



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 402 147

(21) Número de solicitud: 201131660

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01) B01J 23/52 (2006.01)

(12)

# SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

17.10.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

29.04.2013

(71) Solicitantes:

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (100.0%) C/ Jordi Girona, 31 08034 Barcelona ES

(72) Inventor/es:

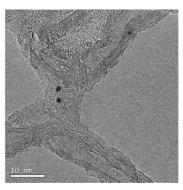
MENDOZA GÓMEZ, Ernesto y LLORCA PIQUÉ, Jordi

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN SUSTRATO CON NANOCLUSTERSDE Au FIJADOS EN SU SUPERFICIE, Y SUBSTRATO Y CATALIZADOR OBTENIDOSMEDIANTE **DICHO PROCEDIMIENTO.** 

(57) Resumen:

Procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, y substrato y catalizador obtenidos mediante dicho procedimiento.

Procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters 10 de Au (oro) fijados en su superficie, y substrato y catalizador obtenidos mediante dicho procedimiento. El procedimiento consiste en preparar una solución que contiene en forma dispersa nanoclusters de Au y, también en forma dispersa, un sustrato cuya superficie está funcionalizada con un polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta, y en someter dicha solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato. Se obtiene como resultado un sustrato en cuya superficie se encuentran fijados nanoclusters de Au de forma dispersa sin presentar significativamente aglomerados. La invención también se refiere a un catalizador que comprende dicho sustrato con nanoclusters 20 de Au fijados en su superficie. Este catalizador es particularmente apto para su uso en reacciones de oxidación.



### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, y substrato y catalizador obtenidos mediante dicho procedimiento

#### Campo de la invención

La invención se sitúa en el campo de los procedimientos de síntesis de nanoclusters de Au (oro) y en el campo de los catalizadores formados por nanoclusters de Au.

Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, y a un sustrato y un catalizador obtenidos mediante dicho procedimiento.

#### Estado de la técnica

15

20

25

30

35

40

45

50

10 Es conocido que los nanoclusters de Au presentan unas propiedades catalíticas extraordinarias, y por ello existe un gran interés en desarrollar procedimientos de obtención de composiciones de nanoclusters de Au que presenten una estructura adecuada para su uso como catalizadores.

La principal dificultad para la obtención de semejantes composiciones de nanoclusters de Au consiste en evitar que los nanoclusters se agreguen y formen partículas de mayor tamaño. Este problema es importante ya que, como es sabido, las partículas de tamaño superior a 3-10 nm son notablemente menos reactivas, y por lo tanto presentan unas propiedades catalíticas menores, que los nanoclusters de tamaño inferior.

Se han propuesto diversos procedimientos para controlar el crecimiento de los nanoclusters en formación y evitar la agregación de los mismos en partículas mayores. Los procedimientos basados en procesos químicos consisten en realizar el proceso de formación y crecimiento de los nanoclusters en una disolución con un agente estabilizante. El principal inconveniente de estos procedimientos, en lo que respecta a la obtención de catalizadores, es que el agente estabilizante recubre la superficie de los nanoclusters y consecuentemente inhibe de forma importante su capacidad catalítica. Los procedimientos basados en procesos físicos o fisicoquímicos, como por ejemplo la evaporación de metales en ultra alto vacío, no presentan este problema, pero son difíciles de implementar a una escala industrial.

El documento WO2010031890A1 propone un procedimiento que consiste en utilizar un sustrato de nanotubos de carbono sobre la superficie de los cuales se fijan los nanoclusters de Au. Para ello, se recubren los nanotubos de carbono con un compuesto que contiene grupos amino y se disponen los nanotubos así recubiertos en una disolución acuosa que contiene cationes de Au y un agente reductor. La estabilización de los nanoclusters de Au sobre la superficie de los nanotubos se realiza por una reducción inducida por los grupos amino presentes en el recubrimiento de dicha superficie. La ventaja de este procedimiento es que el producto final obtenido es un sustrato de nanotubos de carbono que presenta una gran versatilidad de aplicación, ya que puede ser utilizado como catalizador en forma de producto disperso o bien como recubrimiento de una superficie de soporte. Sin embargo, la estabilización de los nanoclusters reposa en un proceso químico y por lo tanto presenta los inconvenientes citados anteriormente.

