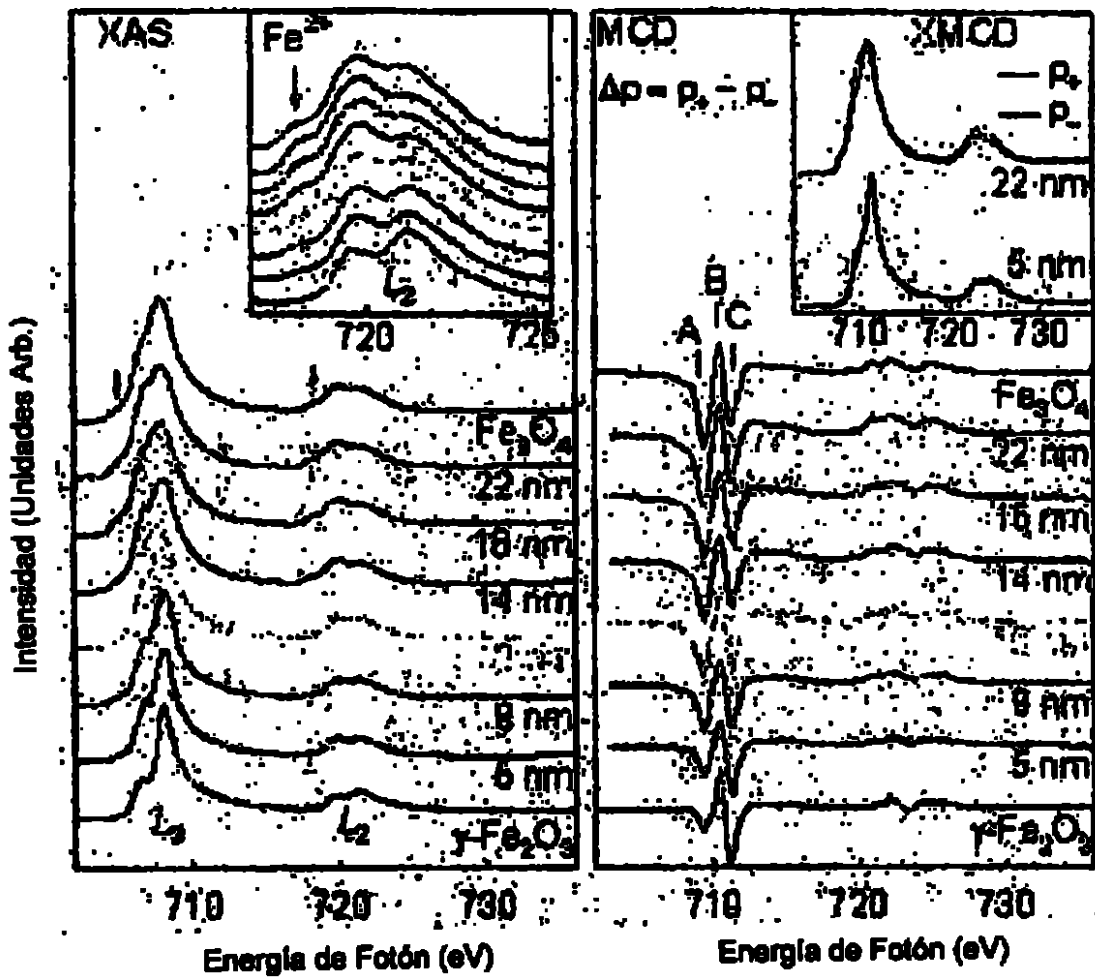


[Fig. 2]

