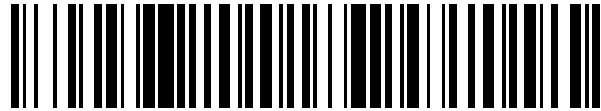


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 393**

21 Número de solicitud: 201400722

51 Int. Cl.:

**C01G 23/047** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**12.09.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.12.2014**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**16.03.2015**

Fecha de la concesión:

**15.06.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**22.06.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)**

**C/ Donoso Cortés 65  
28015 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PECHE HERRERO, Margarita Andrea;  
RAMÍREZ CASTELLANOS, Julio;  
VÁSQUEZ VILLANUEVA, Geraldo Cristian;  
MAESTRE VAREA, David;  
CREMADES RODRÍGUEZ, Ana Isabel;  
PIQUERAS DE NORIEGA, Francisco Javier y  
GONZÁLEZ CALBET, José María**

54 Título: **Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Al o Fe con control, cuantitativo de fases anatasa y/o rutilo**

57 Resumen:

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Al o Fe con control cuantitativo de fases anatasa y/o rutilo.

Algunas aplicaciones del óxido de titanio en fase anatasa se ven limitadas al transitar ésta a fase rutilo cuando se eleva la temperatura por lo que resulta de interés la existencia de métodos de control de la transición anatasa-rutilo que permitan controlar la mezcla de fases así como que aumenten el rango de temperaturas de trabajo de la anatasa pura en forma de nanopartículas.

En la presente invención se describe la obtención de dióxido de titanio con mezcla controlada de las fases anatasa-rutilo basado en el dopado con Al y Fe sin incorporar otros aditivos. El óxido de titanio así obtenido puede ser aplicado en desarrollos para catálisis, recubrimientos funcionales, materiales para energía, dispositivos optoelectrónicos y sensores de distintos tipos.

ES 2 525 393 B2

## DESCRIPCIÓN

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Al o Fe con control cuantitativo de fases anatasa y/o rutilo.

### 5 Sector de la Técnica

La invención se refiere a dióxido de titanio en forma nanoestructurada para aplicación en sectores tecnológicos relacionados con recubrimientos funcionales, materiales para la energía, dispositivos optoelectrónicos y sensores de distintos tipos. De manera más concreta, se refiere a nanopartículas de óxido de titanio que pueden operar a alta  
10 temperatura inhibiendo la transición anatasa-rutilo mediante dopado y a su proceso de obtención, ampliando así sus aplicaciones como catalizadores y fotocatalizadores.

### Estado de la técnica

El dióxido de titanio es un material profusamente estudiado en la literatura científica y con un  
15 campo de nuevas aplicaciones industriales muy amplio en fotocatalisis, sensores de gases, células solares, pigmentos, medicina y almacenamiento de energía (Asahi, R. et al., *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, Science, 293, 269-271 (2001); Roy, S.C. et al. *Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons*, ACS Nano 4, 1259-1278 (2010); Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 414, 338-  
20 344 (2001); Fabbri, F. et al., *Thermal Processing and Characterizations of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured TiO<sub>2</sub>F*, J. Phys. Chem. C, 117, 3729-3738 (2013); Hanaor, D. A. H et al., *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. 46, 855-874 (2011)). Para adecuar el dióxido de titanio a estas aplicaciones se requiere un control preciso de las dimensiones, estructura de defectos, dopado y polimorfismo del mismo.

25

El TiO<sub>2</sub> se presenta en tres fases: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). De éstas, la fase rutilo es la más estable y tanto la anatasa como la brookita transitan a rutilo al elevar la temperatura. En la actualidad, la anatasa y el rutilo se fabrican industrialmente para su aplicación en la industria de pigmentos, cosmética, cerámica y de  
30 catalizadores, entre otras. Ambas fases presentan distintas propiedades físicas y químicas, lo que las hace adecuadas para diferentes aplicaciones de interés industrial. Por ejemplo, las fases anatasa y rutilo exhiben distinto intervalo de energías prohibidas, energía superficial, constante dieléctrica, índice de refracción o propiedades metálicas, siendo el rutilo la fase preferida en aplicaciones optoelectrónicas mientras que la anatasa es la fase más empleada como catalizador

o fotocatalizador; de hecho, en la actualidad el TiO<sub>2</sub> es uno de los materiales de referencia en las aplicaciones basadas en fotocatálisis (Ribeiro, P.C. et al., *Influence of Citric Acid/Metallic Cations Ratio in the Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Prepared by Pechini Method*, Advanced poder technology VIII, pts 1 and 2, Book Series: Materials Science Forum 727-728, 1278-1283 (2012); Ohno, T. et al., *Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene*, Appl. Catal. A. 244, 383-391 (2003)), lo que presenta interés tanto para mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica del agua como la eficiencia de células solares basadas en colorantes.

