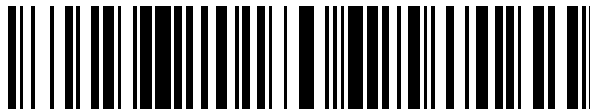


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 624**

21 Número de solicitud: 201300536

51 Int. Cl.:

**C01G 23/00** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**05.06.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**02.07.2015**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (50.0%)  
Carretera San Vicente del Raspeig s/n  
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES y  
UNIVERSIDAD DE LA RIOJA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA MARTÍNEZ, Javier;  
RICO SANTACRUZ, Marisa;  
SERRANO TORREGROSA, Elena;  
BERENGUER MARÍN, Jesús Rubén;  
LALINDE PEÑA, Elena y  
SEPÚLVEDA SAN PEDRO, Ángel Eduardo**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de titanias funcionalizadas in situ y el uso de las mismas**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de titanias funcionalizadas a partir de un precursor de titanio y al uso de las mismas en procesos de fotocatalisis y para la degradación de compuestos orgánicos.

ES 2 539 624 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de titanias funcionalizadas *in situ* y el uso de las mismas.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en general en el campo de la química de materiales y se refiere en particular a materiales híbridos de base Titania con diferentes funcionalidades químicas incorporadas en su estructura.

10

### **Estado de la técnica**

Las titanias funcionalizadas constituyen uno de los materiales híbridos más importantes dentro de los campos de la ciencia de materiales y nanociencia y nanotecnología, dado que tienen incidencia en aplicaciones estructurales y funcionales.

15

Dichos materiales híbridos están formados por una red inorgánica, en la cual se incorporan diferentes unidades (bien orgánicas, bien inorgánicas). Estas redes inorgánicas pueden ser, por ejemplo, de base silíceas, lo que en presencia de surfactantes da lugar a las PMO's (organosilíceas periódicas mesoporosas). La incorporación en estas redes de diferentes funcionalidades orgánicas o inorgánicas puede incrementar sus aplicaciones en campos como la adsorción, catálisis, fotónica y microelectrónica.

20

Alternativamente a las redes basadas en sílice, se pueden utilizar redes inorgánicas de titanio. Varios estudios se han centrado en realizar dicha incorporación modificando los precursores del titanio (*Schubert U., J. Mater. Chem., 15, 2005, 3701*), pero están muy lejos de conseguir los buenos resultados obtenidos con las PMO's. Por ello, otra posibilidad es incorporar directamente compuestos orgánicos en la superficie de titanias previamente sintetizadas. Es posible modificar la titania comercial P25 Degussa mediante la unión covalente de un compuesto orgánico sobre su superficie obteniendo materiales con una actividad fotocatalítica mejorada en un 43%, respecto de la P25 Degussa (*Eibanowski M., Mkowska B., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 99, 1996, 85*). Mediante adsorción química se modificaron titanias superficialmente con soluciones saturadas de ácido 5-sulfosalicílico, mejorando en un 44% la eficiencia en reacciones de degradación de p-nitrofenol (*Li S., Zheng F., Liu X, Wu F., Oeng N., Yang J., Chemosphere, 61, 2005, 589*).

25

30

35

Dada la aplicación de las titanias en procesos de conversión energética (celdas solares), se han estado incorporando complejos metálicos, en concreto de rutenio, mediante modificación post-sintética de TiO<sub>2</sub> o incorporación directa de rutenio metálico a través de sustitución isomórfica.

40

En todos los casos, las propiedades fotocatalíticas de los materiales híbridos son superiores a las de la titania sin modificar. A la vista de lo comentado anteriormente, se observa como la modificación de titanias mediante incorporación de funcionalidad química presenta mejoras en las propiedades de estos materiales, sobre todo en cuanto a su actividad fotocatalítica se refiere.

45

Hasta ahora, según lo descrito en la bibliografía, las titanias funcionalizadas se han sintetizado por métodos basados en la incorporación de las diferentes funcionalidades (compuestos orgánicos o de coordinación) de forma superficial en la titania,

50

tradicionalmente por métodos post-sintéticos. Esto lleva asociado numerosas desventajas en los materiales finales, como una baja dispersión y adsorción de la funcionalidad, bloqueo parcial de los poros del material y bajo control de la fase activa, entre otros.

5 Existe pues la necesidad de proporcionar un método de síntesis de materiales híbridos de base titania con la funcionalidad incorporada directamente en la pared de la titania, que evite así todos los inconvenientes comentados anteriormente y manteniendo las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de la titania sin modificar, pero con propiedades fotocatalíticas mejoradas.

10 La versatilidad de la metodología presentada para la síntesis *in situ* de estas titanias permite la incorporación de diversas funcionalidades directamente en su estructura, posibilitando la obtención de materiales híbridos basados en Titania que presentan propiedades más eficaces que las preparadas mediante métodos tradicionales.

### 15 **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a titanias funcionalizadas o dopadas y al procedimiento de obtención de las mismas.

20 Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a titanias funcionalizadas que comprende una red inorgánica de óxido de titanio caracterizada por que la funcionalidad química está incorporada en dicha red inorgánica. En una realización más en particular, la funcionalidad química de la titania es un compuesto orgánico, un ligando  
25 o un compuesto de coordinación. En otra realización más en particular, la funcionalidad de la titania es un compuesto orgánico, más en particular, el compuesto orgánico es seleccionado de entre ácido oxálico, 4,6-dihidroxipirimidina, hidroquinona, ácido tereftálico o p-fenilendiamina. En otra realización más en particular, la funcionalidad de la titania es un compuesto de coordinación, más en particular, el compuesto de  
30 coordinación es un compuesto de coordinación de rutenio.

"Titanias funcionalizadas" en la presente invención designa titanias que incorporan grupos funcionales en la superficie (*grafting*) o en la estructura de la titania (*in situ*). Estos últimos materiales incluyen titanias dopadas con distintos compuestos funcionales en su  
35 estructura. En la presente invención titania funcionalizada y dopada se utilizarán indistintamente.

"Compuesto funcional" en la presente invención designa un compuesto que comprende un grupo funcional en su estructura siendo el responsable de la funcionalidad incorporada  
40 en la titania, en la presente invención compuesto funcional y funcionalidad se utilizarán indistintamente.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis *in situ* de titanias funcionalizadas (de ahora en adelante, procedimiento de la presente  
45 invención) que comprende las siguientes etapas:

- a) Mezclar un precursor de titania con un compuesto funcional en un disolvente o mezcla de disolventes,
- 50 b) añadir agua a la mezcla obtenida en a) para obtener un gel,

c) secar el gel obtenido en el paso b) para obtener la titania funcionalizada.

5 Por "síntesis *in situ*" en la presente invención nos referimos a la incorporación de la funcionalidad en la estructura de la titania mediante la ce-hidrólisis del precursor de titanio con el compuesto funcional.

10 Por "síntesis mediante *grafting*" nos referimos a la incorporación del grupo funcional en la superficie de la titania mediante la hidrólisis del mismo con los grupos superficiales de una titania previamente sintetizada.

En una realización en particular, en la etapa a) se le añade un surfactante.

15 En una realización en particular, el precursor de titania es un alcóxido de titanio, más en particular, el alcóxido de titanio es seleccionado de entre butóxido de titanio (IV) o isopropóxido de titanio (IV). No obstante, cualquier alcóxido de titanio puede servir como precursor de titania.

En una realización en particular, el disolvente de la etapa a) es el etanol.

20 En una realización más en particular, el compuesto funcional o funcionalidad incorporada es un compuesto orgánico, un ligando o un compuesto de coordinación. En una realización más en particular, el compuesto funcional o funcionalidad incorporada es un compuesto orgánico, más en particular, el compuesto orgánico es seleccionado de entre ácido oxálico, 4,6-dihidroxipirimidina, hidroquinona, ácido tereftálico o p-fenilendiamina.  
25 En otra realización más en particular, el compuesto funcional o funcionalidad incorporada es un compuesto de coordinación, más en particular, el compuesto de coordinación es un compuesto de coordinación de rutenio.