El artículo "Sonochemical Synthesis of Highly Fluorescent Ag Nanoclusters", Huangxun Xu et al., ACSNANO Vol. 4 No. 6, p. 3209-3214, 2010, divulga un procedimiento en el que se realiza una síntesis de nanoclusters de Ag (plata) mediante ultrasonicación, sometiendo a ultrasonidos una solución acuosa que comprende cationes Ag+. Para evitar la agregación de los nanoclusters en partículas de mayor tamaño se utiliza un estabilizador disuelto en la solución acuosa. En este caso el estabilizador es un polielectrolito de la sal de sodio del ácido polimetacrílico (PMAA). Es de destacar que este procedimiento no proporciona una composición de nanoclusters fijados en un sustrato, sino una solución acuosa en la que los nanoclusters se encuentran dispersos. También es de destacar que este procedimiento se refiere exclusivamente a la formación de nanoclusters de Ag, a diferencia de la presente invención que se refiere a la formación de nanoclusters de Au que poseen unas propiedades físico-químicas muy distintas.

#### Sumario de la invención

La invención tiene como finalidad proporcionar un procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, que presenta la ventaja, comentada anteriormente en relación con el documento WO2010031890A1, de que el producto obtenido es un sustrato con una gran versatilidad de aplicación, pero sin los inconvenientes propios de los procedimientos basados en procesos químicos.

Para alcanzar esta finalidad se ha desarrollado el procedimiento según la invención, que está caracterizado porque comprende:

- preparar una solución que contiene en forma dispersa nanoclusters de Au y, también en forma dispersa, un sustrato cuya superficie está funcionalizada con un polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta; y
- someter dicha solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie de dicho sustrato.

Este procedimiento según la invención proporciona un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie que se muestra particularmente apto para su utilización como un potente catalizador para reacciones de oxidación, debido a que los nanoclusters de Au se encuentran descubiertos y distribuidos sobre la superficie de un sustrato sin formación significativa de aglomeraciones.

5 Preferentemente, dicha agitación intensa de la solución, para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie de un dicho sustrato, se realiza sometiendo dicha solución a una ultrasonicación.

Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende una etapa previa de formación de nanoclusters de Au que se realiza sometiendo a ultrasonicación una solución que comprende al menos un precursor de Au y un polielectrolito.

Preferentemente, el sustrato está formado por uno o varios materiales nanoestructurados, en particular nanotubos de carbono o bien nanopartículas de óxido inorgánico como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> o CeO<sub>2</sub>.

Preferentemente, la solución que se somete a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato contiene entre un 0,1 por ciento y un 10 por ciento en peso de nanoclusters de Au con respecto al peso del sustrato.

- En unas formas de realización, tras haber sometido dicha solución a la agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato, se realiza un tratamiento para separar dicho sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, mediante secado, mediante filtrado o mediante liofilizado de una solución que contiene dicho sustrato, obteniendo como resultado dicho sustrato en forma de polvo suelto. Estos procesos de separación ofrecen un producto en polvo apto para ser utilizado como catalizador de tipo sólido disperso.
- En otras formas de realización, tras haber sometido dicha solución a la agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato, se realiza un tratamiento para separar dicho sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, por deposición de dicho sustrato sobre la superficie de un material de soporte, mediante aplicación sobre la superficie de dicho material de soporte de una solución que contiene dicho sustrato, obteniendo como resultado final un material de soporte que lleva dicho sustrato fijado en su superficie. Este proceso de separación ofrece un producto en forma de un material apto para ser utilizado como catalizador de tipo sólido soportado en un material, y puede aplicarse de forma eficiente gracias a que los nanoclusters de Au están fijados a un sustrato de estructura nanométrica.
  - La invención se refiere asimismo a un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención descrito en lo que precede y que está caracterizado porque los nanoclusters de Au se encuentran dispersos, sin presentar significativamente aglomerados, en la superficie del sustrato. Preferentemente, dicho sustrato está formado por uno o varios materiales nanoestructurados, en particular nanotubos de carbono o bien nanopartículas de óxido inorgánico como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> o de CeO<sub>2</sub>.
  - En unas formas de realización, el sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie está en forma de polvo suelto, apto para ser utilizado como un catalizador de tipo sólido disperso, mientras que en otras formas de realización está fijado a la superficie de un material de soporte, siendo entonces apto para su utilización como catalizador de tipo sólido soportado en un material.