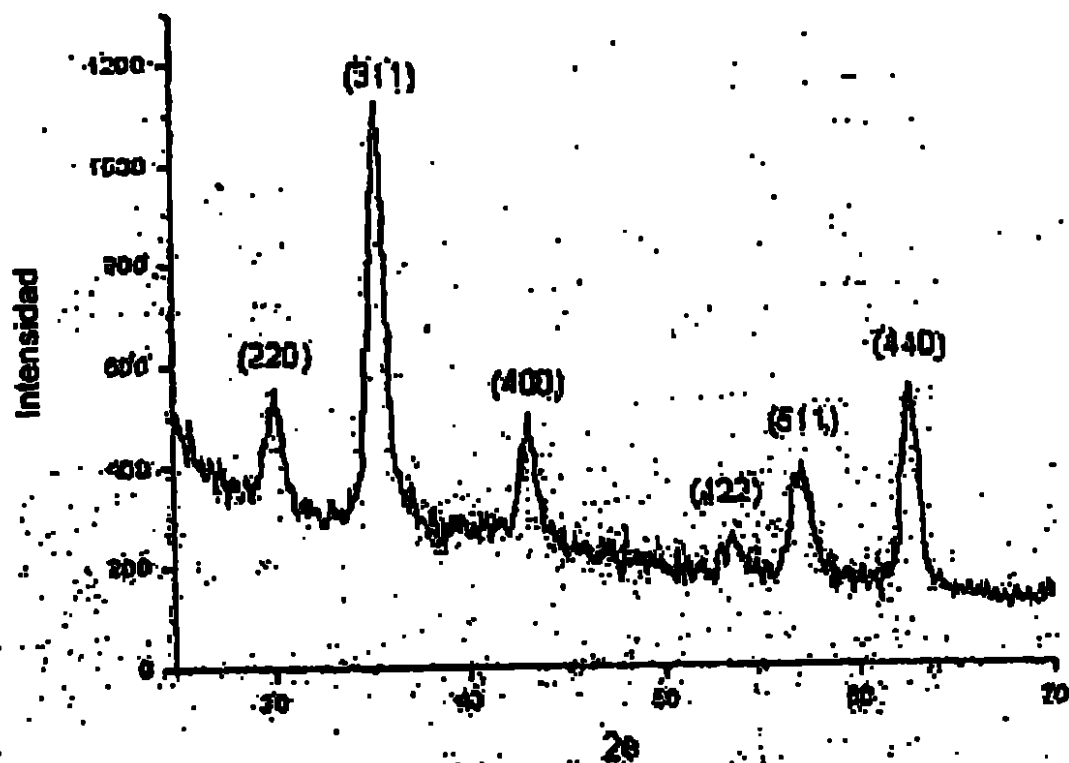




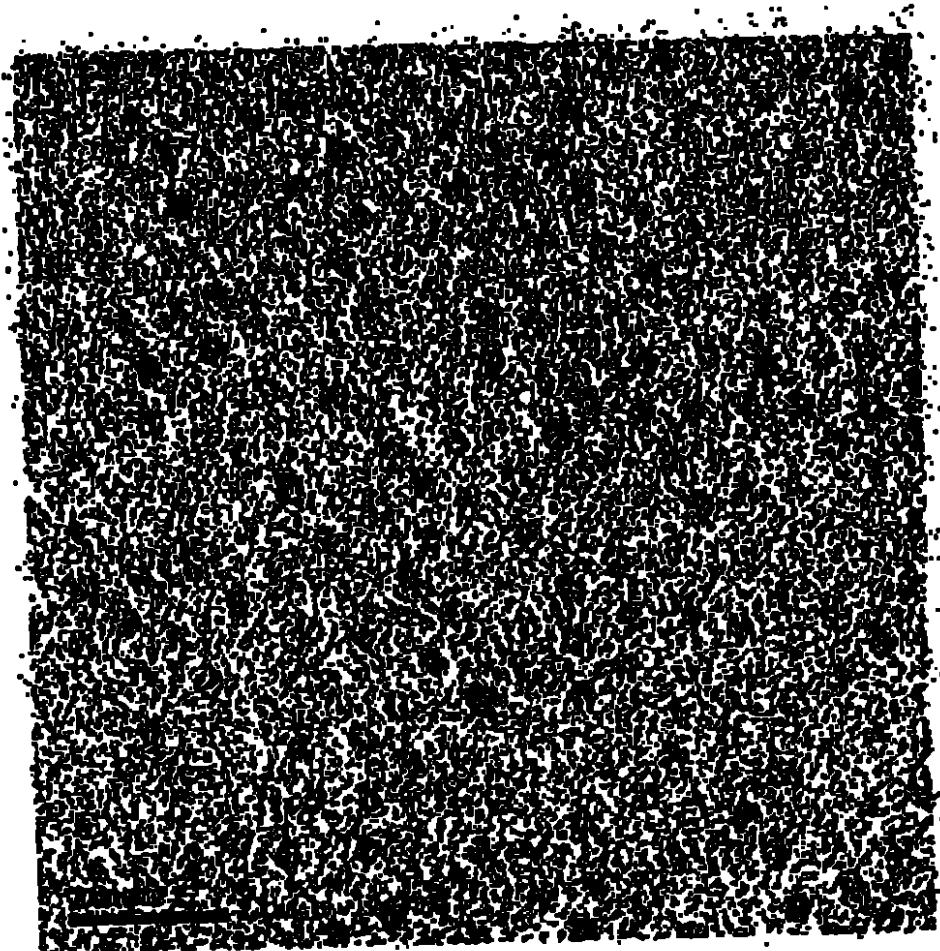
[Fig. 4]



[Fig. 5]



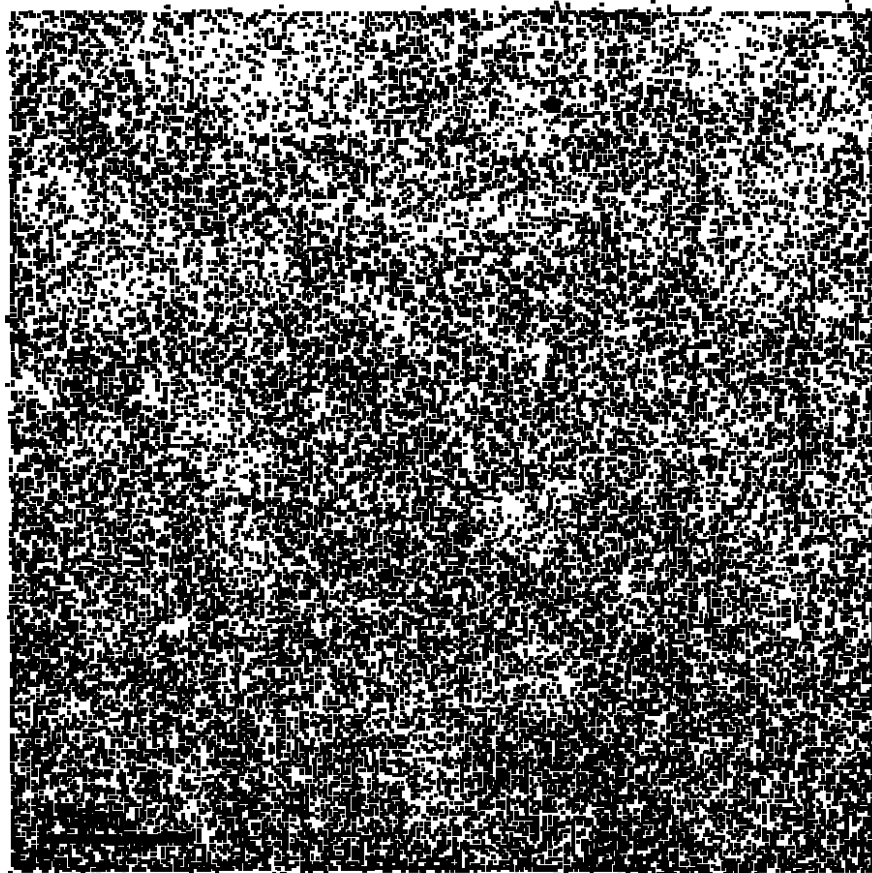
[Fig. 6]