10

Además, las propiedades del óxido de titanio pueden optimizarse mediante el dopado, como así se ha demostrado empleando diferentes elementos como dopantes (V, Cr, Mn, Fe, Co, Al,...). En particular, la actividad fotocatalítica mejora en muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Fe. El dopado con Fe o Al también favorece las aplicaciones en dispositivos de choque térmico (en el caso de dopado con Al) o aplicaciones optoelectrónicas (en el caso de dopado con Fe) que además permite ampliar su uso en dispositivos magnéticos.

15

Sin embargo, algunas de las aplicaciones de la fase anatasa se ven limitadas al transitar ésta a fase rutilo al aumentar la temperatura. La transición anatasa-rutilo es un proceso no reversible (debido a la mayor estabilidad del rutilo) que ocurre entre 600 y 700°C, siendo esta temperatura algo menor (aproximadamente 500°C) en caso de que la anatasa se presente en forma de nanopartículas. Se trata de una transformación reconstructiva que consiste en la nucleación de rutilo y el posterior proceso de crecimiento de dichos núcleos. En esta transición, además, hay otros factores (como la presencia de vacantes de oxígeno, intersticiales de titanio, presencia de dopantes o área superficial) que son fundamentales en el mecanismo y aún no se han comprendido en detalle.

20

25

Por ello todo ello, se hace especialmente importante encontrar métodos de control de la transición anatasa-rutilo que permitan el control de la mezcla de fases, así como que eleven el rango de temperaturas de trabajo de la anatasa pura en forma de nanopartículas, de modo que puedan ser utilizadas en la catálisis a alta temperatura o en el diseño de dispositivos funcionales de diversa índole.

30

Existen algunos métodos propuestos para el control de la transición anatasa-rutilo, como el control mediante la temperatura de recocido (JP2005137988, CN101698503), reacción en fase

35

sólida (JP20052089213) o selección de la fase mediante anodización (JP63297952). En la presente invención se propone un método para el control de la transición anatasa-rutilo mediante el dopado con Al y Fe que permita el control cuantitativo de la proporción fases y su uso a temperaturas de hasta 900°C.

5

Existen documentos donde se describe la fabricación de muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Fe y otros elementos como N, Co, Sn, Ce, Ti aunque no se describe en ellos la fase obtenida. También existe bibliografía sobre TiO<sub>2</sub> dopado con Al que presenta fase rutilo (WO03068682) o bien tienen como fase predominante la anatasa aunque contienen también una cierta cantidad de rutilo (EP0475357) aunque no se describe la estabilidad térmica de la misma.

10

En la presente invención, las nanopartículas de partida se obtienen mediante el método de crecimiento por vía húmeda y son monofásicas (anatasa); se logra incorporar hasta un 30% catiónico de Al y un 20% de Fe sin segregaciones de dopante ni presencia de otras fases.

15

Entre los diferentes métodos empleados para fabricar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas (sol-gel, CVD, hidrotermal, pirolisis, evaporación térmica,...) el método *liquid-mix*, una variante del método Pechini (US3330697), permite controlar con gran precisión las dimensiones y el dopado de las muestras fabricadas. Sin embargo, el control de las fases a través de este método de crecimiento no siempre es evidente y habitualmente se informa en la literatura sobre la presencia de rutilo en las muestras de óxido de titanio compuestas por anatasa (Graca, M.P. et al., *Study of the Optical and Dielectric Properties of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared by the Pechini Method*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12** (11), 8600-8606, (2012); Krivtsov, I.V. et al., *Synthesis of silica-titania composite oxide via "green" aqueous peroxo-route*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **67** (3), 665-669, (2013); Rosario, A.V. et al., *The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: The limit between doping and metallization*, Applied Catalysis B- Environmental **144**, 840-845, (2014); Vargas, M.A. et al., *TiO<sub>2</sub> synthesized by the method of polymeric precursor (Pechini): structure of the intermediate resine*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **50** (5), 267-271, (2011); Hocevar, M. et al., *Development of TiO<sub>2</sub> pastes modified with Pechini sol-gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **48** (1-2), 156-162 (2008)). Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un método de control de las proporción de fases anatasa-rutilo y que éstas sean estables en un rango amplio de temperaturas. La presente invención describe un método o de control de la proporción de fases anatasa-rutilo a