La invención también se refiere a un catalizador caracterizado porque comprende el sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, según la invención. Este catalizador es particularmente apto para su uso en reacciones de oxidación de CO, reacciones de eliminación de aminas mediante oxidación de las mismas, reacciones de eliminación de tioles y reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles, preferentemente etileno.

# Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una imagen de microscopia de fuerzas atómicas que muestra los nanoclusters de Au obtenidos en una etapa previa del procedimiento según la invención, en la que se forman dichos nanoclusters de Au mediante ultrasonicación de una solución acuosa cuyos solutos son un precursor de Au y un polielectrolito.

La Figura 2 es una imagen de microscopia electrónica de transmisión que muestra un área detallada del producto en polvo que se obtiene como resultado final del procedimiento según la invención, en el que los nanoclusters de Au están soportados en la superficie nanotubos de carbono.

#### Ejemplos de realización

A continuación se describe de forma no limitativa unos ejemplos de realización de la invención.

# 50 <u>Ejemplo 1</u>

30

35

40

La formación de nanoclusters de Au se realiza en una etapa previa que consiste en ultrasonicar (someter a ultrasonidos) una solución acuosa cuyos solutos son un precursor de Au y un polielectrolito. El precursor de Au es el ácido

tetracloroaúrico (HAuCl<sub>4</sub>) y el polielectrolito es la sal de sodio del ácido polimetacrílico (PMAA). La solución obtenida tiene una concentración final de oro de 0,02 mg/ml. La relación molar entre el oro y los grupos carboxilato del PMAA es de 2. El pH de la solución se ajusta a 4,5 añadiendo ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y a continuación se elimina el oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo con argón gas durante 30 minutos aproximadamente. Una vez eliminado el oxígeno de la solución, se ultrasonica durante aproximadamente 20 minutos con un sonicador de punta Branson 250D operado a 200 W para formar los nanoclusters de Au . El volumen de la solución es de 100 ml.

Como resultado de esta etapa previa, se obtiene una solución acuosa de nanoclusters de Au con una concentración de 0,02 mg de nanoclusters de Au por ml de solución acuosa.

La Figura 1 muestra una imagen de microscopia de fuerzas atómicas de los nanoclústers de Au así obtenidos, depositados en una superficie de mica para captar una imagen de los mismos. Se puede ver claramente un gran número de nanoclusters de oro sobre la superficie de mica.

Seguidamente se prepara una solución que contiene en forma dispersa los nanoclusters de Au formados en la etapa previa y, también en forma dispersa, un sustrato cuya superficie está funcionalizada con un polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta. En este ejemplo de realización, el sustrato está formado por nanutubos de carbono y el polielectrolito utilizado para funcionalizar la superficie de dicho sustrato es polialilamina.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con polialilamina se preparan mediante el siguiente protocolo. Se realiza una suspensión de nanotubos de carbono en una solución acuosa del 1 % en peso de hidrocloruro de polialilamina hasta una concentración de 1 mg de nanotubos de carbono por ml de solución acuosa. La suspensión se dispersa con la ayuda de un sonicador de ultrasonidos de punta Branson 250D operado a 250 W durante 30 minutos para asegurar que los nanotubos de carbono estén suspendidos de manera individual. El volumen de solución es de 100 ml.

Esta solución acuosa de nanotubos de carbono se mezcla con la solución acuosa de nanoclusters de Au obtenida en la etapa previa, en una proporción tal que la relación en peso entre los nanoclusters de Au y los nanotubos de carbono sea de 1 % en peso de Au respecto a los nanotubos de carbono.

Al mismo tiempo que se realiza esta mezcla, mediante la cual se compone la solución que contiene en forma dispersa los nanoclusters de Au y el sustrato de nanotubos de carbono cuya superficie está funcionalizada con un polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta, se realiza una ultrasonicación de esta solución durante 15 minutos con un sonicador de punta Branson 250D operado a 100 W. La ultrasonicación provoca una dispersión de los nanoclusters de Au sobre la superficie de los nanotubos de carbono, facilitando el que los nanoclusters de Au se fijen a dicha superficie, sin formar aglomerados, gracias al polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta. Se obtiene así una solución acuosa final de nanotubos de carbono con nanoclusters de Au fijados en su superficie.