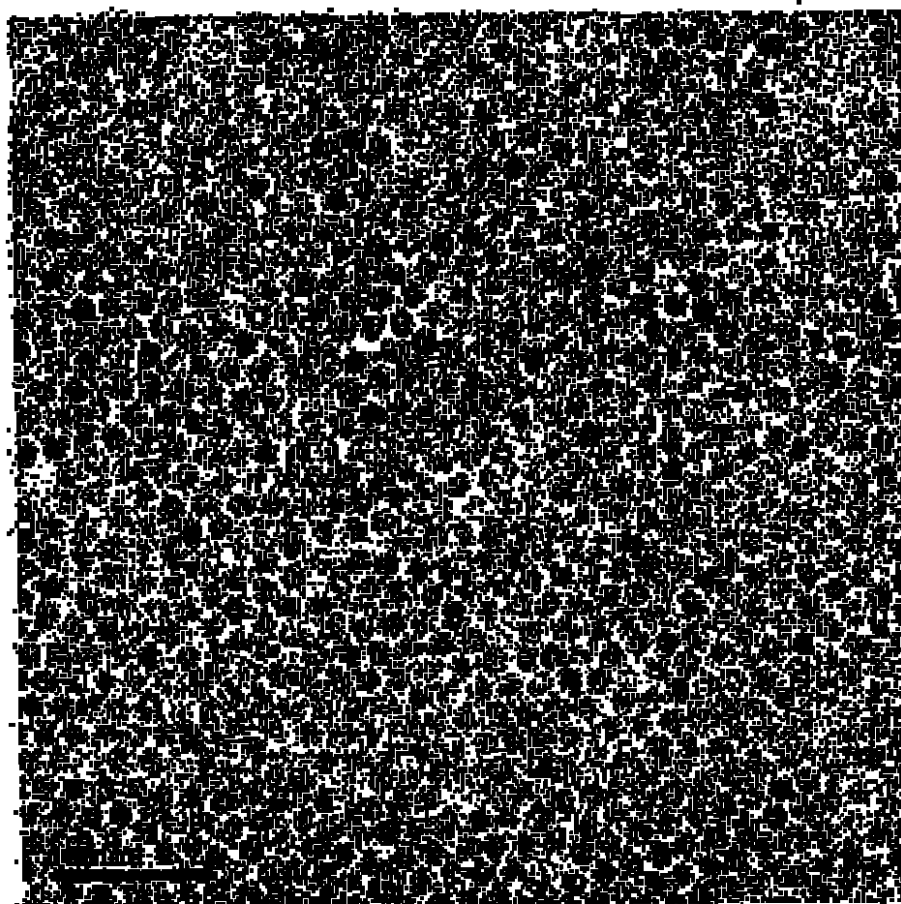
[Fig. 7]

7/7

74

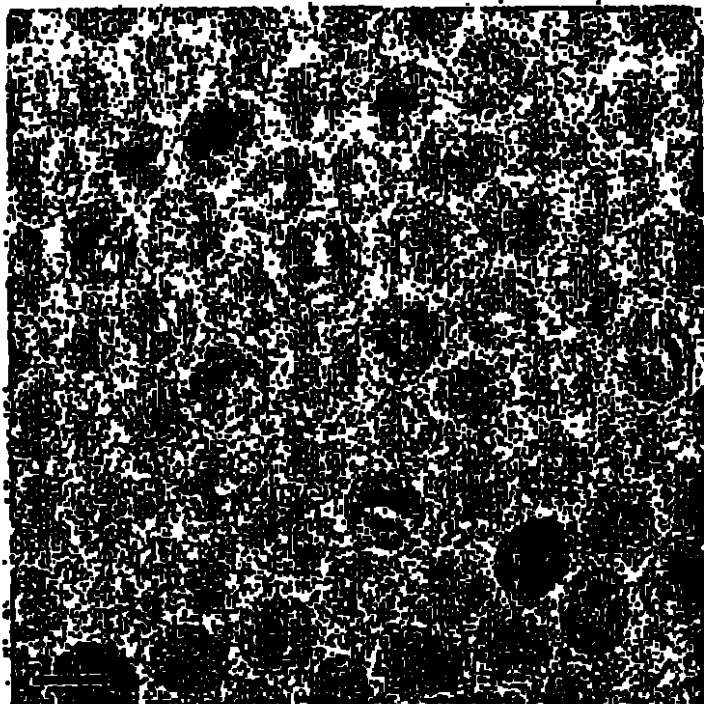


[Fig. 8]