20

25

30

demanda que amplía la estabilidad de la anatasa nanocristalina hasta los 900°C empleando una variante del método de Pechini.

### **Descripción detallada de la invención**

5 Las nanopartículas de dióxido de titanio  $Ti_{(1-x)}M_xO_2$  puro ( $x=0$ ) o dopado con Fe o Al ( $M=Fe, Al$ ) se obtienen utilizando una variante del método de Pechini (US3330697). Los precursores utilizados son  $Ti(OBu)_4$ , ácido cítrico, etilenglicol y  $M(NO_3)_3$  en el caso de nanopartículas dopadas. En primer lugar, se prepara una disolución de ácido cítrico con agua desionizada. En  
 10 a la disolución acuosa, mientras que la mezcla se mantiene bajo agitación continua a temperatura inferior a 100°C (sin ebullición). Se añade etilenglicol formándose un gel según se produce la evaporación del agua (temperatura superior a 100°C) que, posteriormente, se calcina obteniéndose un polvo fino de nanopartículas de óxido de titanio.

15 Con objeto de eliminar residuos orgánicos, el polvo obtenido se somete a un primer tratamiento térmico y, posteriormente, para completar la cristalización de las nanopartículas, las muestras dopadas se someten a un segundo tratamiento térmico a mayor temperatura obteniéndose muestras monofásicas.

20 De esta forma, se obtienen nanopartículas de  $TiO_2$  sin dopar en fase anatasa de 3,5 nm de diámetro promedio. Igualmente, se obtienen nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con Al de dimensiones entre 5 y 10 nm (en función de la concentración de Al que puede llegar hasta un 30% catiónico), que presentan la fase anatasa sin presencia de otras fases ni segregaciones de dopante. En el caso del dopado con hierro, el tamaño de las partículas de anatasa se encuentra  
 25 en torno a los 4nm en promedio. En este caso el contenido máximo catiónico alcanzado es algo menor que en las dopadas con Al y no es aconsejable superar el 20% catiónico que garantiza que las muestras dopadas con Fe sean homogéneas y monofásicas.

Este método de obtención de nanopartículas de óxido de titanio dopadas permite un control  
 30 preciso sobre el tamaño de las nanopartículas así como sobre la composición catiónica y, por tanto, sobre el proceso de dopado ya que los procesos de difusión se ven favorecidos en la solución líquida.

Las partículas así obtenidas tienen, como propiedad fundamental, un comportamiento inhibitor  
 35 de la transición de fase de anatasa – rutilo en el caso de las muestras dopadas con Al y, por el

contrario, las dopadas con Fe presentan un comportamiento promotor de la transición anatasa – rutilo cuando se comparan con el comportamiento de muestras de anatasa no dopadas obtenidas por el mismo método. De esta forma, las muestras de anatasa dopadas con Al estabilizan dicha fase hasta alcanzar temperaturas en torno a 900°C, mientras que las dopadas con Fe transitan a  
 5 temperaturas alrededor de 600°C, en función de la proporción de dopante.

Este comportamiento amplía la aplicación de la fase anatasa a rangos de temperatura de trabajo mayores a 900°C. Además, si bien las muestras dopadas con Al comienzan a transitar a rutilo a 900°C, esta transición de fase no se completa hasta los 980°C. Esta propiedad es útil en  
 10 aplicaciones relacionadas con sensores de gases y catalizadores que operan a altas temperaturas y para los que la transformación a fase rutilo puede suponer una disminución de su funcionalidad.

Por otro lado, si se desea obtener muestras con mezcla de fase controlada que operen a altas  
 15 temperaturas, sin necesidad de emplear en la mezcla inicial fase rutilo (lo cual requeriría otro método de síntesis), se realiza la mezcla correspondiente de polvos de óxido de titanio con fase anatasa dopados con Al y Fe, o sin dopar.

