

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 335 467**

21 Número de solicitud: 200802676

51 Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **22.09.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2010**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.03.2010

71 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 10%)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Vigo (Titular al 50%) y
Fundació Privada Institut Català de Nanotecnología (Titular al 40%)

72 Inventor/es: **Lechuga Gómez, Laura;**
Mendoza Gómez, Ernesto;
Correa Duarte, Miguel Ángel;
Liz Marzán, Luis y
Sanles Sobrido, Marcos

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Síntesis de partículas subnanométricas de Au catalíticas soportadas en superficies con grupos amino.**

57 Resumen:

Síntesis de partículas subnanométricas de Au catalíticas soportadas en superficies con grupos amino.

Procedimiento para la obtención de una composición de partículas subnanométricas de Au sobre una estructura-soporte, que comprende recubrir la estructura-soporte con un polímero u otro compuesto que contenga grupos amino; y añadir, a la estructura-soporte recubierta cationes de Au en presencia de un agente reductor y en disolución acuosa. La invención también se refiere a la composición de las partículas subnanométricas obtenibles por dicho procedimiento y su uso como catalizador.

ES 2 335 467 A1

DESCRIPCIÓN

Síntesis de partículas subnanométricas de Au catalíticas soportadas en superficies con grupos amino.

5 La presente invención se refiere a estructuras compuestas de partículas de Au de tamaño subnanométrico sintetizadas sobre una superficie recubierta con polímeros que presentan grupos amino. Dicha invención también se refiere a su procedimiento de obtención y a su uso como catalizadores para la industria.

Estado de la técnica anterior

10 Los recientes avances en la síntesis de nanopartículas han producido una revolución en el mundo de la catálisis. En particular, las partículas de Au de menos de 1 nm de tamaño (partículas subnanométricas de Au) ofrecen propiedades catalíticas extraordinarias (por ejemplo, para la oxidación de propileno y CO) cuyos mecanismos están siendo estudiados con gran interés (D. Pauly, V. Christensen, *Nature* 374, 255 (1995); M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647). Cabe destacar que su inesperada actividad catalítica depende sobremanera de su tamaño. (M.S. Chen *et al* *Catal Today* 111 (2006) 22).

20 Uno los mayores problemas en la síntesis de partículas subnanométricas de Au es su estabilización para evitar la agregación y el consecuente aumento de tamaño. Esto es esencial ya que las partículas subnanométricas son en general más reactivas que las partículas de tamaño mayor (es decir, mayor a 1-2 nm). Se han explorado varias rutas para evitar el aumento de tamaño, por ejemplo, síntesis húmedas utilizando agentes de estabilización (Y. Negishi, T. Tsukuda, *Journal of the American Chemical Society* (2003) 125 4046), la síntesis mediante métodos físicos como la implantación de iones de Au sobre sustratos (K. Takahiro *et al*, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 84325) o la evaporación de átomos de Au sobre superficies (E. Gross *et al*, *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 16197).

25 La utilización de métodos de síntesis en disolución permite la producción de grandes cantidades de material. Sin embargo, la imposición de utilizar agentes estabilizantes inhibe la capacidad catalítica de las partículas subnanométricas al recubrir su superficie. Por otro lado, los métodos físicos producen superficies aptas para la catálisis pero son de difícil escalabilidad.

Descripción de la invención

30 La presente invención proporciona un sistema compuesto de partículas subnanométricas de Au ancladas en superficies con grupos amino, además de su síntesis y su aplicación en procesos catalíticos. Así pues, el método de síntesis que se propone en la invención consigue el escalado de la producción de partículas subnanométricas de Au con la superficie activa para una catálisis eficiente.

40 Las partículas de Au de la presente invención, con un tamaño subnanométrico (menor a 1 nm), presentan excepcionales propiedades catalíticas que pueden ser de especial interés para las industrias químicas y farmacéuticas, entre otras. De esta manera, nuevas estrategias catalíticas pueden surgir como consecuencia de las únicas propiedades catalíticas aportadas por estas estructuras subnanométricas de Au.

45 La invención que aquí se describe propone la fabricación de partículas subnanométricas de Au sintetizadas y ancladas sobre estructuras que actúan como soporte, por ejemplo nanotubos de carbono, con la ventaja del escalado industrial del mismo y de poseer dichos catalizadores una superficie activa que aumenta su efectividad. De esta forma el uso de estructuras-soporte recubiertas y estabilizadas con polímeros que contienen grupos amino se presentan como medio para la obtención y estabilización de estas partículas subnanométricas de oro. Estos polímeros, como por ejemplo el hidrocloreuro de polialilamina, recubren la superficie del soporte y los grupos amino presentes actúan como centros de nucleación donde se van a reducir, estabilizar y anclar las partículas subnanométricas de Au.