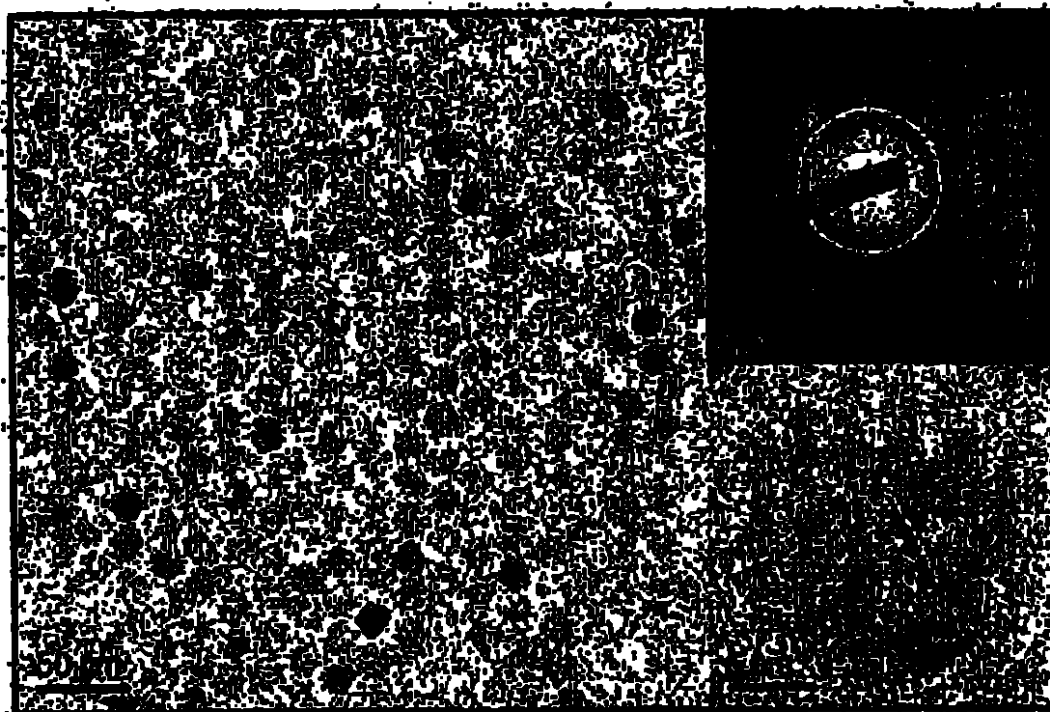


Handwritten marks: a large 'X' and the number '95'.

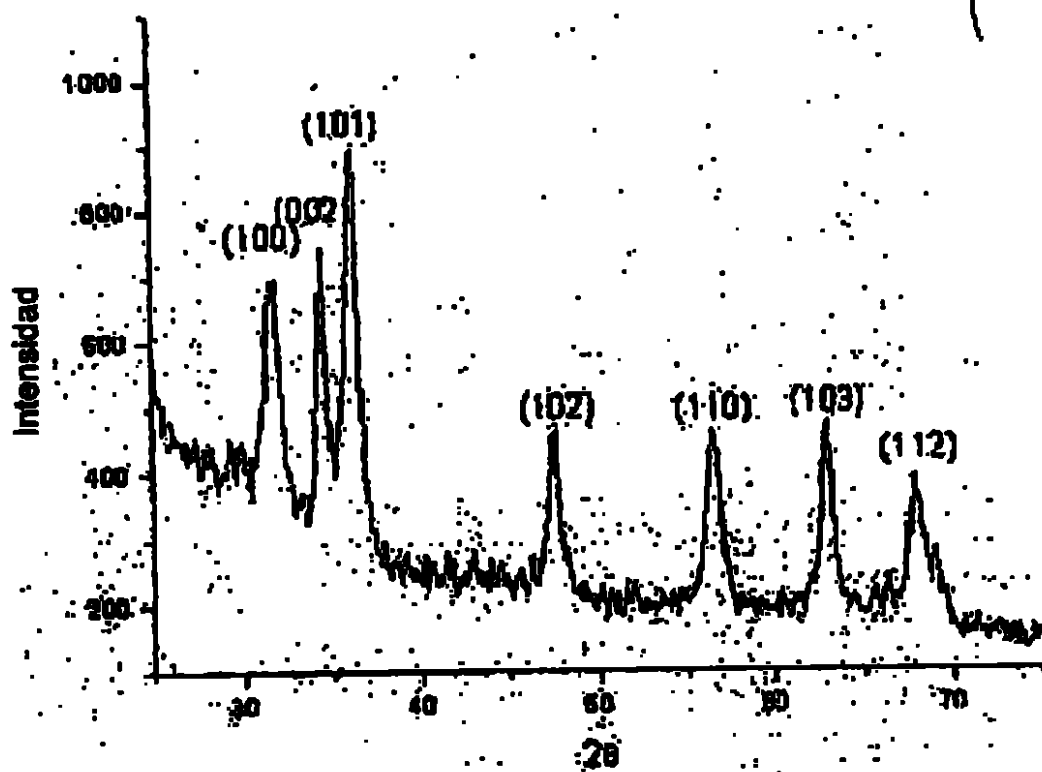
[Fig. 9]



[Fig. 10]