Finalmente, se realiza una etapa de separación para separar de esta solución final los nanotubos de carbono con nanoclusters de Au fijados en su superficie. La separación se realiza mediante filtrado con un filtro de vacío. Alternativamente, la separación puede realizarse mediante secado, o bien mediante liofilizado, obteniendo resultados equivalentes: un polvo formado por nanotubos de carbono con nanoclusters de Au fijados en su superficie.

Opcionalmente, para aumentar la eficiencia del proceso de fijación de los nanoclusters de Au en la superficie del sustrato (proceso de interacción metal-sustrato), puede preverse que la ultrasonicación de la solución vaya acompañada, de forma simultánea o secuencial, con un tratamiento térmico en el que se incrementa la temperatura del sustrato con los nanoclusters de Au anclados en su superficie hasta una temperatura de entre 200 y 400 °C.

La Figura 2 es una imagen de microscopia electrónica de transmisión que muestra un área detallada del polvo así obtenido. Como puede verse, los nanoclusters de Au están soportados en la superficie de los nanotubos de carbono. Los nanoclusters se pueden apreciar como puntos oscuros sobre la estructura grafítica de los nanotubos de carbono. Hay que destacar que el número de nanoclusters en la imagen no es grande ya que éstos están depositados en una pequeña proporción, que en este ejemplo es de un 1 % en peso.

#### Ejemplo 2

10

15

20

25

30

40

45

50

55

Se procede de igual forma que para el ejemplo 1 descrito en lo que precede, con la única diferencia de que la etapa de separación final, para separar de la solución final los nanotubos de carbono con nanoclusters de Au fijados en su superficie, se realiza de forma diferente. Se parte de dicha solución final obtenida durante el proceso de síntesis, o bien se prepara a partir de ésta otra solución o suspensión de dichos nanotubos de carbono con nanoclusters de Au en un solvente, como agua, etanol o cualquier otro disolvente compatible, a una concentración típicamente de 0,5 mg/ml. Esta solución o suspensión se impregna en la superficie de un material de soporte preferentemente poroso, que en este ejemplo está formado por un monolito cerámico poroso, por ejemplo uno del tipo de los que se utilizan en los convertidores catalíticos de los automóviles. Tras realizar una operación de secado para evaporar el solvente, que se realiza por ejemplo en una estufa a una temperatura típicamente de 60 °C, se obtiene como resultado final un material de soporte, formado en este caso por el monolito cerámico poroso, que lleva fijado en su superficie el sustrato de nanotubos de carbono con nanoclusters de Au fijados en su superficie. Así pues el producto final no es un polvo de nanotubos de carbono con nanocluster de Au como en el ejemplo 1, sino un material de soporte poroso en la superficie

del cual están fijados los nanotubos de carbono con nanoclusters de Au. Estos nanotubos de carbono son equivalentes a los que se muestran en la Fig. 2 comentada en el ejemplo 1, con la única diferencia de que, en lugar de encontrase en forma pulverulenta, están fijados al material de soporte constituido por el monolito cerámico poroso.

Tanto el producto obtenido en el ejemplo 1 como el que resulta del ejemplo 2 son aplicables de forma ventajosa como catalizadores en reacciones de oxidación, escogiéndose uno u otro según si se requiere un catalizador en forma pulverulenta, como el del ejemplo 1, o bien un catalizador fijado en un material de soporte como el del ejemplo 2.