Además, se puede diseñar óxido de titanio que opere como anatasa en un cierto intervalo de  
 20 temperatura y como mezcla de fases controladas o fase rutilo en otros intervalos. De este modo, al evolucionar el porcentaje de anatasa que transita a rutilo en función de la temperatura, una misma muestra puede operar como anatasa en un rango de temperatura o como fase rutilo en otro rango de temperatura. Esto permite el diseño de un material dinámico cuyas propiedades varían en función de la temperatura a medida que su estructura va transitando de forma  
 25 controlada a través del dopado, aumentando así su funcionalidad. Para ello, deben elegirse las combinaciones adecuadas de anatasa de partida y mezclar un mayor número de componentes.

#### **Modo de realización de la invención**

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos los cuales no  
 30 pretenden ser limitativos de su alcance.

#### **Ejemplo 1:**

En este ejemplo se describe la obtención de anatasa monofásica.

Para obtener las nanopartículas de dióxido de titanio se prepara, en primer lugar, una disolución de ácido cítrico con agua desionizada en una proporción 1:3 a la que se añaden las cantidades estequiométricas de  $\text{TiO}(\text{OBU})_4$  y del precursor del dopante seleccionado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el caso de seleccionar aluminio y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el caso de seleccionar hierro). La mezcla se mantiene bajo agitación continua a temperatura menor de  $100^\circ\text{C}$  (sin ebullición). Posteriormente, se añade etilenglicol en relación 2:3 al ácido cítrico formándose un gel según se produce la evaporación del agua (a temperatura mayor de  $100^\circ\text{C}$ ) dando lugar a una resina que después se calcina obteniéndose un polvo fino de nanopartículas de óxido de titanio dopadas.

10

Con el objeto de eliminar residuos orgánicos, el polvo obtenido se somete a un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 30 horas.

Para completar la cristalización de las nanopartículas, las muestras dopadas con hierro son tratadas a  $450^\circ\text{C}$  durante 15 horas y las muestras dopadas con aluminio se tratan a  $550^\circ\text{C}$  durante 15 horas. En ambos casos se obtienen muestras monofásicas con estructura anatasa y diferentes contenidos catiónicos dopantes (entre el 0-30% para el Al y entre el 0-20% para el Fe), según la relación estequiométrica elegida inicialmente.

### 20 **Ejemplo 2:**

En este ejemplo se muestran los parámetros de red y tamaños promediados de partícula del material obtenido en el ejemplo 1 y su temperatura de inicio de la transición anatasa-rutilo.

Mediante medidas de dispersión de rayos X en energías (EDS) se comprueba que la incorporación del dopante es efectiva y se corresponde con la nominal. Los tamaños medios de las nanopartículas así como los parámetros de red correspondientes a algunos de los materiales (obtenidos a partir de las medidas de rayos X monocromados) y la temperatura a la cual comienzan a transitar a rutilo (obtenida de estudios de termodifracción) se muestran en la Tabla I.

30

**Tabla I**

MATERIAL	a (Å)	c (Å)	D (Å)	T (°C)
$\text{TiO}_2$	3.79(1)	9.46(2)	$35.38 \pm 0.02$	780
$\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	3.79(3)	9.47(8)	$54.50 \pm 0.02$	880
$\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	3.81(2)	9.48(2)	$42.22 \pm 0.02$	600

**Ejemplo 3:**

En este ejemplo se muestra la influencia de la proporción de dopante en el material del ejemplo 1 sobre la transición a rutilo.

- 5 La muestras dopadas con un 10% catiónico de Al comienzan a transitar a 920°C, mientras que en el caso de muestras dopadas con un 30% de Al la transición a rutilo comienza a 860°C, como se muestra en la Tabla II donde también se indican los parámetros de red y tamaños de las nanopartículas originales antes de las medidas de termodifracción.

