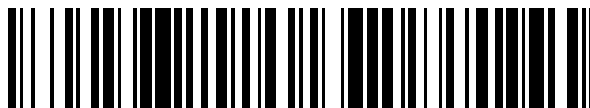


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 719**

21 Número de solicitud: 201200883

51 Int. Cl.:

C03C 10/16 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

07.09.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.03.2014

Fecha de la concesión:

03.03.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.03.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (100.0%)
OTRI. Edificio Central Universidad. C/ Delgado
Barreto, s/n
38201 La Laguna (Tenerife) ES**

72 Inventor/es:

**MÉNDEZ RAMOS, Jorge;
DEL CASTILLO VARGAS, Francisco Javier;
RUIZ MORALES, Juan Carlos;
YANES HERNÁNDEZ, Ángel Carlos y
ACOSTA MORA, Pablo**

54 Título: **Sistema para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor catalítico.**

57 Resumen:

Sistema para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor catalítico.

Se propone un sistema para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor catalítico, mediante una fotoconversión de la radiación solar incidente hacia longitudes de onda corta, utilizando materiales nano-vitrocerámicos transparentes compuestos por una matriz de óxido de silicio conteniendo nanocristales de fluoruro (PbF₂, NaYF₄, YF₃, KYF₄) dopados con iones de tierras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺).

De esta forma se consigue un sistema capaz de absorber y aprovechar un amplio rango de la energía procedente del sol en el rojo e infrarrojo y convertirla eficientemente, mediante procesos de "up-conversion", al rango azul y UV, optimizando la ruptura del agua en hidrógeno y oxígeno.

ES 2 446 719 B1

DESCRIPCIÓN

Sistema para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor catalítico.

5 **Sector de la técnica**

Área de la técnica: Energías renovables. Medio ambiente. Nanotecnología. Materiales luminiscentes.

10 Aplicación de la invención: Fotólisis del agua (“water photolysis”). Producción sostenible de hidrógeno. Almacenamiento de energía. Pilas de combustible (“fuel cells”). Conversión de energía infrarroja a UV-visible (“up-conversion”).

Introducción

15 El aumento en la demanda de energía y el agotamiento de los combustibles fósiles en las próximas décadas han motivado el desarrollo de las energías renovables. Desgraciadamente estas energías dependen de la variabilidad de la fuente (viento, sol, etc...) y por lo tanto, el desarrollo de sistemas eficientes de almacenamiento energético se muestra crucial para proporcionarnos energía estable y fiable. En este contexto, una
20 de las más prometedoras soluciones es el hidrógeno. La energía proveniente del sol puede almacenarse en forma de hidrógeno (tal y como hacen las plantas en la primera etapa de la fotosíntesis) y cuando se requiera puede proporcionarnos energía mediante las pilas de combustible. Las pilas de combustible se muestran como sistemas fiables para una eficiente producción de energía. Son sistemas resistentes, silenciosos,
25 produciendo electricidad, calor y agua cuando se usa el hidrógeno como combustible contribuyendo a eliminar las emisiones de gases de efecto invernadero.

En julio de 1972, Fujishima y Honda (A. Fujishima, K. Honda, Nature, 1972, 238, 37) demostraron en un pionero trabajo que se podía realizar la fotólisis (ruptura) del agua en hidrógeno y oxígeno si se empleaba luz con una energía adecuada en una celda
30 electroquímica. En particular, los fotones del rango UV-azul, con longitudes de onda menores de 415 nm, es decir con energías superiores a 3.0 eV, energía que corresponde al ancho de banda de un electrodo semiconductor de TiO₂, generaban un flujo de corriente anódica, lo que mostraba la liberación de hidrógeno del agua.

Por otro lado, el químico estadounidense Daniel G. Nocera del M.I.T. ha publicado recientemente en Science (M. W. Kanan and D. G. Nocera, Science, 2008, 321, 1072), un método muy prometedor para la generación de hidrógeno del agua bajo la acción solar con su propuesta de hoja artificial fotosintética (D. G. Nocera, Accounts of
5 Chemical Research., 2012, 45, 767) basada en una multiunión de silicio amorfo (R.E. Rocheleau, E.L. Miller and A. Misra, Energy & Fuels, 1998, 12, 3.) recubierta de unos catalizadores de bajo costo, para conseguir un futuro modelo de energía eficiente, limpia y personalizada imitando a la naturaleza.