30 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una titania funcionalizada o dopada (de ahora en adelante titanias de la presente invención) obtenida por el procedimiento de la presente invención.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las titanias de la presente invención en procesos de fotocatalisis.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las titanias de la presente invención para la degradación de componentes orgánicos.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las titanias de la presente invención para la fabricación de células fotovoltaicas.

### **Breve descripción de las figuras**

45 La figura 1 muestra los patrones de difracción de las titanias mesoporosas sintetizadas *in situ* con diferentes compuestos orgánicos incorporados (tabla 1), comparados con la titania mesoporosa TiO<sub>2</sub>.

50 La figura 2 muestra los patrones de difracción de las titanias mesoporosas con los compuestos orgánicos 2 (4,6-Dihidroxipirimidina) y 5 (p-Fenilendiamina) incorporados y de los materiales optimizados (señalados mediante un asterisco) comparados con la titania mesoporosa TiO<sub>2</sub>.

La figura 3 muestra los espectros de infrarrojo de las titanias mesoporosas sintetizadas, comparadas con el blanco  $\text{TiO}_2$  (A) y los compuestos orgánicos 2 (4,6-Dihidroxipirimidina) (B) y 5 (p-Fenilendiamina) (C). Las bandas características vienen mostradas entre paréntesis.

5

La figura 4 muestra los espectros de infrarrojo de las titanias sintetizadas con los compuestos 2 (4,6-Dihidroxipirimidina) (A) y 5 (p-Fenilendiamina) (B), comparados con sus correspondientes compuestos orgánicos y con  $\text{TiO}_2$ . Las bandas características de la incorporación de los compuestos orgánicos se muestran entre paréntesis.

10

La figura 5 muestra el aspecto final de las titanias mesoporosas:  $\text{TiO}_2\text{-2}^*$  (A),  $\text{TiO}_2\text{-5}^*$  (B) y  $\text{TiO}_2$  (C).

15

La figura 6 muestra las isotermas de adsorción/desorción a 77 K (A) y su correspondiente distribución de tamaño de poro (8) de los materiales preparados con diferentes compuestos orgánicos (tabla 1), comparados con la titania mesoporosa  $\text{TiO}_2$ .

20

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción/desorción a 77 K (A) y su correspondiente distribución de tamaño de poro (8) de las titanias mesoporosas sintetizadas con los compuestos orgánicos 2 (4,6-Dihidroxipirimidina) y 5 (p-Fenilendiamina), comparadas con la titania mesoporosa ( $\text{TiO}_2$ ).

25

La figura 8 muestra las imágenes de TEM de  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{TiO}_2\text{-2}^*$  (B) y  $\text{TiO}_2\text{-5}^*$  (C), barra de escala = 5 nm.

La figura 9 muestra el espectro de absorbancia para la reacción de degradación de una solución acuosa de rodamina 6G ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) en presencia de diferentes muestras de titania sintetizada: A)  $\text{TiO}_2$  (blanco), B)  $\text{TiO}_2\text{-2}^*$  y C)  $\text{TiO}_2\text{-5}^*$ .

30

La figura 10 muestra la representación y cálculo de la constante de actividad fotocatalítica (K) de diferentes muestras de titania sintetizada.

35

La figura 11 muestra la estructura del complejo de rutenio [*cis*- $\text{Ru}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ ] (L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato), conocido comúnmente como N3.

La figura 12 muestra los patrones de difracción de rayos X de las diferentes titanias sintetizadas con el complejo de rutenio incorporado en su estructura durante la síntesis vía *in situ* de la misma ( $\text{TiO}_2\text{-IS}$ ) e incorporado mediante *grafting* tras la síntesis ( $\text{TiO}_2\text{-G}$ ), en comparación con la titania sin funcionalizar ( $\text{TiO}_2$ ).

40

La figura 13 muestra espectros de infrarrojo de las diferentes titanias sintetizadas con el complejo de rutenio incorporado en su estructura durante la síntesis de la misma ( $\text{TiO}_2\text{-IS}$ , curva c) e incorporado mediante *grafting* tras la síntesis ( $\text{TiO}_2\text{-G}$ , curva d), en comparación con la titania sin funcionalizar ( $\text{TiO}_2$ , curva b) y el complejo de rutenio (curva a).

45

La figura 14 muestra las isotermas de adsorción/desorción a 77 K (A) y su correspondiente distribución de tamaño de poro (8) de las diferentes titanias sintetizadas con un complejo de rutenio incorporado en su estructura durante la síntesis vía *in situ* de la misma ( $\text{TiO}_2\text{-IS}$ ) e incorporado mediante *grafting* tras la síntesis ( $\text{TiO}_2\text{-G}$ ), en comparación con la titania sin funcionalizar ( $\text{TiO}_2$ ).

50

La figura 15 muestra las imágenes de TEM de TiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>\_IS (B) y TiO<sub>2</sub>\_G (C), barra de escala = 5 nm.

5 La figura 16 muestra el espectro de absorbancia para la reacción de degradación de una solución acuosa de rodamina 6G ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) en presencia de los materiales: a) TiO<sub>2</sub>, b) TiO<sub>2</sub>\_IS y e) TiO<sub>2</sub>\_G.

10 La figura 17 muestra la representación y cálculo de la constante de actividad fotocatalítica (K) de los materiales TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>\_IS y TiO<sub>2</sub>\_G.

### 10 Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a la obtención de nuevas titanias formadas por una red inorgánica de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), en la cual se han incorporado diferentes funcionalidades químicas, en concreto compuestos orgánicos y/o compuestos metálicos, durante la síntesis *vía in situ* de dicha red, para aplicaciones en ámbitos muy diversos tales como la fotocatalisis y la degradación de contaminantes orgánicos.

20 Esta estrategia permite la obtención de materiales híbridos de base titania mediante la incorporación de dichas funcionalidades en la propia estructura de la red, evitando con ello el bloqueo en la mesoporosidad típica de este tipo de materiales, los cuales se preparan habitualmente por incorporación superficial en la titania mediante técnicas post-sintéticas. Por lo tanto, las nuevas titanias de la presente invención sortean las desventajas de las titanias tradicionales, como la baja dispersión y adsorción de la funcionalidad, el bloqueo parcial de los poros del material y el bajo control de la fase activa, entre otras, y manteniendo las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de la titania sin modificar, pero con mejores propiedades, por ejemplo, fotocatalíticas.

30 Además, al estar la funcionalidad incorporada dentro de la estructura de la titania, permanece protegida por la misma, aumentando la estabilidad térmica e hidrotermal.

35 En particular, para la presente invención se trabajará a temperatura ambiente para conseguir y mantener la estructura tipo anatasa de la titania. Este tipo de estructura es mucho más activa que la del rutilo y la brookita, todas ellas posibles modificaciones de la titania. Gracias a la condición de temperatura ambiente se consigue inhibir el paso de anatasa a rutilo, lo cual contribuye a mejorar las propiedades fotocatalíticas.

40 En particular, para la obtención de la titania de la presente invención se prefiere no emplear surfactantes como agentes directores de la estructura, ni realizar calcinaciones de ningún tipo. De esta forma se consigue un ahorro en materiales y reactivos consiguiendo así un procedimiento de síntesis versátil y sencillo.