50 En resumen, la presente invención se refiere a la obtención y estabilización de partículas subnanométricas de Au mediante una reducción inducida por los grupos amino presentes en el polímero que recubre la estructura-soporte. Por tanto, mediante este método sintético se previene la agregación y aglomeración de las partículas subnanométricas, que provocaría la pérdida de sus propiedades, a la vez que permite el escalado de su producción indispensable para su aplicación industrial.

60 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una composición de partículas subnanométricas de Au ancladas sobre una estructura-soporte que comprende los siguientes pasos:

- a. recubrir la estructura-soporte con un polímero u otro compuesto que contenga grupos amino; y
- b. añadir, a la estructura-soporte recubierta obtenida en (a), cationes de oro (Au^{+3} o Au^{+}) en presencia de un agente reductor, como por ejemplo, pero sin limitarse al citrato sódico, y en disolución acuosa.

65 Por "estructura-soporte" se entiende en la presente invención al material sobre el que se crecen las partículas subnanométricas después de ser recubierto de polímero que contiene grupos amino, como por ejemplo, pero sin limitarse a nanotubos de carbono o bolas de poliestireno.

Por “polímero que contiene grupos amino” se entiende en la presente invención a cualquier polímero con grupos amino en su estructura química. Ejemplos de este tipo de polímeros podrían ser, pero sin limitarse a el hidrocloreto de polialilamina o la polianilina.

5 Este polímero actúa también como agente reductor de los cationes de Au con ayuda del citrato sódico. Es importante destacar que las nanopartículas subnanométricas solamente se forman en presencia del agente reductor, como por ejemplo el citrato sódico, que es generalmente utilizado como estabilizante y reductor débil. Además, polímeros que no contienen grupos amino, como el poliestireno sulfonato sódico no dan lugar a formación de las partículas subnanométricas incluso en presencia de citrato sódico, destacando la importancia de los grupos amino del polímero.

10 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una composición de partículas subnanométricas de Au sintetizadas y ancladas sobre una estructura-soporte cuya superficie está recubierta por un polímero que contiene grupos amino obtenible por el procedimiento de la invención.

15 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición de partículas subnanométricas de Au ancladas sobre las estructuras-soporte como catalizadores, preferiblemente como catalizador químico.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

25 Fig. 1.A.- Muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión de las partículas subnanométricas de Au en la pared de los nanotubos de carbono.

Fig. 1.B.- Muestra la imagen de microscopía electrónica de alta resolución, en detalle, de las partículas subnanométricas de Au en la pared del nanotubo de carbono.

Fig. 1.C.- Muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión de una esfera de poliestireno utilizada como soporte para la síntesis.

35 Fig. 1.D.- Muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión del borde de la esfera de poliestireno donde se puede apreciar la presencia de partículas subnanométricas de Au.

Fig. 1.E.- Representa un esquema del procedimiento de síntesis.

40 Fig. 1.F.- Gráfico de Arrhenius para la reacción de reducción del hexacianoferrato (III) de potasio mediante borohidruro de sodio. La curva inferior muestra los datos para partículas de 15 nm y la curva superior para las partículas subnanométricas de Au ancladas en la pared de nanotubos de carbono.

Ejemplos

45 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad de los catalizadores de la presente invención.

50 *Funcionalización de los nanotubos de carbono con el polímero.* Excepto en el caso que se indique, todos los productos químicos fueron obtenidos de Aldrich y utilizados sin ninguna purificación adicional. Los nanotubos de carbono se suspendieron en agua ultra pura (18 MΩ cm) siguiendo el protocolo de M. A. Correa-Duarte, N. Sobal, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2179. Así, los nanotubos de carbono se suspendieron en una solución acuosa del 1% en peso de hidrocloreto de polialilamina hasta una concentración de 150 mg/L. La suspensión se dispersó con la ayuda de un roncador de ultrasonidos para asegurar una buena homogeneidad y asegurar que los nanotubos de carbono estuvieran suspendidos de manera individual. El exceso de hidrocloreto de polialilamina se eliminó mediante varios ciclos de centrifugación y redispersión hasta conseguir una concentración de 0.1 mg/mL de nanotubos de carbono.