Se sabe que la conversión espectral de la radiación solar, mediante procesos de “up-
10 conversion” ha sido ampliamente desarrollada, en particular, para incrementar la eficiencia de las células solares fotovoltaicas (B. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90, 2329 ; T. Trupke, A. Shalav, B.S. Richards, P.W. Würfel, M.A. Green, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2006, 90, 3327 ;V.D. Rodríguez, V.K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, V.V. Moshchalkov, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2010,
15 94, 1612)

Estos procesos conversores de fotones son imprescindibles para adaptar el espectro solar incidente al rango UV-azul necesario para la producción solar de H₂ mediante fotólisis utilizando el mejor semiconductor fotocatalítico hasta la fecha, con un gran ancho de banda, el TiO₂ (P. V. Kamat, J. Phys Chem. Lett. 2012, 3, 663). Combinado
20 con su sistema complementario, las pilas de combustible, constituyen una fuente de energía renovable ideal, una de las últimas esperanzas para una era post-combustibles fósiles basada en el agua y en el sol como motores principales.

La presente invención da cuenta de la obtención de emisiones muy intensas de “up-
25 conversion” en los rangos UV-azul, bajo excitación roja e infrarroja, en diferentes nanovitrocerámicos dopados con tierras raras, sintetizados por los autores. Estos procesos de conversión de fotones contribuirán a la adaptación del espectro solar con los diferentes anchos de banda de los distintos semiconductores empleados en las células fotoelectroquímicas, redundando finalmente en un aumento de la eficiencia en la generación solar de H₂. Esta nueva aproximación podría constituir un cambio de paradigma o punto
30 de vista. Se han realizado importantes esfuerzos durante los últimos 40 años para desplazar hacia el rojo la absorción del electrodo semiconductor, haciéndola coincidir con el máximo de intensidad del espectro solar. Éstos han consistido, a través de ingeniería de semiconductores, en el estrechamiento del ancho de banda dopando con

diferentes elementos químicos. Sin embargo, a pesar de la enorme cantidad de intentos, diseñando incluso nanoestructuras complejas o acoplando el TiO_2 con semiconductores de ancho de banda estrechos como el CdSe, la mejora de la eficiencia total no es significativa (J. Luo et al, J. Phys. Chem C, 2012, 116, 11956). Por lo tanto, la presente
5 invención propone lo que podría ser una interesante opción adicional: el desplazamiento hacia longitudes de onda corta de la radiación solar incidente mediante procesos de “up-conversion” altamente eficientes en nano-vitrocerámicos dopados con iones de tierras raras sintetizados por los autores (J. Méndez-Ramos et al, J. Appl. Phys, 2006, 99, 1135101; A.C. Yanes et al, J. Alloys and Compd, 2009, 480, 706 ; J. Méndez-Ramos et
10 al, J. Nanosci. and Nanotech. 2010, 10, 1273 ; A.C. Yanes et al, Adv. Funct. Materials, 2011, 21, 3136) , obteniendo finalmente emisiones UV y azules que superan la energía del ancho de banda de los principales semiconductores, incluso con el doble de energía, combinando también los efectos de generación múltiple de excitones (MEG) (R.D. Schaller and V.I. Klimov, Phys. Rev. Lett, 2004, 92, 186601.; O.E. Semonin et al,
15 Science, 2011, 334, 1530)

En la presente invención, los nanocristales dopados con iones de tierras raras actúan como recolectores de la luz solar en un amplísimo rango rojo e infrarrojo del espectro, como hacen los pigmentos-antena de los cloroplastos en las células vegetales. Los
20 “nano-plastos” propuestos aquí abren el camino hacia una conversión del sol hacia el azul.

Estado de la técnica

25 Tras el pionero trabajo de Fujishima y Honda en 1972 donde demostraron la fotólisis (ruptura) del agua en hidrógeno y oxígeno si se empleaba luz con una energía adecuada en una celda electroquímica, en particular, los fotones del rango UV-azul, con longitudes de onda menores de 415 nm, se han realizado importantes esfuerzos para desplazar hacia el rojo (hacia longitud de onda largas) la absorción del electrodo
30 semiconductor y haciéndolo coincidir con el máximo de intensidad del espectro solar, así como interesantes prototipos de hojas artificiales fotosintéticas (Daniel. G. Nocera del M.I.T.) tal y como se aparecen citados en el anterior apartado.

Entre los sistemas que emplean radiación para la ruptura del agua se han descrito procedimientos que utilizan células fotovoltaicas basadas en silicio para activar la fotólisis (Photochemical Device and Electrode, Patent no. 7,052,587, May 30, 2006, Gibson, et al. , Photocatalytic Film for the Cleavage of Water into Hydrogen and Oxygen, Patent no. 7,271,334, Sep 18, 2007, Gratzel, Photochemical Cell and Method of Manufacture, Patent Application no. 2007/0119706 A1, May 31, 2007, McNulty, et al.)