5

#### REIVINDICACIONES

- Procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, caracterizado porque comprende:
- preparar una solución que contiene en forma dispersa nanoclusters de Au y, también en forma dispersa, un sustrato cuya superficie está funcionalizada con un polielectrolito que le confiere una carga eléctrica neta; y
- someter dicha solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie de dicho sustrato.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha agitación intensa de la solución, para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie de dicho sustrato, se realiza sometiendo dicha solución a una ultrasonicación.
- 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque comprende una etapa previa de formación de nanoclusters de Au que se realiza sometiendo a ultrasonicación una solución que comprende al menos un precursor de Au y un polielectrolito.
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho sustrato está formado por uno o varios materiales nanoestructurados.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho sustrato está formado por nanopartículas de óxido inorgánico.
- 6- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho sustrato está formado por nanotubos de carbono.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicha solución, que se somete a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato, contiene entre un 0,1 por ciento y un 10 por ciento en peso de nanoclusters de Au con respecto al peso del sustrato.
  - 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, tras haber sometido dicha solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato, se realiza un tratamiento para separar dicho sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, mediante secado, mediante filtrado o mediante liofilizado de una solución que contiene dicho sustrato, obteniendo como resultado dicho sustrato en forma de polvo suelto.
  - 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, tras haber sometido dicha solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato, se realiza un tratamiento para separar dicho sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie, por deposición de dicho sustrato sobre la superficie de un material de soporte, mediante aplicación sobre la superficie de dicho material de soporte de una solución que contiene dicho sustrato, obteniendo como resultado final un material de soporte que lleva dicho sustrato fijado en su superficie.
  - 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicha acción de someter la solución a una agitación intensa para provocar la fijación de nanoclusters de Au en la superficie del sustrato va acompañada, de forma simultánea o secuencial, con un tratamiento térmico en el que se incrementa la temperatura hasta una temperatura de entre 200 y 400 °C.
  - 11.- Sustrato de estructura nanométrica con nanoclusters de Au fijados en su superficie, caracterizado porque los nanoclusters de Au se encuentran dispersos, sin presentar significativamente aglomerados, en la superficie del sustrato.
  - 12.- Sustrato según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho sustrato está formado por uno o varios materiales nanoestructurados.
  - 13.- Sustrato según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho sustrato está formado por nanopartículas de óxido inorgánico.
  - 14.- Sustrato según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho sustrato está formado por nanotubos de carbono.
  - 15.- Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque dicho sustrato está en forma de polvo suelto.
    - 16.- Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque dicho sustrato está fijado a la superficie de un material de soporte.
    - 17.- Catalizador para reacciones de oxidación, caracterizado porque comprende un sustrato con nanoclusters de Au fijados en su superficie según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16.