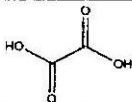
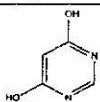
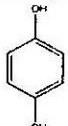
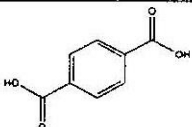
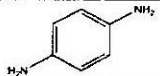
45 La síntesis de las titanias funcionalizadas *in situ* se realiza mediante el método sol-gel a partir de un precursor de titanio, el butóxido de titanio (IV) ([Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>], TBOT 98% Aldrich), etanol absoluto y agua como disolvente, así como la funcionalidad a incorporar (compuesto orgánico o complejo metálico). Para ello se adaptó la síntesis propuesta por Y. Wang y colaboradores [Wang Y., Jiang Z., Yang F., *Material Science and Engineering B*, 128, 2006, 229]. Entre las funcionalidades químicas a incorporar tenemos varias posibilidades:

50

## a) Compuestos orgánicos

Se llevó a cabo la incorporación de los compuestos orgánicos, descritos en la Tabla 1, que muestra el nombre de los compuestos orgánicos empleados en la síntesis de las nuevas titanias funcionalizadas y la nomenclatura empleada de los materiales finales. De todos los materiales híbridos sintetizados, se presentan más detallados, a modo de ejemplo e incluyendo resultados de actividad fotocatalítica, los datos relativos a las titanias con los compuestos orgánicos 2 y 5 incorporados en su estructura.

Tabla 1. Compuestos orgánicos empleados en la síntesis de nuevas titanias funcionalizadas y nomenclatura empleada en los materiales finales.

Comp. orgánico	Nombre <sup>b</sup>	Nomenclatura <sup>c</sup>
	Ácido oxálico	TiO <sub>2</sub> -1
	4,6- Dihidroxipirimidina	TiO <sub>2</sub> -2
	Hidroquinona	TiO <sub>2</sub> -3
	Ácido tereftálico	TiO <sub>2</sub> -4
	p-Fenilendiamina	TiO <sub>2</sub> -5

## b) Complejos metálicos

El complejo metálico que se incorporó en las titanias fue [*cis*-Ru(NCS)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato), conocido comúnmente como N3 (Figura 11). Dicho complejo permitió el diseño de una celda solar alternativa a las celdas de Gratzel, donde la funcionalización de la titania se lleva a cabo superficialmente, a diferencia de las que aquí presentamos, donde la funcionalización se realiza directamente en la estructura del material durante la síntesis del mismo.

## Ejemplo 1: Titanias con compuestos orgánicos incorporados en su estructura

La síntesis de titanias con compuestos orgánicos incorporados, se realizó disolviendo el compuesto orgánico correspondiente (Tabla 1) en 5 g (14,7 mmol) del precursor de titanio durante dos horas a 40°C bajo agitación magnética. Posteriormente, se adicionan 36 ml de etanol absoluto. A continuación se añadió, gota a gota, 123,5 g (6,86 mol) de agua, provocando inmediatamente la precipitación del sólido. El gel de síntesis, de relación molar 1TBOT:0,1Org:41,3EtOH:467H<sub>2</sub>O, donde *Org* hace referencia al compuesto orgánico, se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h bajo agitación magnética, seguido de un tratamiento en estufa (o bajo agitación magnética) a 80°C

durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua y acetona, sucesivamente, y se dejó secar en una estufa a 100°C durante 8 horas. Los materiales optimizados (señalados con un asterisco) se obtuvieron mezclando 5 g (14,7 mmol) del precursor de titanio con una disolución del compuesto orgánico correspondiente (Tabla 2) en 36 ml de etanol absoluto durante dos horas a 40°C bajo agitación magnética previa adición del agua.

Mediante difracción de rayos X (Figuras 1 y 2) se confirmó que los materiales sintetizados presentan estructura anatasa. La incorporación de los compuestos orgánicos en las titanias se corroboró mediante espectroscopia infrarroja (Figuras 3 y 4), análisis elemental (Tabla 2). Asimismo, el aspecto final de los materiales denota claramente la incorporación de dichos compuestos ya que las titanias sintetizadas con compuestos orgánicos incorporados en su estructura son coloreadas mientras la titania sin funcionalizar es un polvo de color blanco (Figura 5).

Además, mediante difracción de rayos X se calculó el tamaño del dominio cristalino y se observó la disminución de éste al incorporar compuestos orgánicos. Mediante isoterma de adsorción de nitrógeno (Figuras 6 y 7 y Tablas 2 y 3) se obtuvieron los parámetros texturales de los materiales, observándose que no se produce bloqueo de la mesoporosidad debido a la incorporación de los compuestos orgánicos.

Tabla 2. Parámetros texturales y estructurales de las distintas titanias mesoporosas sintetizadas, comparados con la titania mesoporosa (TiO<sub>2</sub>) y rendimiento de incorporación de los compuestos orgánicos 1 a 5 en las titanias mesoporosas con compuestos orgánicos incorporados.

Muestra	$d_p^a$ (nm)	$V_p^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{BET}^c$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^{XRD}^d$ (nm)	% masa <sup>e</sup>			Rdto. Incorporación <sup>f</sup> (% masa)
					N	C	H	
TiO <sub>2</sub>	6.0 (2-11)	0.29	220	6.6	---	---	---	---
TiO <sub>2</sub> -1	3.0 (1-6)	0.16	240	3.6	---	1.79	1.32	66
TiO <sub>2</sub> -2	7.0 (4-12)	0.42	240	4.5	0.00	1.36	0.93	26
TiO <sub>2</sub> -3	4.5 (2-9)	0.23	240	4.2	---	2.04	0.96	26
TiO <sub>2</sub> -4	4.5 (2-9)	0.23	250	4.2	---	6.52	1.12	66
TiO <sub>2</sub> -5	8.5 (4-17)	0.43	210	5.1	0.15	2.65	0.98	33

<sup>a</sup> Diámetro de poro medio estimado a partir de las isotermas de nitrógeno usando el método BJH.

<sup>b</sup> Volumen de mesoporo a partir de las isotermas medido a una presión relativa de 0.95.

<sup>c</sup> Área BET estimada a partir del método multipunto BET, usando los datos de adsorción en el rango de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) 0.05-0.30.

<sup>d</sup> Tamaño del dominio de partícula calculado a partir de difracción de rayos-X, usando la ecuación de Scherrer.

<sup>e</sup> Porcentaje másico de nitrógeno, carbono e hidrogeno, determinado por análisis elemental.

<sup>f</sup> Rendimiento de incorporación de los compuestos orgánicos calculado a partir de los resultados de carbono obtenidos mediante análisis elemental.



Tabla 3. Parámetros texturales y estructurales de las titanias mesoporosas preparadas con distintas cantidades de los compuestos orgánicos 2 (4,6-Dihidroxipirimidina) y 5 (p-Fenilendiamina), comparados con la titania mesoporosa TiO<sub>2</sub> y rendimiento de incorporación de los mismos.

Muestra	Rel. molar TBOT:Org	%masa Org.		Rdto. Inc. <sup>b</sup> (% masa)	$d_p^c$ (nm)	$V_p^d$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{BET}^e$ (m <sup>2</sup> /g)	$D^{XRD, f}$ (nm)	$\Phi^{TEM, g}$ (nm)	$d_{101}^{XRD, h}$ (nm)	$d_{101}^{TEM, i}$ (nm)
		A.E. <sup>a</sup>	TGA <sup>a</sup>								
TiO <sub>2</sub>	1	---	---		5.6 (2-9)	0.29	245	6.6	7.9	0.33	0.37
TiO <sub>2</sub> -2*	0.05	3.9	1.1	62 (18)	4.6 (2-9)	0.26	260	5.4	7.8	0.33	0.38
	0.1	5.1	2.2	44 (18)	3.8 (1-9)	0.21	258	5.3	7.8	0.32	0.38
	0.2	5.0	3.3	24 (16)	3.4 (1-9)	0.20	218	5.2	7.7	0.33	0.38
TiO <sub>2</sub> -5*	0.05	5.2	2.8	83 (45)	6.1 (2-10)	0.27	210	5.4	7.9	0.33	0.37
	0.1	4.6	4.5	39 (38)	6.0 (2-11)	0.27	210	5.3	7.7	0.33	0.38
	0.2	9.2	13.6	55 (82)	6.1 (2-11)	0.31	225	5.4	7.8	0.33	0.38

<sup>a</sup> Contenido orgánico (% masa) determinado por análisis elemental (a partir del %C) y análisis termogravimétrico (TGA).