60 *Síntesis de partículas subnanométricas de Au.* La reacción de síntesis consistió en mezclar 1 mL de agua ultra pura, 95 μL de solución de nanotubos de carbono, 5 μL de una solución 1 mM acuosa de HAuCl₄ y finalmente 10 μL de una solución 2.5 mM de citrato sódico. Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente.

La Figura 1A muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de las partículas subnanométricas de Au en la pared de los nanotubos de carbono. Una imagen a mayor resolución del compuesto se puede observar en la Figura 1B, donde se pueden apreciar las capas atómicas de carbono que forman el nanotubo y un gran número de partículas subnanométricas pegadas a la pared del nanotubo. Hay que destacar que la alta y homogénea densidad de partículas subnanométricas obtenidas en la superficie del nanotubo de carbono. Además, estas partículas no se forman en presencia de polímeros que no contienen grupos amino como el poliestireno sulfonato sódico. Por lo

ES 2 335 467 A1

tanto, este hecho sugiere que la formación de las partículas se debe a una nucleación heterogénea en los grupos amino del polímero que recubre los nanotubos de carbono. Aun así, las partículas solamente se forman cuando se añade un reductor como el citrato sódico. La Figura 1E muestra un esquema del proceso propuesto para la formación de las partículas subnanométricas.

5

Las propiedades catalíticas de estas partículas subnanométricas soportadas en los nanotubos de carbono fueron estudiadas para la reacción de reducción del hexacianoferrato (III) de potasio mediante borohidruro de sodio. La Figura 1F muestra el gráfico de Arrhenius para determinar la energía de activación de esta reacción en presencia de partículas de Au de 15 nm (curva inferior) de las cuales se obtiene una energía de activación de 13.20 ± 2.60 kJ/mol, mientras que para el caso de las partículas subnanométricas esta es de solamente 18.11 ± 2.45 kJ/mol, reflejando las extraordinarias propiedades catalíticas de estas partículas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de una composición de partículas subnanométricas de Au sobre una estructura-soporte, que comprende:
- a. recubrir la estructura-soporte con un polímero u otro compuesto que contenga grupos amino; y
 - b. añadir, a la estructura-soporte recubierta obtenida en (a), cationes de Au en presencia de un agente reductor y en disolución acuosa.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la estructura-soporte es de nanotubos de carbono o bolas de poliestireno.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la estructura-soporte es de nanotubos de carbono.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero es hidrocloreto de polialilamina o polianilina.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el agente reductor es citrato sódico.
6. Composición de partículas subnanométricas de Au ancladas sobre una estructura-soporte cuya superficie está recubierta por un polímero que contiene grupos amino obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7. Uso de la composición de partículas subnanométricas de Au ancladas sobre la estructura-soporte según la reivindicación 6, como catalizadores.

30

35

40

45

50

55

60

65

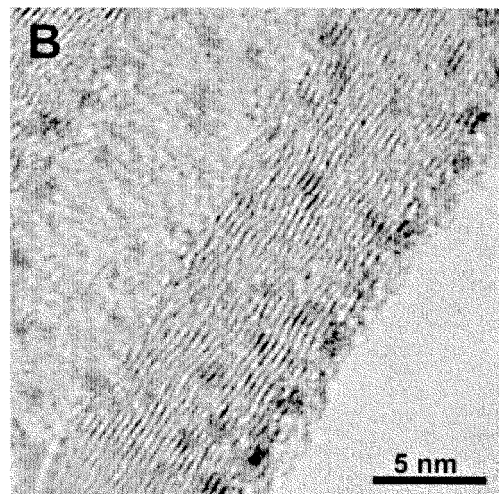
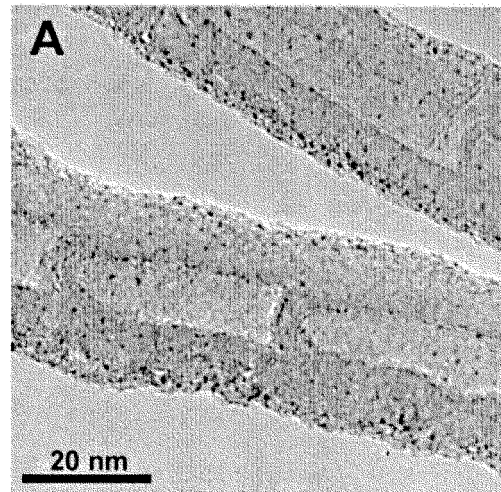