10

15

25

30

35

40

45

2.40 nm

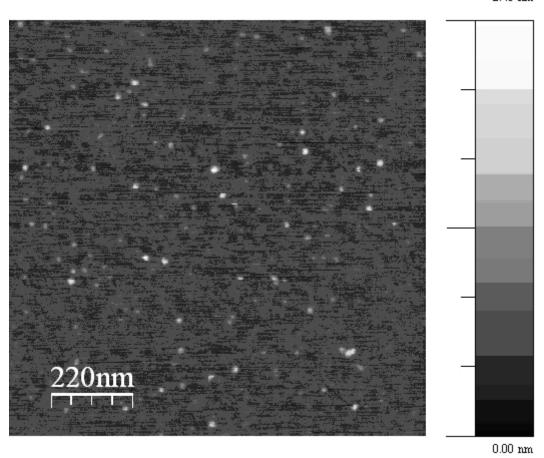


FIG.1

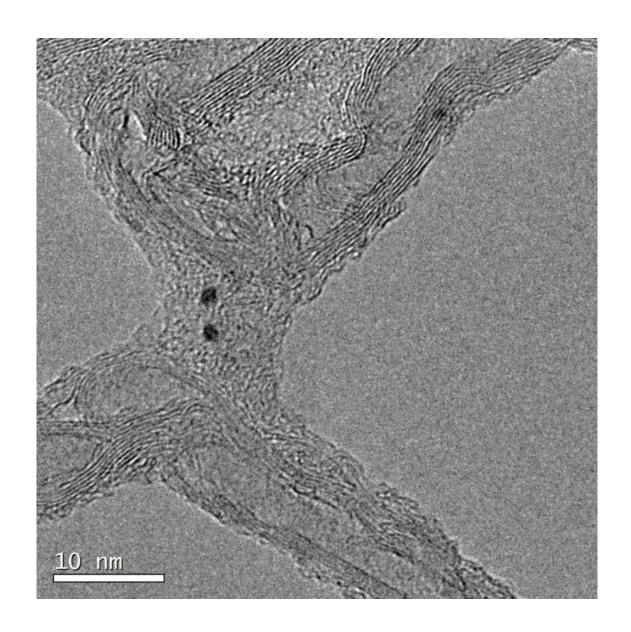


FIG.2



(21) N.º solicitud: 201131660

22 Fecha de presentación de la solicitud: 17.10.2011

32 Fecha de prioridad:

# INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.:	Ver Hoja Adicional		

# **DOCUMENTOS RELEVANTES**

Categoría	<b>66</b>	Reivindicaciones afectadas		
Х	JUI-MING YEH et al. "Noncoval Carbon Nanotubes via an Intern páginas 1-7; apartado 2.	1-14		
Χ		UYANG JIANG et al. "Selective Attachment of Gold Nanoparticle to Nitrogen-Doped Carbon lanotubes" NANO LETTERS 03.03.2003 Vol. 3 páginas 274-277; todo el documento.		
X	on Multiwalled Carbon Nanotubes	s and Stabilization of Subnanometric Gold Oxide Nanoparticles and their Catalytic Activity" Journal of the American Chemical as 10251-10261; apartados 2.1-3.1.	11-17	
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  El presente informe ha sido realizado  para todas las reivindicaciones  O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de prede la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de de presentación de la solicitud  El presente informe ha sido realizado  para todas las reivindicaciones				
	de realización del informe 20.11.2012	Examinador  V. Balmaseda Valencia	Página 1/4	

# INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 201131660

# CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD **B82B3/00** (2006.01) **B82Y30/00** (2011.01) **B01J23/52** (2006.01) Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) B82B, B82Y, 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, NPL, XPESP, HCAPLUS

**OPINIÓN ESCRITA** 

Nº de solicitud: 201131660

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.11.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-17 NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) Reivindicaciones SI

Reivindicaciones 1-17 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 se publica.

Nº de solicitud: 201131660

#### 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	JUI-MING YEH et al. Journal of Nanotechnology 2009	
	Article ID217469 páginas 1-7.	
D02	KUYANG JIANG et al. NANO LETTERS 03.03.2003 Vol. 3	
	páginas 274-277.	
D03	LEONOR ALVES et al. Journal of the American Chemical Society	
	02.06.2011 Vol. 133 páginas 10251-10261.	

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un sustrato con nanoclusteres de Au fijados en su superficie, el sustrato resultante de dicho procedimiento y el uso del mismo catalizador para reacciones de oxidación.

En el documento D01 se estudian las interacciones no covalentes entre nanopartículas de oro y nanotubos de carbono multipared a través de un intermediario. Se consiguen fijar nanopartículas de oro con un diámetro aproximado de 10nm sobre la superficie de las paredes de los nanotubos mediante la funcionalización de los mismos mediante mercaptopolinilina. Las nanopartículas de oro se forman a partir de un precursor del oro (HAuCl<sub>4</sub>) y un polielectrolito ( $C_6H_5O_7Na_3$ ).

Una solución que contiene las nanopartículas de oro y también los nanotubos de carbono funcionalizados se somete a una agitación intensa para provocar la fijación de las mismas y, posteriormente, se filtra y se seca (apartado 2).

El documento D02 describe la fijación selectiva de nanoparticulas de oro sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Dicha fijación se obtiene a partir de la preparación de una solución que contiene una suspensión coloidal de nanopartículas de oro (10nm) y una solución de nanotubos de carbono previamente funcionalizados con polielectrolito catiónico (cloruro de polidialidimetilamonio).

De este modo, se consigue una buena dispersión de las nanopartículas de oro sobre las paredes y extremos de los nanotubos de carbono (todo el documento).

En el documento D03 se estudia la síntesis y la estabilización de pequeños nanoclusters de oro sobre nanotubos de carbono multipared y la actividad catalítica de los mismos en reacciones de oxidación. Dicha síntesis comprende la funcionalización de los nanotubos de carbono con un polielectrolito de hidrocloruro de polianilina, su mezcla con ácido tetracloraúrico (0,3-15% en peso) y la adición de citrato sódico. Se comprueba la distribución homogénea de los nanoclusters sobre la estructura de carbono (apartados 2.1-3.1).

Así por tanto las características 1-17 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)