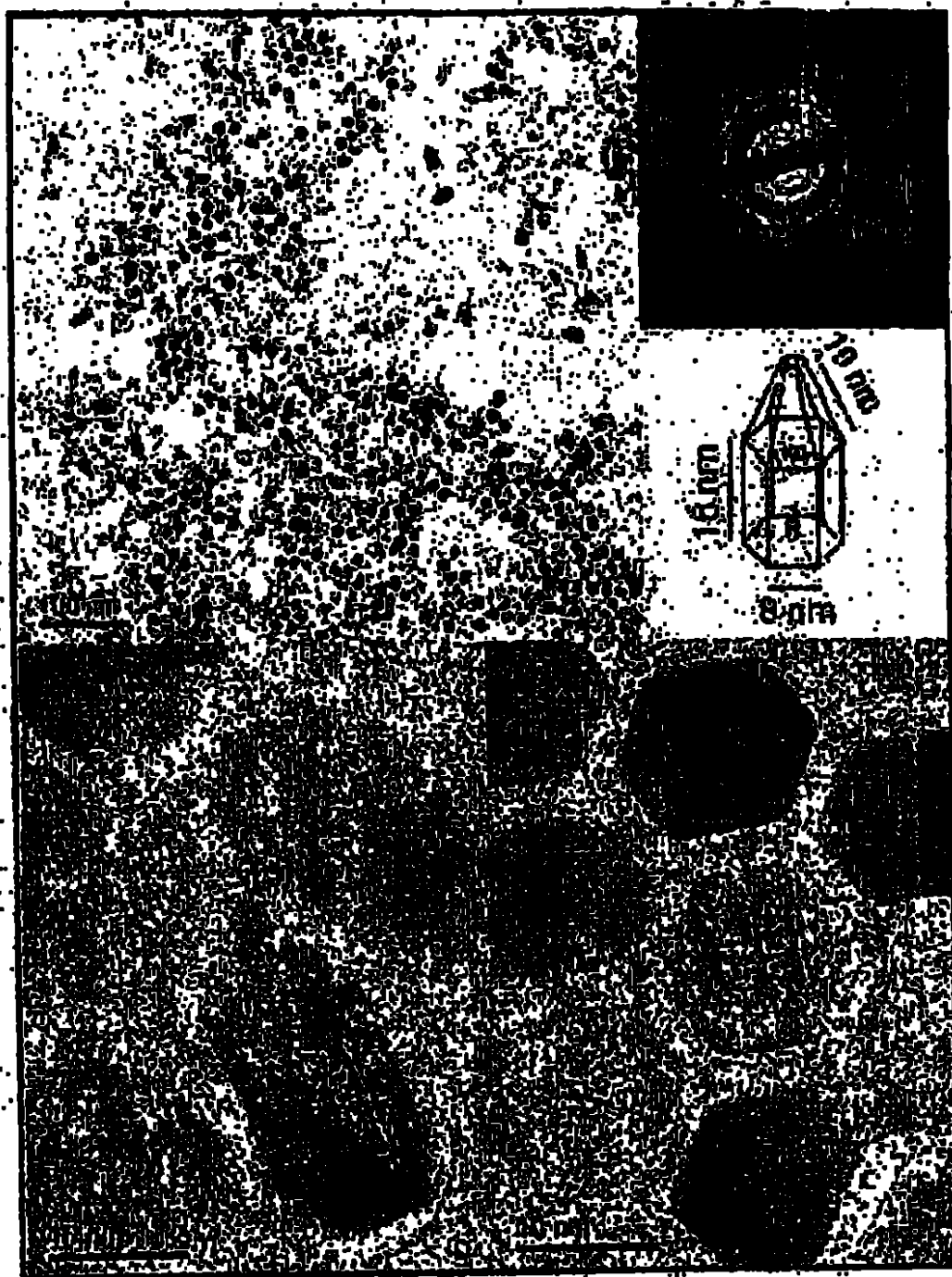


[Fig. 11]



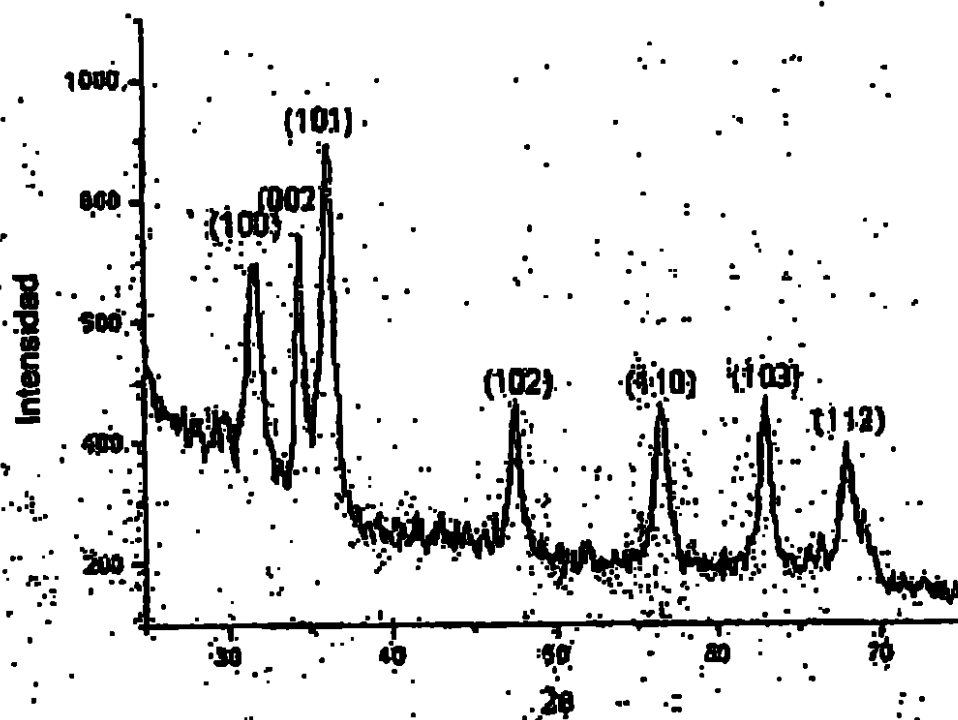
[Handwritten marks]

[Fig. 12]