10

Tabla II

MATERIAL	a (Å)	c (Å)	D (Å)	T (°C)
Ti <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	3.79(1)	9.46(6)	57.49±0.04)	920
Ti <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	3.79(3)	9.47(8)	54.50 ±0.02	880
Ti <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	3.79(3)	9.47(4)	97.35±0.04	860

De esta manera, a modo de ejemplo, si se requiere una muestra de anatasa que opere a  
 15 temperaturas hasta 900°C se emplearía TiO<sub>2</sub> dopado con Al (10%) puesto que se inhibe la transición a rutilo hasta temperaturas de 920°C. Por encima de esta temperatura se obtienen fases mixtas de anatasa/rutilo hasta los 980-1000°C en los que la transición anatasa-rutilo se completa. Además, al elevar la temperatura durante las medidas de termodifracción también aumentan las dimensiones de las partículas originales.

20

**Ejemplo 4:**

Este ejemplo se refiere a la obtención de muestras con mezcla de fase controlada

Se realiza la mezcla correspondiente de polvos de óxido de titanio con fase anatasa dopados  
 25 con Al y Fe, o sin dopar. A continuación se eleva la temperatura de la mezcla hasta alcanzar la temperatura de trabajo. El contenido catiónico de los componentes iniciales se elige entre el 10-30% para las muestras dopadas con Al y entre el 10-20% para las dopadas con Fe, para asegurar que la anatasa dopada con Fe transita totalmente a rutilo al alcanzar la temperatura de trabajo, mientras que, por el contrario, la anatasa dopada con Al sea estable a dicha temperatura. De este  
 30 modo, al alcanzar la temperatura de trabajo, la muestra presentará el porcentaje de fase anatasa y rutilo preestablecido.

A modo de ejemplo, en la Tabla III se indican algunas mezclas de dos componentes que darían lugar a un material con los requerimientos especificados.

35



Tabla III

REQUERIMIENTOS: FASE/ RANGO T TRABAJO (°C)	% COMPONENTE 1 (ANATASA)	%COMPONENTE 2 (RUTILO)
100% ANATASA / HASTA 900	100%- $Ti_{0.9}Al_{0.1}O_2$	-----
40% ANATASA / 600-900	40%- $Ti_{0.9}Al_{0.1}O_2$	60% $Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_2$

5 En esta tabla se observa que el componente 1 da lugar a la fase anatasa estable a la temperatura de trabajo elegida, mientras que el componente 2 da lugar a la fase rutilo a la temperatura de trabajo elegida. Para obtener las mezclas de fases deseadas las posibilidades de elección de los componentes no son únicas.

10 **Ejemplo 5:**

En este ejemplo se describe el comportamiento dinámico del óxido de titanio obtenido con la temperatura.

15 Para una muestra de partida compuesta por anatasa con un 10% de  $Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ , un 50 %  $TiO_2$  sin dopar y un 40% de  $Ti_{0.9}Al_{0.1}O_2$ , ésta opera:

- hasta 600 °C como  $TiO_2$  con un 100% en fase anatasa.
- entre 600 °C y 800 °C con un 90% en fase anatasa y 10% rutilo (aproximadamente).
- entre 800 °C y 920 °C con un 40% en fase anatasa y 60% rutilo (aproximadamente).
- 20 - a partir de 1000 °C como  $TiO_2$  con un 100% en fase rutilo.

## REIVINDICACIONES

1. Nanopartículas monofásicas de óxido de titanio dopadas con Al caracterizadas porque contienen entre el 0 - 30% de cationes dopantes, estructura anatasa y un tamaño comprendido entre 5 y 10 nm.  
5
2. Nanopartículas monofásicas de óxido de titanio dopadas con Fe caracterizadas porque contienen entre el 0- 20% de cationes dopantes, estructura anatasa y un tamaño de partícula promedio de 4 nm.  
10
3. Método de obtención de óxido de titanio con mezcla de fase anatasa – rutilo controlada cuantitativamente, que consiste en mezclar nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Fe, nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Al y, opcionalmente, óxido de titanio sin dopar, en proporciones variables según la mezcla de fase deseada.  
15
4. Método de obtención de óxido de titanio con comportamiento dinámico con la temperatura, que consiste en mezclar nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Fe, nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Al y, opcionalmente, óxido de titanio sin dopar en proporciones variables según la estabilidad térmica deseada.  
20
5. Óxido de titanio con mezcla de fase anatasa – rutilo controlada cuantitativamente, que consiste en nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Al y/o nanopartículas reivindicadas de óxido de titanio dopado con Fe, pudiendo contener, además, nanopartículas de óxido de titanio sin dopar.  
25