<sup>b</sup> Rendimiento de incorporación calculado a partir de los datos de análisis elemental. Los valores entre paréntesis indican el rendimiento de incorporación calculado a partir de los datos del análisis termogravimétrico (TGA).

<sup>c</sup> Diámetro de poro medio ( $d_p$ ) estimado a partir de las isothermas de nitrógeno usando el método BJH.

<sup>d</sup> Volumen de mesoporo a partir de las isothermas medido a una presión relativa de 0.95.

<sup>e</sup> Área BET estimada a partir del método multipunto BET, usando los datos de adsorción en el rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) 0.05-0.30.

<sup>f</sup> Tamaño del dominio de partícula calculado a partir de difracción de rayos-X, usando la ecuación de Scherrer.

<sup>g</sup> Tamaño de partícula calculada por TEM.

<sup>h</sup> Distancia entre los planos cristalinos de la titania, calculado usando la ecuación de Bragg.

<sup>i</sup> Distancia entre los planos cristalinos de la titania calculada por TEM.

Adicionalmente, se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (Figura 8), las cuales demostraron que los materiales con los compuestos orgánicos incorporados presentan la misma morfología que las titanias empleadas como blancos. La actividad fotocatalítica de estos materiales se evaluó a partir de la reacción de degradación de la rodamina 6G mediante espectroscopia de ultravioleta visible (Figuras 9 y 10 y Tabla 4). En un ensayo típico, en un vaso de precipitados de 250 ml se suspende el fotocatalizador (0.4 g/l) en 200 ml de una suspensión acuosa de rodamina ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) y se agita durante 30 m in protegido de la luz. Pasado ese tiempo se coloca el vaso en el interior de una caja negra para la protección de la luz ambiente y se introduce un reactor de doble camisa equipado con una lámpara de mercurio de alta presión (125 W), que es la fuente de luz UV-Vis, y un circuito de refrigeración. La reacción de degradación se sigue mediante la realización de espectros UV-Vis en intervalos de 2 min. El equipo empleado está equipado con un sensor de fibra óptica que, introducido en el vaso de precipitados, posibilita el seguimiento de la reacción

*in situ*. Los espectros se realizan en un rango de longitud de onda de 300 a 700 nm, con una resolución de 0.5 nm. A la vista de los resultados, se observa un incremento de la actividad fotocatalítica de las titanias sintetizadas *in situ* con compuestos orgánicos incorporados frente a las titanias empleadas como blanco. Esta mejora en las propiedades fotocatalíticas, más notoria en el caso del compuesto orgánico 5, puede asociarse a la disminución del bandgap de 0.4 eV respecto de la titania empleada como blanco, consecuencia esta del aumento de la banda de valencia máxima tras la incorporación de los compuestos orgánicos, tal y como se determinó mediante XPS.

10 Tabla 4. Valores de la constante de actividad fotocatalítica, de coeficientes de regresión y conversiones para 1, 2 y 3 horas de diferentes muestras de titania.

Muestra	$K \cdot 10^{-3} \text{ a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^b$	% Conversión <sup>c</sup>			$K'/K'_{\text{TiO}_2} \text{ d}$	$E_{\text{bandgap}} \text{ e}$ (eV)
			(1h)	(2h)	(3h)		
TiO <sub>2</sub>	7.2±1.9 (8.4)	0.9907	35.9	61.2	76.5	---	3.4
TiO <sub>2</sub> -2*	12.3±2.3 (9.8)	0.9857	43.6	66.5	84.2	1.7	3.3
TiO <sub>2</sub> -5*	18.2±3.1 (17.4)	0.9919	63.4	87.1	95.5	2.6	3.0

15 <sup>a</sup> Constante cinética (media y desviación estándar de mínimo 3 ensayos) de la reacción de 1<sup>er</sup> orden de degradación de una solución acuosa de rodamina 6G ( $5 \cdot 10^{-5}$  M). Los valores entre paréntesis representan la constante utilizada para el cálculo de las conversiones y el

20 <sup>b</sup> coeficiente de regresión correspondiente a dicho ensayo.

20 <sup>c</sup> Grado de conversión (en %) alcanzado por las muestras tras 1, 2 y 3 horas de reacción.

25 <sup>d</sup> Relación entre la media de las constantes cinéticas obtenidas para cada muestra respecto de la titania sin funcionalizar (muestra TiO<sub>2</sub>).

25 <sup>e</sup> Energía del bandgap estimada a partir del análisis de XPS.

### Ejemplo 2: Titanias con complejos metálicos incorporados en su estructura

30 La síntesis de titanias funcionalizadas con el compuesto de rutenio (Figura 11) incorporado en su estructura se realizó disolviendo inicialmente el compuesto en 35,37 ml de etanol absoluto durante una hora bajo agitación magnética. Seguidamente, se le adicionaron 5 g (14,7 mmol) del precursor de titanio y se dejó agitando una noche. A continuación se adicionó gota a gota 123,5 g (6,86 mol) de agua, provocando la  
35 inmediata precipitación del sólido. El gel de síntesis, de relación molar 1TBOT:0,0038CM:41,3EtOH:467H<sub>2</sub>O, donde CM hace referencia al complejo metálico, se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h bajo agitación magnética, seguido de un tratamiento en estufa (o mediante agitación magnética) a 80°C durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua y acetona, sucesivamente, y se dejó secar en  
40 una estufa a 100°C durante 8 horas.

La estructura anatasa se confirmó mediante difracción de rayos X (Figura 12) y la incorporación del complejo metálico mediante espectroscopia infrarroja (Figura 13). Adicionalmente, mediante difracción de rayos X se calculó el dominio cristalino y se  
45 observó como la incorporación del complejo afecta a su tamaño. Mediante isothermas de adsorción de nitrógeno (Figura 14 y Tabla 5) se obtuvieron los parámetros texturales de

los materiales y se observó que no se produjo bloqueo de la mesoporosidad debido a la incorporación del complejo metálico.

Adicionalmente, mediante ICP se puede conocer la cantidad de complejo que ha sido incorporado en los materiales sintetizados, observando un rendimiento de incorporación del 92.5 % para el caso de la titania con el compuesto de rutenio incorporado a la vez que se produce la síntesis del material (*in-situ*) y del 60 % para la titania sintetizada vía *grafting*. El alto rendimiento de incorporación en el material sintetizado vía *in-situ* pone de manifiesto la efectividad del método de síntesis de estas nuevas titanias (Tabla 5).

Tabla 5. Parámetros texturales y estructurales de las diferentes titanias sintetizadas con un complejo de rutenio incorporado en su estructura durante la síntesis de la misma (TiO<sub>2</sub>\_IS) e incorporado mediante *grafting* tras la síntesis (TiO<sub>2</sub>\_G), en comparación con la titania sin funcionalizar (TiO<sub>2</sub>).

Muestra	Estructura cristalina	$d_p^a$ (nm)	$V_p^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{BET}^c$ (m <sup>2</sup> /g)	Metal <sup>d</sup> (%máscico)	$D^{XRD, e}$ (nm)	$D^{TEM, f}$ (nm)	$d_{(hkl)}^{XRD, g}$ (nm)	$d_{(hkl)}^{TEM, h}$ (nm)
TiO <sub>2</sub>	Anatasa	6 (3-11)	0.31	215	--	6	7.6	0.33	0.38
TiO <sub>2</sub> _IS	Anatasa	6 (3-11)	0.31	200	0.49 (0.53)	5.6	7.6	0.33	0.38
TiO <sub>2</sub> -G	Anatasa	6 (3-11)	0.35	240	0.32 (0.53)	5.8	7.7	0.33	0.38

<sup>a</sup> Diámetro de poro medio estimado a partir de las isotermas de nitrógeno usando el método BJH.

<sup>b</sup> Volumen de mesoporo a partir de las isotermas medido a una presión relativa de 0.95.

<sup>c</sup> Área BET estimada a partir del método multipunto BET, usando los datos de adsorción en el rango de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) 0.05-0.30.

<sup>d</sup> Calculado a partir de análisis ICP-OES. Los valores entre paréntesis representan los valores teóricos.