Por otro lado, el concepto de desplazamiento de la longitud de onda a través de procesos de foto-conversión del espectro solar ha sido usado recientemente para aumentar la acción fotocatalítica de un semiconductor de gap pequeño, en particular el WO_3 , por el grupo de F. N. Castellano (R. S. Khnayer et al., Chemm Commun, 2012, 48, 209). Sin embargo la presente invención supone varios pasos ventajosos respecto a estos recientes trabajos.

15

Descripción de la invención

La presente invención consiste en el desplazamiento hacia el azul (hacia longitud de onda corta) de la radiación solar incidente mediante procesos de “up-conversion” altamente eficientes en nano-vitrocerámicos transparentes dopados con tierras raras.

Los nanocristales dopados con tierras raras actúan como recolectores de la luz solar en un amplísimo rango rojo e infrarrojo del espectro, como hacen los pigmentos-antena de los cloroplastos en las células vegetales, para posteriormente emitir en el rango UV-azul. Estos “nano-plastos” propuestos aquí abren el camino hacia una conversión del sol hacia el azul que contribuirá a la adaptación del espectro solar con los diferentes anchos de banda de los semiconductores de gap ancho empleados en las células foto-electroquímicas, redundando finalmente en un aumento de la eficiencia en la generación solar de H_2 . Los semiconductores catalíticos usados en la presente invención se centran en aquellos de gap muy ancho, en concreto en el TiO_2 , ya que son los únicos que posibilitan los procesos de foto-catálisis del agua sin aplicación de corriente externa, pero que desafortunadamente sólo absorben la pequeña parte UV de la radiación solar incidente. La aproximación presentada en esta invención propone pues una potencial

mejora en el aumento de la eficiencia de estos semiconductores catalíticos de gap muy ancho con respecto a otros semiconductores de gap más pequeño que trabajan en la zona visible del espectro solar pero que necesitan voltaje externo aplicado como óxidos de rutenio (RuO_2) descritos por M. Gratzel en la patente US4389290, Jun 21, 1983, Gratzel and Neumann-Spallart).

Frente al estado del arte, la invención aporta varias ventajas: en primer lugar, proponemos como principal semiconductor fotocatalítico el TiO_2 , que como se ha comentado previamente, al poseer un gap muy ancho permite la ruptura del agua (water-splitting) sin necesidad de aplicar un voltaje externo. En segundo lugar el rango de recolección de longitud de onda con energía por debajo del gap para una fotoconversión hacia el azul es sustancialmente mayor que el presentado por F.N. Castellano (R. S. Khnayzer et al., Chemm Commun, 2012, 48, 209), ya que la presente invención y debido al “efecto antena” de los iones de tierras raras utilizados, abarca amplias porciones del espectro solar que van desde el rojo hasta el infrarrojo cercano (desde 600 hasta 1700 nm), ver Figura 1, sensiblemente mayor que el rango de foto-activación de R. S. Khnayzer et al., Chemm Commun, 2012, 48, 209. Además la presente invención utiliza nano-vitrococerámicos transparentes dopados con iones de tierras raras, con una capacidad altamente eficiente en la foto-conversión de energía infrarroja hacia el UV, evitando la utilización de compuestos orgánicos relativamente foto-inestables como los utilizados por F.N. Castellano. La transparencia de los nano-vitrococerámicos usados en la presente invención supone también una mejora funcional al diseño de la célula foto-electroquímica ya que permitirían una configuración a modo de envoltura alrededor del semiconductor fotocatalítico para un óptimo aprovechamiento de la radiación solar incidente y su posterior fotoconversión, tal y como puede observarse en el diseño esquemático de la Figura 3.

Finalmente es muy importante destacar que el dopaje con iones de tierras raras pesadas (esto es, Yb, Ho, Er, Tm) usados en la presente invención supone una ventaja adicional destacable. Actualmente la producción mundial de tierras raras, vital para todas las aplicaciones tecnológicas actuales y futuras, sufre de un problema de equilibrio entre la demanda y producción de diferentes elementos de tierras raras. En concreto entre los elementos más solicitados por la actual industria que son aquellos conocidos como tierras raras ligeras (Ce, La) y las tierras raras pesadas que se están acumulando en stock al ser producidos en la misma cadena de obtención de estos elementos. Este

desequilibrio podría mejorarse sustancialmente con nuevas aplicaciones tecnológicas industriales para las tierras raras pesadas, como las que proponemos en la presente invención, y así los costes de producción estarían compartidos entre todos los elementos obtenidos el proceso.