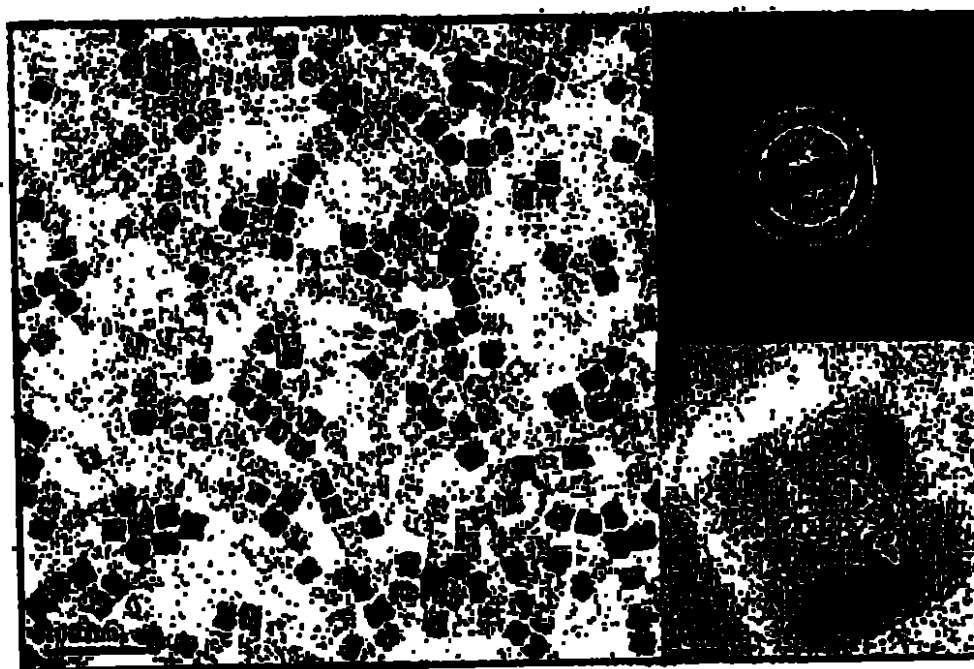


[Handwritten signature] 76

[Fig. 13]

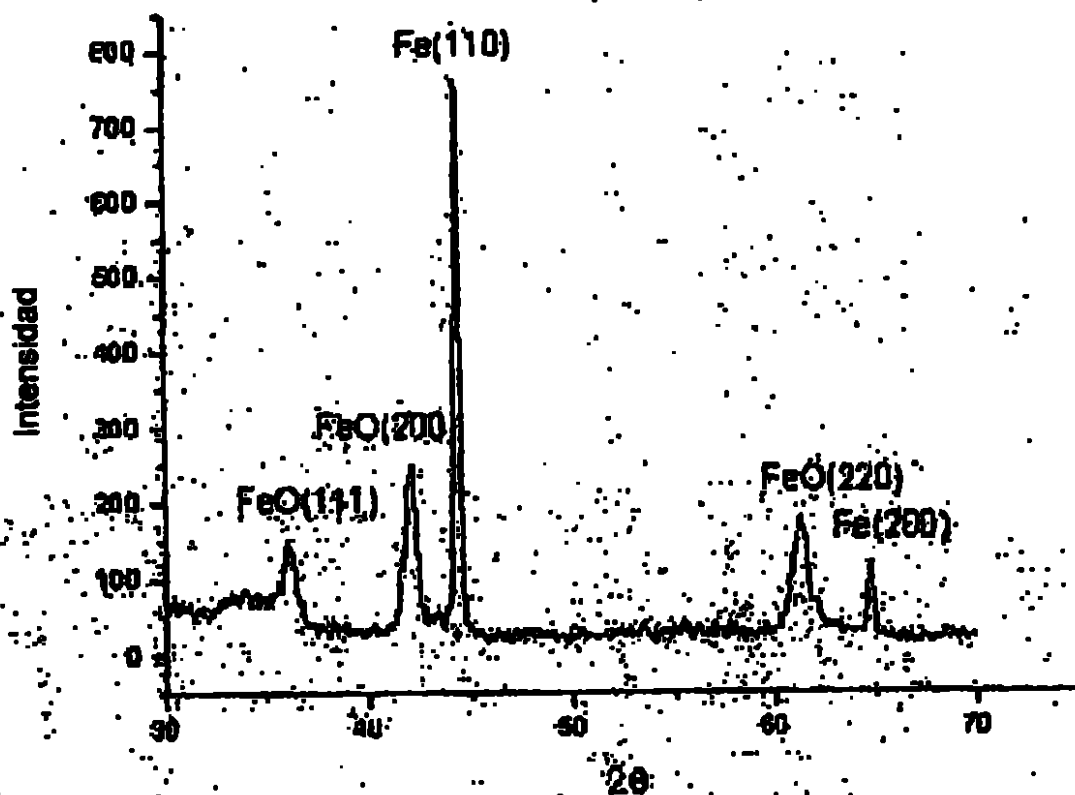


[Fig. 14]