<sup>e</sup> Tamaño del dominio de partícula calculado a partir de difracción de rayos-X, usando la ecuación de Scherrer.

<sup>f</sup> Tamaño de partícula calculada por TEM.

<sup>g</sup> Distancia entre los planos cristalinos de la titania, calculada usando la ecuación de Bragg.

<sup>h</sup> Distancia entre los planos cristalinos de la titania, calculada por TEM.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (Figura 15) corroboran, como en los casos anteriores, que los materiales con el complejo metálico incorporado presentan la misma morfología que las titanias mesoporosas empleadas como blancos. La actividad fotocatalítica de estos materiales se evalúa a partir de la reacción de degradación de la rodamina 6G mediante espectroscopia de ultravioleta visible, con un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1 (Figuras 16 y 17). Al igual que ocurría con las titanias con compuestos orgánicos, al incorporar complejos metálicos, en particular el N3, se observan mejoras significativas en las propiedades fotocatalíticas de estos materiales. El material sintetizado vía *in-situ* presenta una actividad fotocatalítica tres veces superior a la de la titania empleada como blanco y dos veces superior a la titania sintetizada mediante *grafting* (Tabla 6), siendo ambas de ellas superiores a la titania empleada como blanco.

Tabla 6. Valores de la constante de actividad fotocatalítica, coeficientes de regresión y conversiones para distintos tiempos de las diferentes titanias sintetizadas con un complejo de rutenio incorporado en su estructura durante la síntesis de la misma (TiO<sub>2</sub>\_IS) e incorporado mediante *grafting* tras la síntesis (TiO<sub>2</sub>\_G), en comparación con la titania sin funcionalizar (TiO<sub>2</sub>).

5

Muestra	K*10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>b</sup>	% Conversión <sup>c</sup>			K'/K' <sub>TiO<sub>2</sub></sub> <sup>d</sup>
			(1h)	(2h)	(3h)	
TiO <sub>2</sub>	7.2±1.9 (8.4)	0.9907	35.9	61.2	76.5	---
TiO <sub>2</sub> _IS	20.8±2.6 (24.11)	0.9895	74.0	93.9	98.6	2.9
TiO <sub>2</sub> _G	11.3±1.9 (11.37)	0.9660	45.0	72.2	85.9	1.6

<sup>a</sup> Constante cinética (media y desviación estándar de mínimo 3 ensayos) de la reacción de 1<sup>er</sup> orden de degradación de una solución acuosa de rodamina 6G (5\*10<sup>-5</sup> M). Los valores entre paréntesis representan la constante utilizada para el cálculo de las conversiones y el

10

<sup>b</sup> coeficiente de regresión correspondiente a dicho ensayo.

15

<sup>c</sup> Grado de conversión (en %) alcanzado por las muestras tras 1, 2 y 3 horas de reacción.

<sup>d</sup> Relación entre la media de las constantes cinéticas obtenidas para cada muestra respecto de la titania sin funcionalizar (muestra TiO<sub>2</sub>).

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Titania funcionalizada que comprende una red inorgánica de óxido de titanio **caracterizada** por que la funcionalidad química está incorporada en la red inorgánica.
2. Titania funcionalizada según la reivindicación 1 **caracterizada** por que la funcionalidad química es un compuesto orgánico, un ligando o un compuesto de coordinación.
- 10 3. Titania funcionalizada según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el compuesto orgánico es seleccionado de entre ácido oxálico, 4,6-dihidroxipirimidina, hidroquinona, ácido tereftálico o p-fenilendiamina.
4. Titania funcionalizada según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el compuesto de coordinación es un compuesto de coordinación de rutenio.
- 15 5. Procedimiento para la síntesis de titanias funcionalizadas que comprende las siguientes etapas:
- 20 a) Mezclar un precursor de titania con un compuesto funcional en un disolvente o mezcla de disolventes,
- b) añadir agua a la mezcla obtenida en a) para obtener un gel,
- 25 c) secar el gel obtenido en el paso b) para obtener la titania funcionalizada.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque en la etapa a) se añade un surfactante.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, **caracterizado** porque el precursor de titania es un alcóxido de titanio.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el alcóxido de titanio es seleccionado de entre butóxido de titanio (IV) o isopropóxido de titanio (IV).
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, **caracterizado** por que el disolvente es etanol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-9, **caracterizado** por que el compuesto funcional es un compuesto orgánico, un ligando o un compuesto de coordinación.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado** por que el compuesto orgánico es seleccionado de entre ácido oxálico, 4,6-dihidroxipirimidina, hidroquinona, ácido tereftálico o p-fenilendiamina.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado** por que el compuesto de coordinación es un compuesto de coordinación de rutenio.
- 50 13. Titania funcionalizada o dopada obtenida por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