Fig. 1

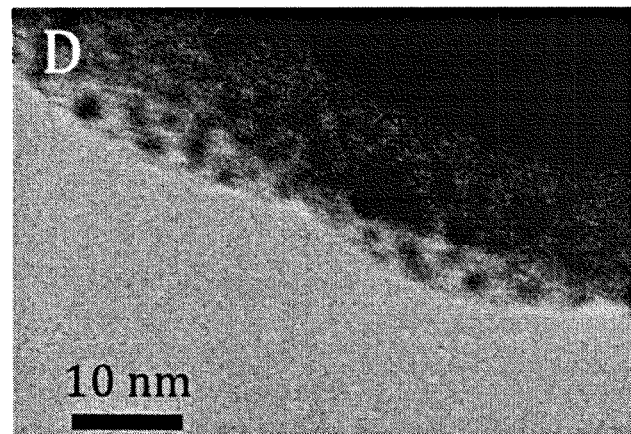
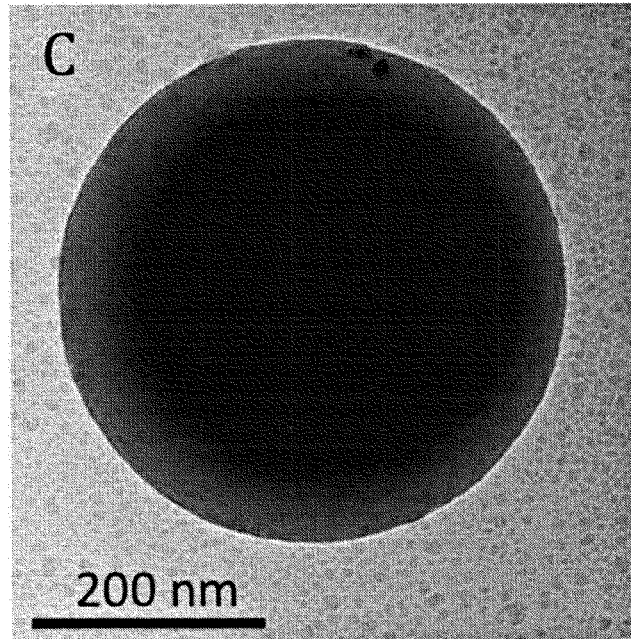


Fig. 1

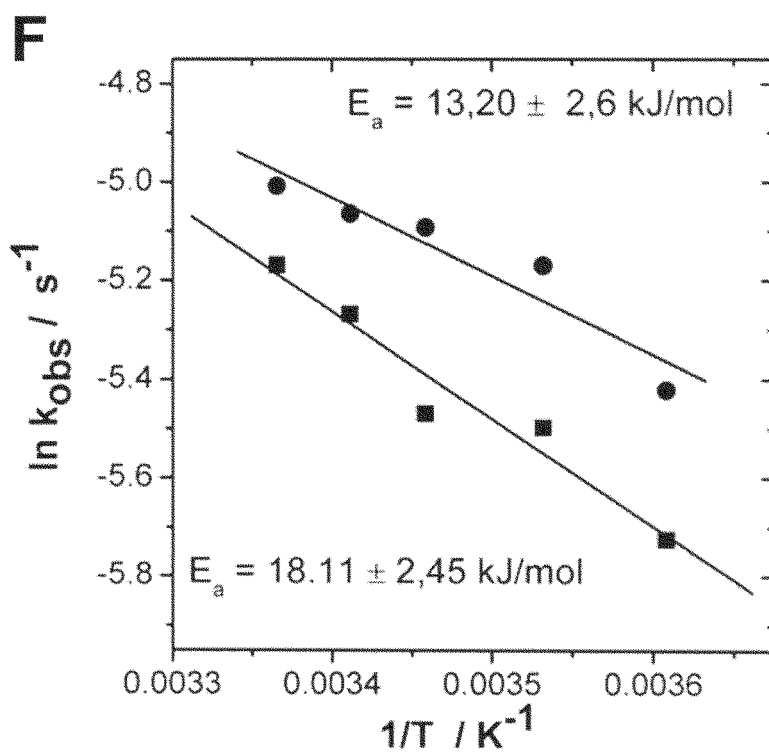
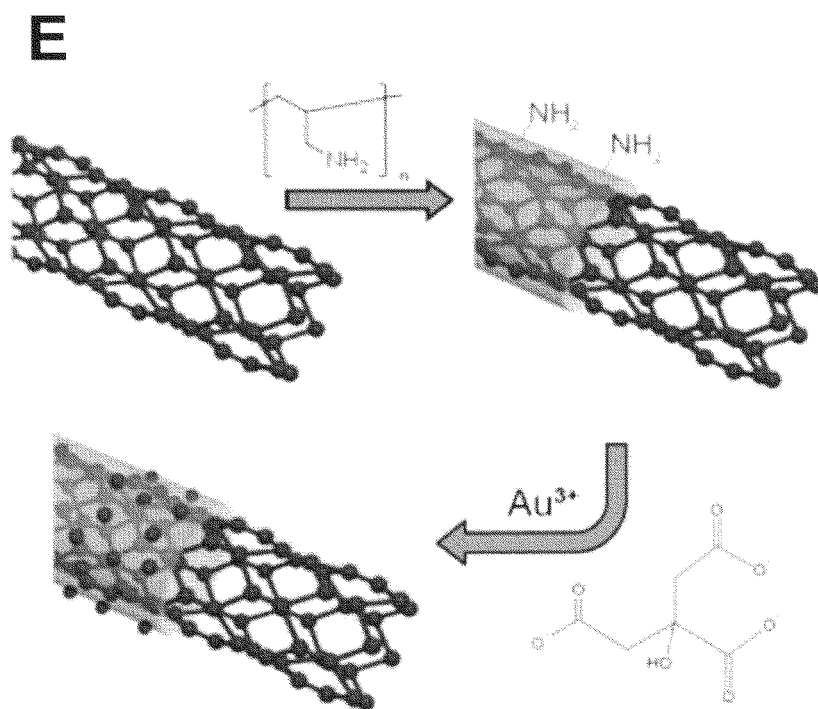