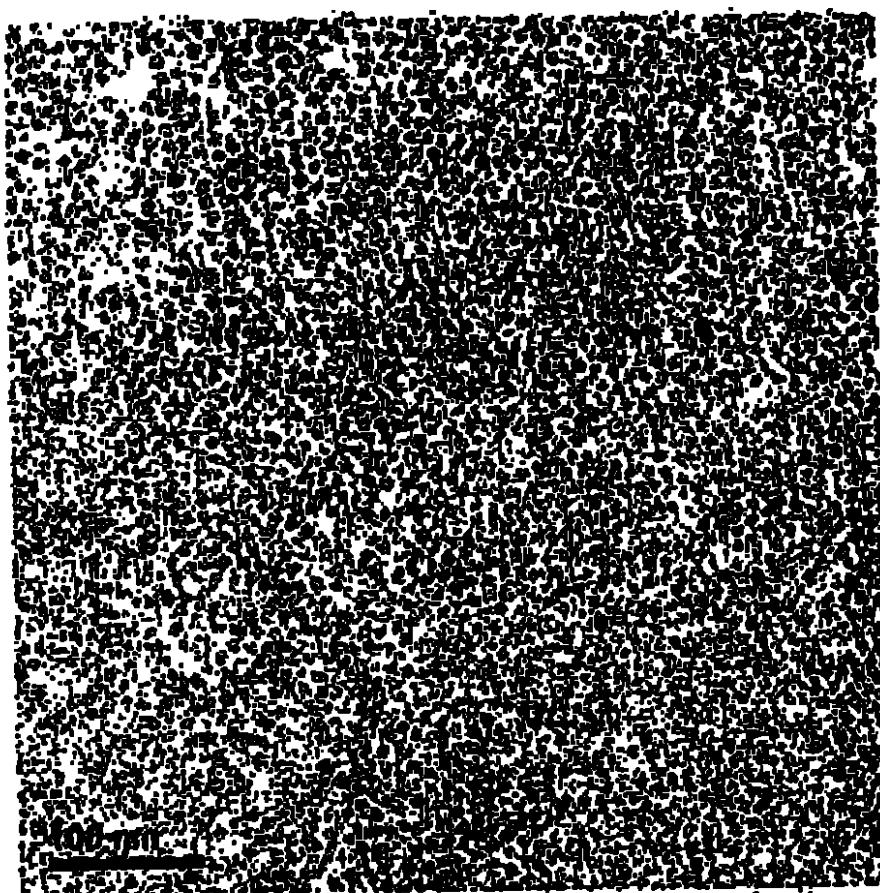


24 29

[Fig. 15]



[Fig. 16]