- ②① N.º solicitud: 201400722  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2014  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01G23/047** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GHARAGOZLOU, M.; GANJKHANLOU, Y. "Effect of Fe addition on phase transformation of titanium dioxide nanocrystals prepared by Pechini-type sol-gel method". Micro & Nano Letters, 2012, vol. 7, no 8, p. 872-875; apartado 2.2.	1-4,9-11
X	CARREÑO, Neftalí LV, et al. Preparation, characterization and catalytic properties of titanium oxide nanoparticles coated with aluminum oxide. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2011, vol. 102, no 1, p. 75-83; apartado Experimental	1-3,9-11
X	VASQUEZ, G. Cristian, et al. Effects of Transition Metal Doping on the Growth and Properties of Rutile TiO2 Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, vol. 117, no 4, p. 1941-1947; Experimental Section.	1-2,9-11
X	ZHANG, Hengzhong; FINNEGAN, Michael; BANFIELD, Jillian F. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature. Nano letters, 2001, vol. 1, no 2, p. 81-85; páginas 82-83, Tabla 1, figura 5.	5,7

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  
04.12.2014

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

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

C01G, B82Y

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.12.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6,8	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,7,9-11	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 6,8	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,7,9-11	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GHARAGOZLOU, M.; GANJKHANLOU, Y. Micro & Nano Letters, vol. 7, no 8, p. 872-875.	2012
D02	CARREÑO, Neftalí LV, et al. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, vol. 102, no 1, p. 75-83.	2011
D03	VASQUEZ, G. Cristian, et al. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no 4, p. 1941-1947.	2013
D04	ZHANG, Hengzhong; FINNEGAN, Michael; BANFIELD, Jillian F. Nano letters, vol. 1, no 2, p. 81-85	2001

**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 de obtención de nanopartículas de óxido de titanio puras o dopadas y las nanopartículas resultantes.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de nanocristales de dióxido de titanio dopado con hierro mediante una variación del método Pechini. Dicho procedimiento comprende la adición de tetraisopropóxido de titanio y nitrato de hierro a una disolución acuosa de ácido cítrico, tras su homogeneización y disolución, la adición de etilenglicol y calentamiento, el secado y la calcinación para eliminar los residuos orgánicos a 450°C durante 2h (apartado 2.2).

En el documento D02 se estudia a la preparación, caracterización y propiedades catalíticas e nanopartículas de óxido de titanio revestidas con aluminio. Dicha preparación comprende obtener una solución acuosa de citrato de aluminio a partir de nitrato de aluminio, la adición de etilenglicol sobre ácido cítrico y la mezcla de dichas soluciones con óxido de titanio. La mezcla resultante se calienta en un rotavapor a 70°C y los residuos orgánicos se eliminan por calcinación a 350°C durante 4h. La composición resultante se someta a un segundo tratamiento térmico (apartado Experimental).

En el documento D03 se estudia el efecto que tiene sobre el crecimiento y las propiedades de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> su dopado con elementos de transición. El método de obtención de las nanopartículas de óxido de titanio dopadas comprende la preparación de una disolución de ácido cítrico con agua desionizada, añadir a la disolución anterior los precursores de Ti y del dopante seleccionado, mantener la mezcla resultante en agitación continua, añadir el etilenglicol y evaporar el agua, calcinar el gel obtenido a 350°C durante 30h para eliminar completamente los residuos orgánicos y, finalmente, una segundo tratamiento térmico (Experimental Section).

El documento D04 describe la preparación de nanopartículas de óxido de titanio (0% cationes dopantes) con estructura anatasa monofásica a distintas temperaturas (páginas 82-83, Tabla 1, figura 5).

Así por tanto, no hay ninguna característica técnica de las reivindicaciones 1-4 y 9-10 que no sea conocida de los documentos D01-D04.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-4 y 9-10 carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 6 y 8 con respecto a los documentos D01-D03 radica en que ninguno de dichos documentos divulga nanopartículas de óxido de titanio con estructura anatasa monofásica que estén dopadas con aluminio con un tamaño comprendido entre 5nm-10nm o dopadas con hierro con un tamaño de 4nm.

Además, dichas nanopartículas no serían obvias para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6y 8 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.