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 335 467

② N° de solicitud: 200802676

③ Fecha de presentación de la solicitud: **22.09.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JIANG, L. et al. Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles. Carbon 41 (2003), pág.2923-2929; introducción, experimental, figura 7.	1-7
X	WO 2008078970 A1 (DAEGU GYEONGBUK INST SCIENCE ; YANG SUNG-YUN ; JEONG HYUNG-JUN) 03.07.2008, página 4, línea 15 - página 7, línea 11; ejemplos 1,3.	1-7
A	JIANG, L. et al. Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes. Nano Letters (2003), Vol. 3, N°. 3, páginas 275-277; pág. 275, figura 2.	1-7
A	SANTHOSH, P. et al. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. Journal of Catalysis 238 (2006), pág.177-185; resumen.	1-7
A	DANIEL, M.C. et al. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. Chemical Reviews (2004), Vol. 104, páginas 293-346; pág. 296-309,325,329, figura 26.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

11.03.2010

Examinador

M. García González

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B 3/00 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

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

B82B, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-7	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JIANG	01-01-2003
D02	WO 2008078970	03-07-2008

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

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de una composición de partículas subnanométricas de oro sobre un soporte, que comprende las siguientes etapas: recubrir el soporte con un polímero u otro compuesto que contenga grupos amino, y añadir cationes de oro en presencia de un agente reductor y en disolución acuosa. También es objeto de la invención la composición de partículas nanométricas obtenidas por dicho procedimiento, así como su uso como catalizadores.

El documento D01 divulga un procedimiento para obtener nanopartículas de oro sobre un soporte que comprende las siguientes etapas: introducir nanotubos de carbono en una solución de un polímero que tiene grupos amino, y sumergir el soporte recubierto de polímero en una solución de H_{Au}Cl₄ en presencia de citrato sódico como agente reductor, obteniéndose una composición de nanopartículas de oro dispersas sobre un soporte recubierto por polímero. Estas partículas tienen aplicación como catalizadores. (ver introducción y experimental)

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-3,5-7 de la solicitud carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6 LP)

El documento D02 divulga un procedimiento para obtener nanopartículas de oro ancladas sobre bolas de poliestireno recubiertas de hidrocloruro de polialilamina o polianilina obtenidas por reducción de H_{Au}Cl₄ en disolución acuosa y en presencia de citrato sódico. (ver pág.4,lin.15 - pág.7,lin.11)

En consecuencia, las reivindicaciones 1-2,4-6 de la solicitud carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D02. (Art. 6 LP)