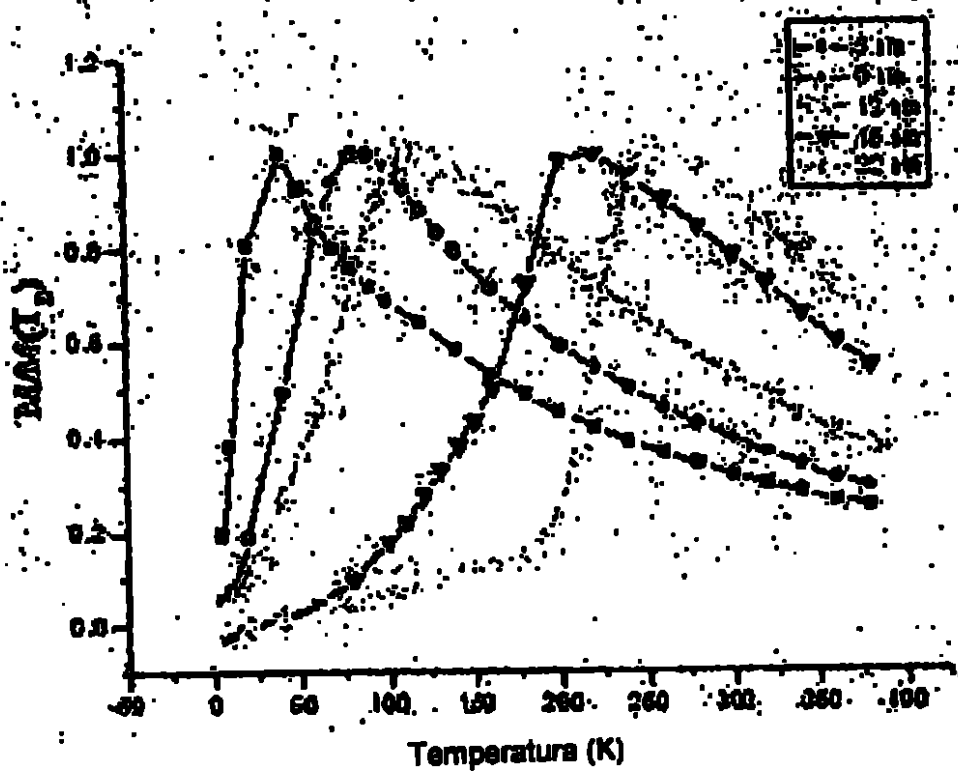


20

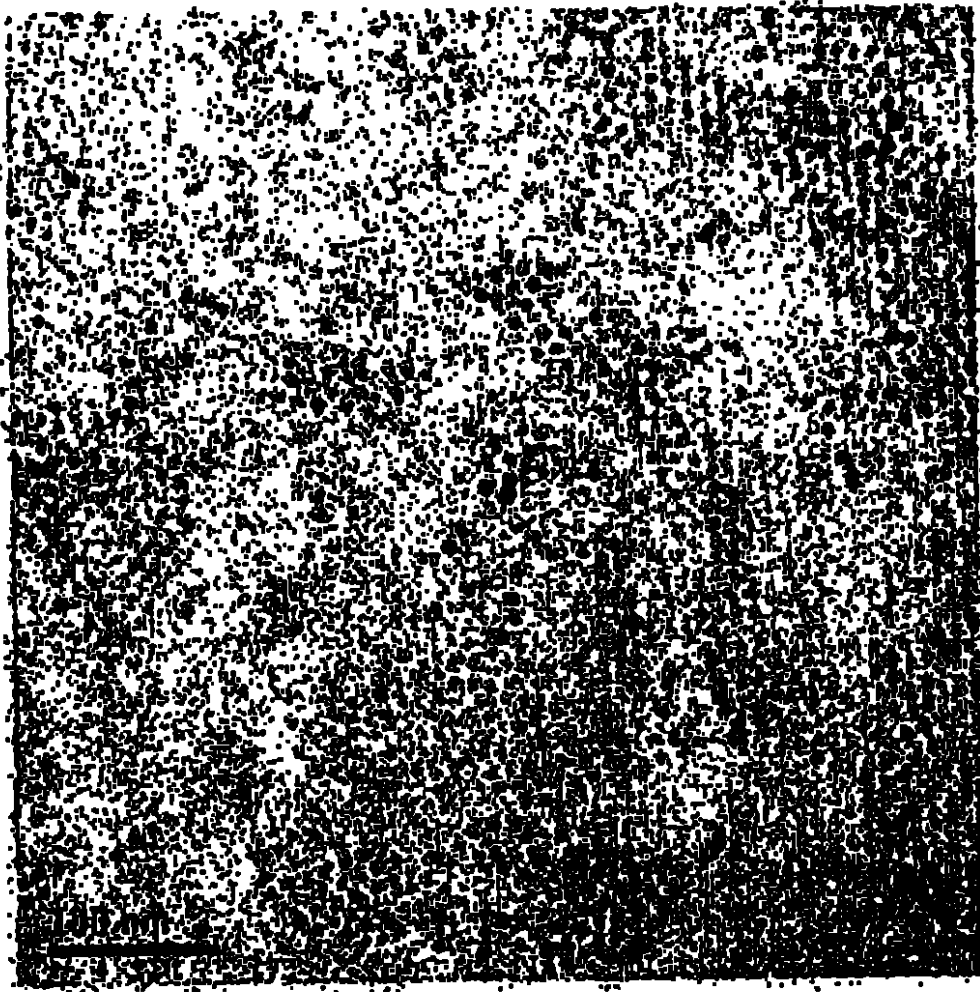
[Fig. 17]



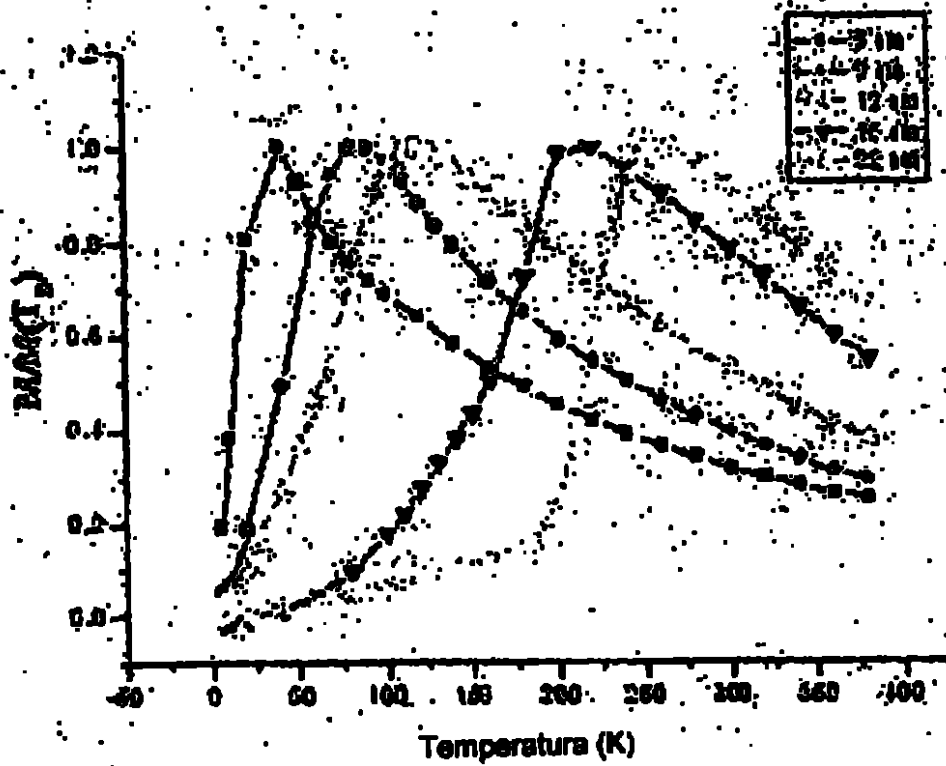
[Fig. 18]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 28 February 2008 (28.02.2008)	To: SEO, Keun Bok 1003ho, Sungji Heights III Bldg. 642-6, Yooksam-dong, Gangnam-gu Seoul 135-080 RÉPUBLIQUE DE CORÉE
Applicant's or agent's file reference SUPA0518.PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/KR2005/004008	International filing date (day/month/year) 26 November 2005 (26.11.2005)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 November 2004 (26.11.2004)
Applicant SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR" in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Date of receipt	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
26 November 2004 (26.11.2004)	PCT/KR2004/003090	KR	06 February 2008 (06.02.2008)

The International Bureau of WIPO
14, chemin des Catrouillettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Carlos Roy - Gijbertus Beijer

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Telephone No. +41 22 338 95 61

Form PCT/IB/304 (October 2005)

CRL/REBK

23

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-053788-00000-0000

Fecha: 2007-06-29 15:52:56 Dep. 2020 NUCCREACION
Ley 11 PATENTAMIENTO Env. 373 FASE NACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios. 52



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable _____

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 360 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

24

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO

REFERENCIA	Radicación No.	07 53788
	Solicitud internacional	PCT/KR2005/004009
	Fecha inicio fase nacional	26/06/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	07967

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


CLARA C. DE JAIMES
Jefe de la división de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 6 JUL 2007
adp:ll