14. Uso de la titania según la reivindicación 13 en procesos de fotocátalisis.

15. Uso de la titania según la reivindicación 13 para la degradación de componentes orgánicos.

5

16. Uso de la titania según la reivindicación 13, para la fabricación de células fotovoltaicas.

FIG. 1

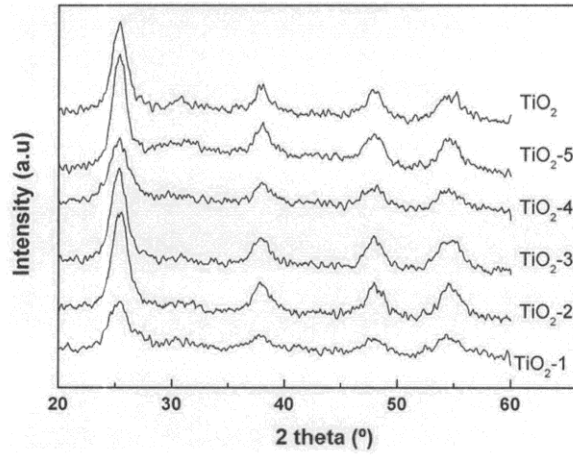


FIG. 2

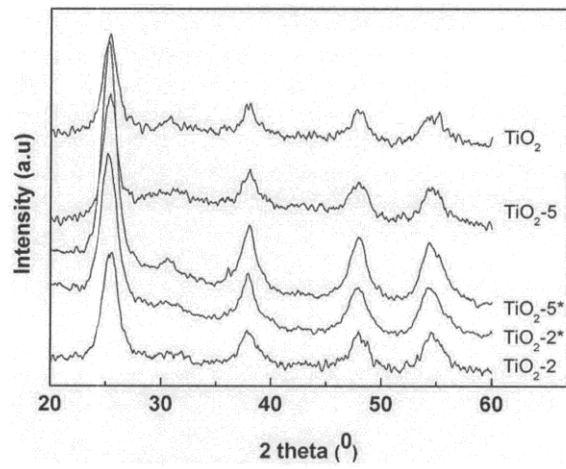


FIG. 3

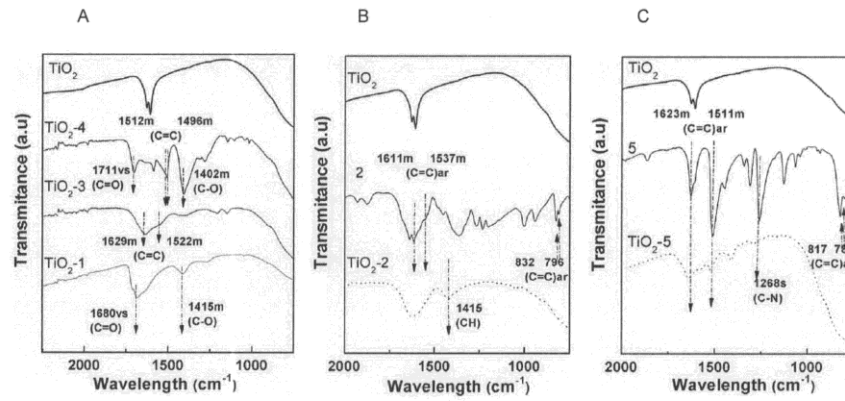


FIG. 4

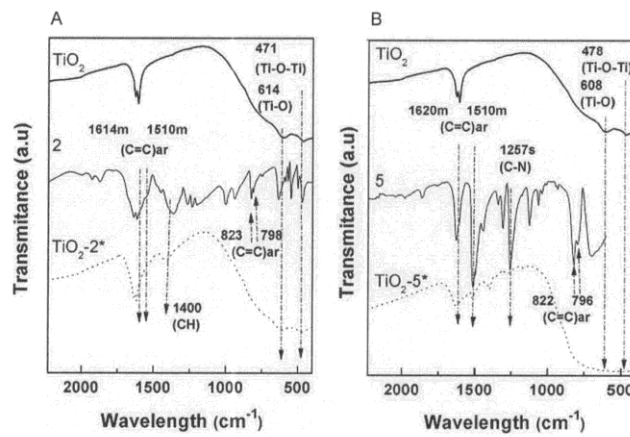


FIG. 5

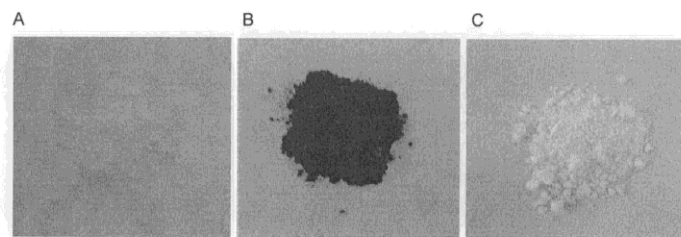




FIG. 6

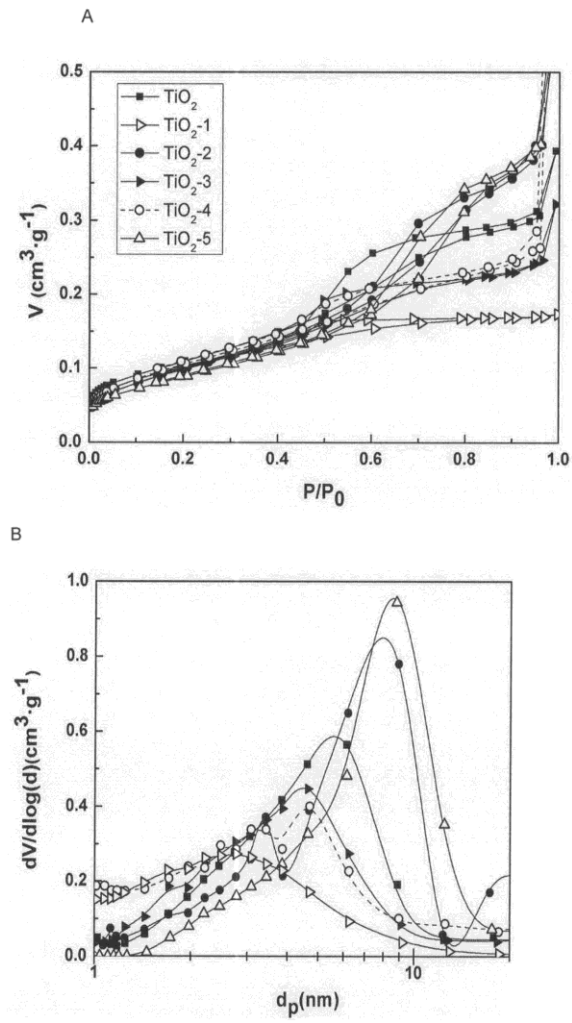
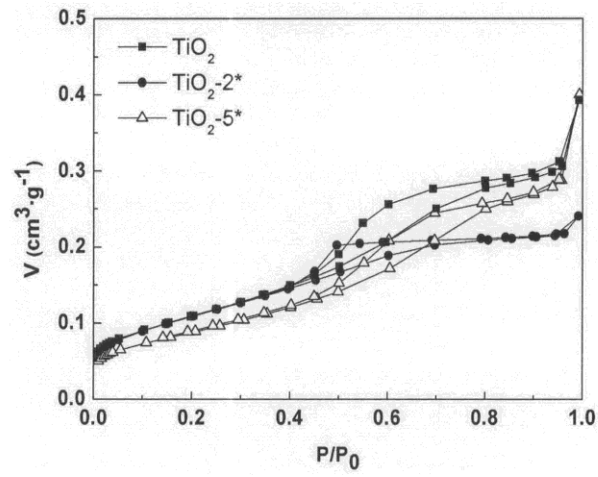
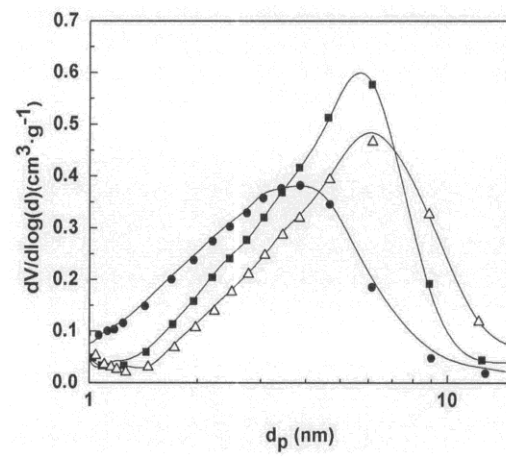


FIG. 7

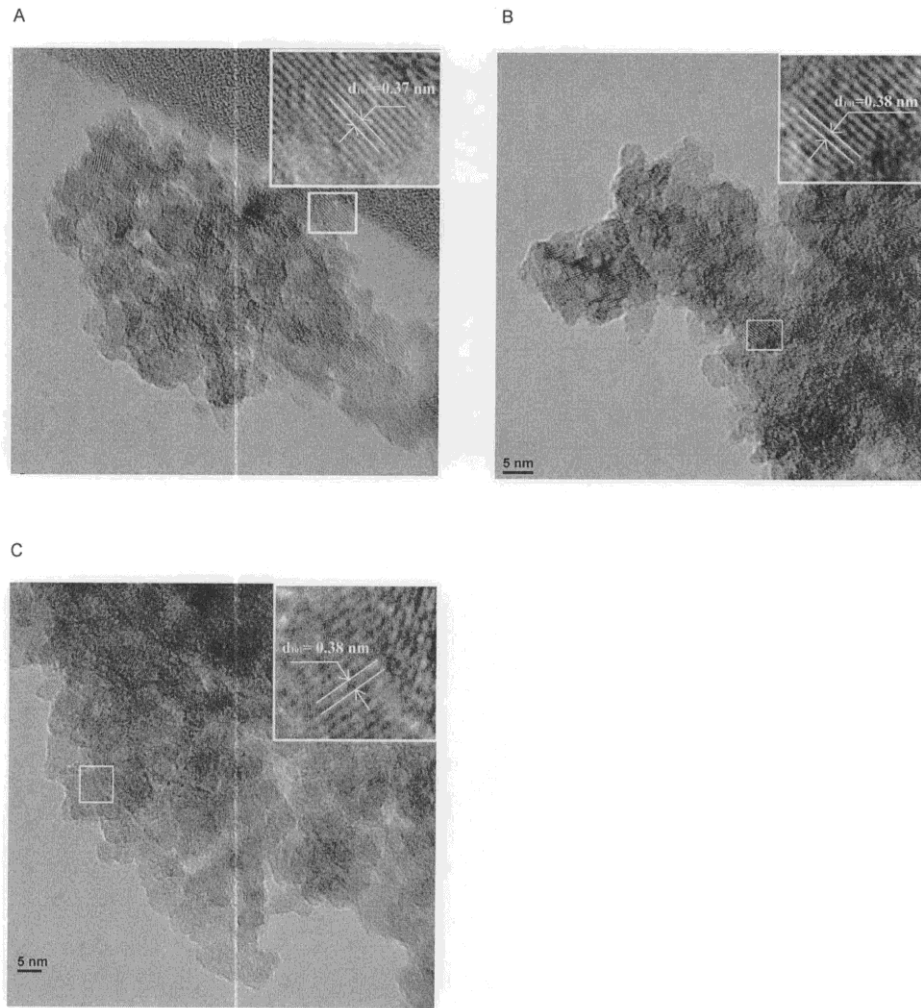
A



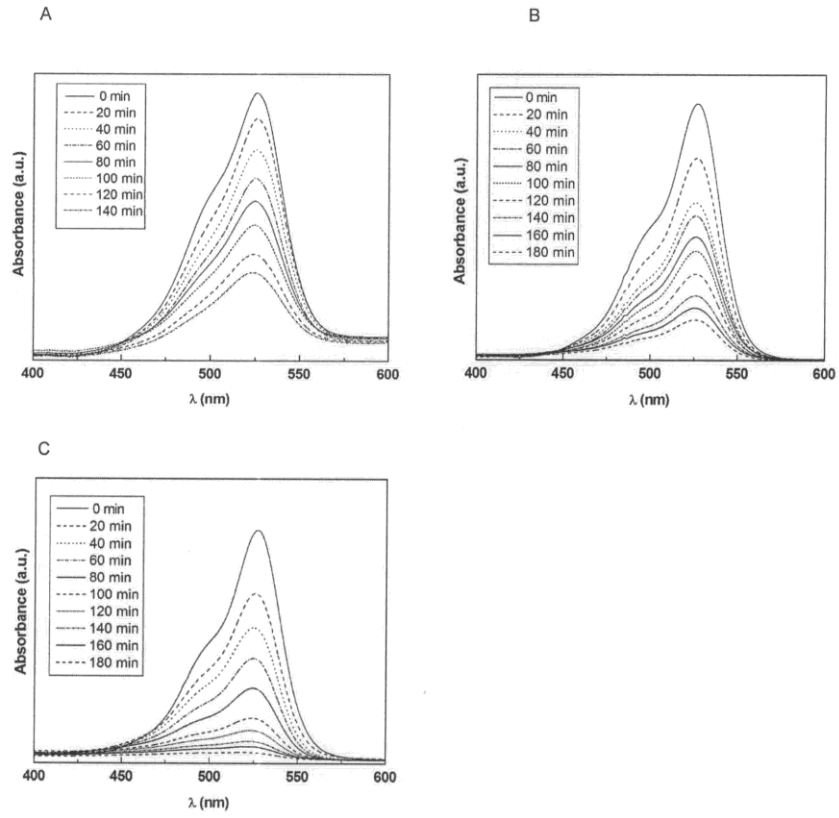
B



**FIG. 8**



**FIG.9**



**FIG.10**

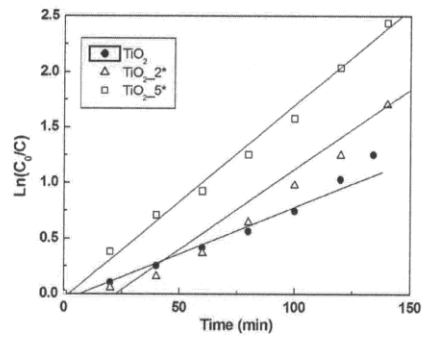


FIG.11

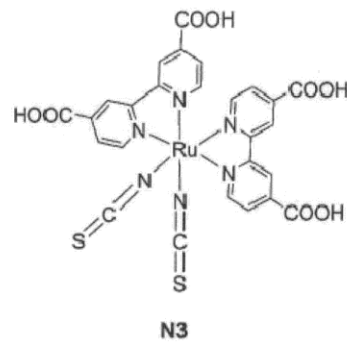


FIG.12

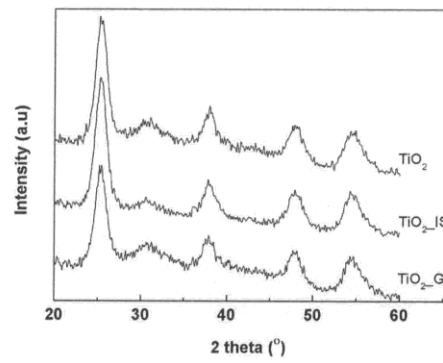


FIG.13

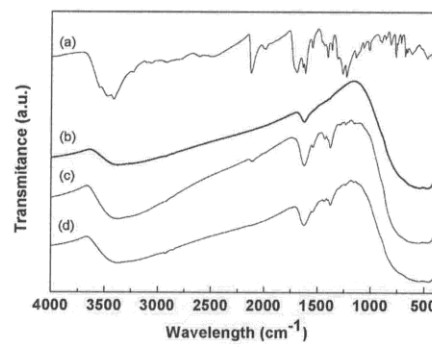
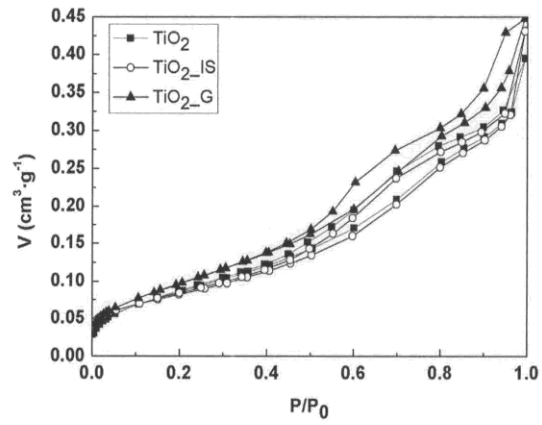
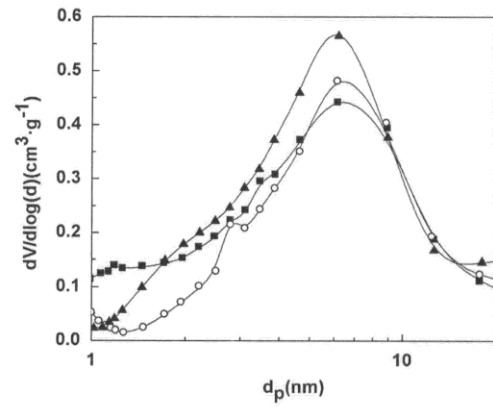


FIG. 14

A



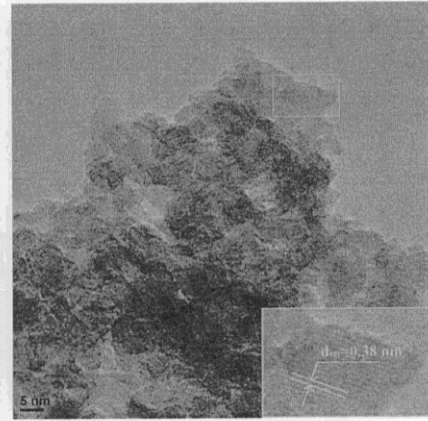
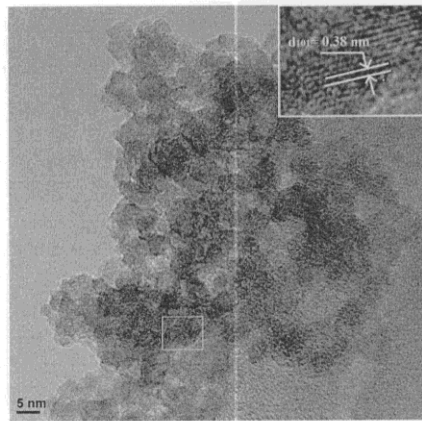
B



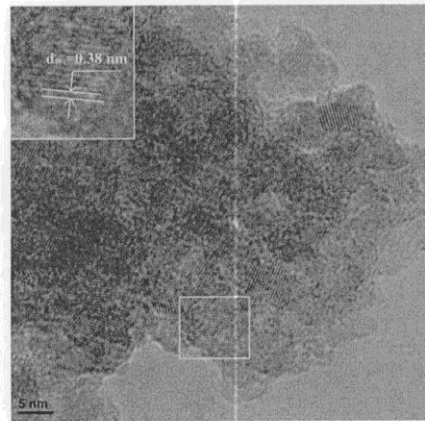
**FIG.15**

A

B



C



**FIG. 16**

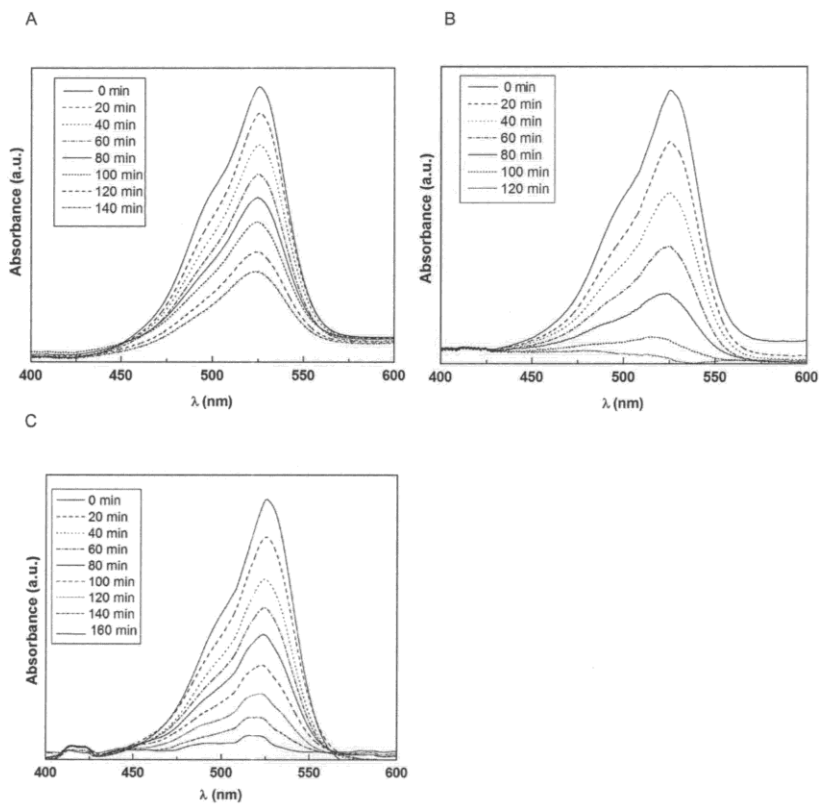
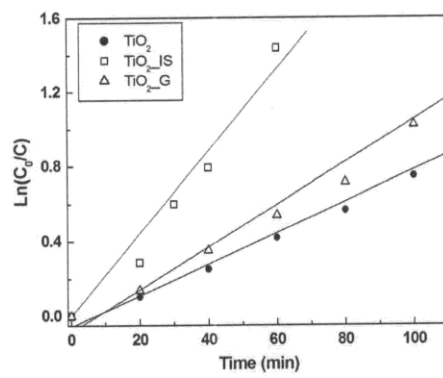




FIG. 17





- ②① N.º solicitud: 201300536  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.06.2013  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01G23/00** (2006.01)  
**B01J21/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	YU, Jimmy C., et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. Environmental science & technology, 2005, vol. 39, no 4, p. 1175-1179; Experimental Section.	1,2,5,7-10
X	DAG, Ömer, et al. Solventless Acid-Free Synthesis of Mesostructured Titania: Nanovessels for Metal Complexes and Metal Nanoclusters. Advanced Functional Materials, 2003, vol. 13, no 1, p. 30-36; apartados 2 y 4.	1,5-9, 13-16
X	LIU, Jianhua; YANG, Rong; LI, Songmei. Synthesis and Photocatalytic Activity of $TiO_2/V_2O_5$ Composite Catalyst Doped with Rare Earth Ions. Journal of Rare Earths, 2007, vol. 25, no 2, p. 173-178; apartado 1.1.	1,5,7-9,13-16
X	KIM, Soonhyun; LEE, Soo-Keun. Visible light-induced photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol and dichloroacetate in nitrided Pt-TiO <sub>2</sub> aqueous suspensions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, vol. 203, no 2, p. 145-150; apartado 2.1.	1,5,7-9

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  
25.03.2014

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201300536  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 05.06.2013  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C01G23/00** (2006.01)  
**B01J21/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup>	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X		US 5451252 A1 (ELFENTHAL EL AL.) 19/09/1995, columna 3, línea 30- columna 4, línea 50.	1,5

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  
25.03.2014

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
2/5

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

C01G, 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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.03.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,11,12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5-10,13-16	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,11,12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5-10,13-16	<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	YU, Jimmy C., et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. Environmental science & technology, 2005, vol. 39, no 4, p. 1175-1179; Experimental Section.	
D02	DAG, Ömer, et al. Solventless Acid-Free Synthesis of Mesoporous Titania: Nanovessels for Metal Complexes and Metal Nanoclusters. Advanced Functional Materials, 2003, vol. 13, no 1, p. 30-36; apartados 2 y 4.	
D03	LIU, Jianhua; YANG, Rong; LI, Songmei. Synthesis and Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ Composite Catalyst Doped with Rare Earth Ions. Journal of Rare Earths, 2007, vol. 25, no 2, p. 173-178; apartado 1.1.	
D04	KIM, Soonhyun; LEE, Soo-Keun. Visible light-induced photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol and dichloroacetate in nitrated Pt-TiO <sub>2</sub> aqueous suspensions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, vol. 203, no 2, p. 145-150; apartado 2.1.	
D05	US 5451252 A1 (ELFENTHAL EL AL.)	19.09.1995

**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 una titania funcionalizada que comprende una red inorgánica de óxido de titanio con la funcionalidad incorporada en la red inorgánica, el procedimiento de obtención de dicha titania funcionalizada y su uso en procesos de fotocatalisis.

En el documento D01 se estudia una desinfección catalítica sobre una titania nanocristalina funcionalizada con azufre. El procedimiento de obtención de dicha titania comprende la mezcla de isopropóxido de titanio con un copolímero tribloque y tiourea en etanol, una hidrólisis en medio ácido, una etapa de secado y otra de calcinación (Experimental Section).

En el documento D02 se realiza un estudio comparativo de la síntesis de titania nanoestructurada en presencia y en ausencia de disolvente para su funcionalización con nanoclusters y complejos metálicos. Para la síntesis de dicha titania se utiliza un procedimiento sol-gel en el que se parte de un oxohidroxo-alcóxido de titanio, se utiliza un surfactante no iónico en ausencia de disolvente y se emplea etanol como disolvente. Se destaca el uso de los compuestos resultantes como fotocatalizadores (apartados 2 y 4)

El documento D03 describe la síntesis y la acción fotocatalítica de un composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  dopado con tierras raras. Dicho composite se prepara por un procedimiento sol-gel. En el caso del titanio, se parte de tetrapropóxido de titanio que se mezcla con etanol, agua, ácido clorhídrico e iones de tierras raras en muy pequeña proporción. La mezcla resultante se seca y se calcina (apartado 1.1).

El documento D04 describe una titania funcionalizada con platino que se obtiene por un método sol-gel a partir de la mezcla de un alcóxido de titanio con etanol, ácido cloroplátnico, ácido nítrico y trietilamina (apartado 2.1).

El documento D05 divulga una titania que comprende una red inorgánica de titanio con una funcionalidad química (iones metálicos tales como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc.) que está incorporada en la red inorgánicas (columna 3, línea 30-columna 4, línea 50).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1, 2, 5-10 y 13-16 son conocidas de los documentos D01-D05.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 3, 4, 11 y 12 y los documentos D01-D05 radica en que ninguno de dichos documentos divulga una titania con una funcionalidad incorporada en la red inorgánica que se selecciona entre ácido oxálico, 4,6-dihidroxipirimidina, hidroquinona, ácido tereftálico, p-fenilendiamina o un compuesto de coordinación de rutenio. Además, dichas titanias 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 3, 4, 11 y 12 son nuevos e implican actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.