5

Se propone un sistema para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor, mediante una fotoconversión de la radiación solar incidente hacia longitudes de onda corta, utilizando materiales vitrocerámicos transparentes compuestos por una matriz de óxido de silicio conteniendo nanocristales de fluoruro (PbF₂, NaYF₄, YF₃, KYF₄) dopados con iones de tierras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺), Figura 2, utilizando semiconductores tales como TiO₂, CdSe y Fe₂O₃.

10

En cuanto a la síntesis de los materiales nano-vitrocerámicos usados en la presente invención cabe reseñar que son obtenidos a partir de vidrios precursores de oxifluoruros preparados por las técnicas de sol-gel y de fundido. Posteriormente y tras un tratamiento térmico adecuado, cristales de fluoruro de tamaño nanométrico de distintas fases cristalinas citadas anteriormente precipitan en su interior, sin pérdida de transparencia del material, permaneciendo dispersos en la matriz de SiO₂ y quedando los iones luminiscentes de tierras raras incorporados en estos nanocristales.

15

Descripción de las figuras

En la Figura 1 se muestra el espectro de irradiancia solar estándar AM 1.5G (1) junto con las principales bandas de absorción de los iones dopantes de los nano-vitrocerámicos (tierras raras) usados en la presente invención (Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺) que funcionarían como antenas recolectoras de la energía roja e infrarroja del sol (2). Posteriormente tras procesos de “up-conversion” representados artísticamente por la flecha de conversión al sol azul, darán lugar a emisiones que superan los gap de los principales semiconductores catalíticos usados en las fotólisis del agua, cuya posición también se indican en la figura mediante líneas de puntos verticales.

20

En la Figura 2 se presentan los espectros de “up-conversion” en la región azul y UV (bajo excitación roja e infrarroja indicadas a la derecha en nm) de los diferentes nano-

vitrocerámicos dopados con iones de tierras raras de la presente invención. Estas emisiones altamente energéticas superan la energía del gap del TiO_2 e incluso dos veces la energía del gap del CdSe y del Fe_2O_3 tal y como se indican en la figura mediante líneas de puntos verticales, combinando también los efectos de generación múltiple de excitones (MEG). El eje vertical de esta figura indica la intensidad de la emisión por up-conversion (I) y los ejes horizontal inferior y superior representan la longitud de onda en nm y la energía del gap de los semiconductores en eV, respectivamente.

La Figura 3 es una representación esquemática de una célula foto-electroquímica implementando el sistema de la presente invención, mediante el recubrimiento con una envoltura transparente de nuestros nano-vitrocerámicos, para el aumento de la acción fotocatalítica en la producción de H_2 a través de fotólisis del agua. La ampliación simbolizada por la lupa que representaría una imagen de microscopía electrónica de transmisión indica la presencia de los nano-plastos (3), nanocristales dopados con iones de tierras raras, que actúan como antenas recolectoras de las porciones no utilizadas de la luz solar roja e infrarroja convirtiéndolas en emisiones UV y azul para incrementar la fotólisis del agua en hidrógeno y oxígeno.

Modos de realización de la invención

20

Realización 1

Utilizando un material vitrocerámico transparente caracterizado por una matriz vítrea de óxido de silicio que contiene nanocristales de fluoruro, PbF_2 dopados con Nd^{3+} , se consigue generar procesos de up-conversion, que den lugar a emisiones UV y azules que superan la energía del ancho de banda de los principales semiconductores, incluso con el doble de energía, combinando también los efectos de generación múltiple de excitones (MEG) como se observa en el trazo de Figura 2.

30

Realización 2

Utilizando un material vitrocerámico transparente caracterizado por una matriz vítrea de óxido de silicio que contiene nanocristales de fluoruro, KYF_4 , co-dopados con Tm^{3+} , y Yb^{3+} se consigue generar procesos de up-conversion como los mostrados también en la Figura 2 para esta combinación.

5

Cualquiera de los materiales anteriores se utilizaría como recubrimiento del semiconductor catalítico a modo de envoltura transparente, Figura 3, para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica.

10

REIVINDICACIONES

1. Material vitrocerámico transparente caracterizado por una matriz vítrea de óxido de silicio que contiene nanocristales de fluoruro, tales como, PbF_2 , NaYF_4 , YF_3 , KYF_4 , dopados con combinaciones de iones de tierras raras tales como, Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , para absorber un amplio rango de la energía procedente del sol en el rojo e infrarrojo y convertirla eficientemente al rango azul y UV.

2. Procedimiento para el aumento de la eficiencia en la producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica, ampliando el rango de respuesta espectral del semiconductor mediante una fotoconversión de la radiación solar incidente hacia longitudes de onda corta, caracterizado por envolver el semiconductor catalítico con un material transparente según la reivindicación 1.

15

Figura 1

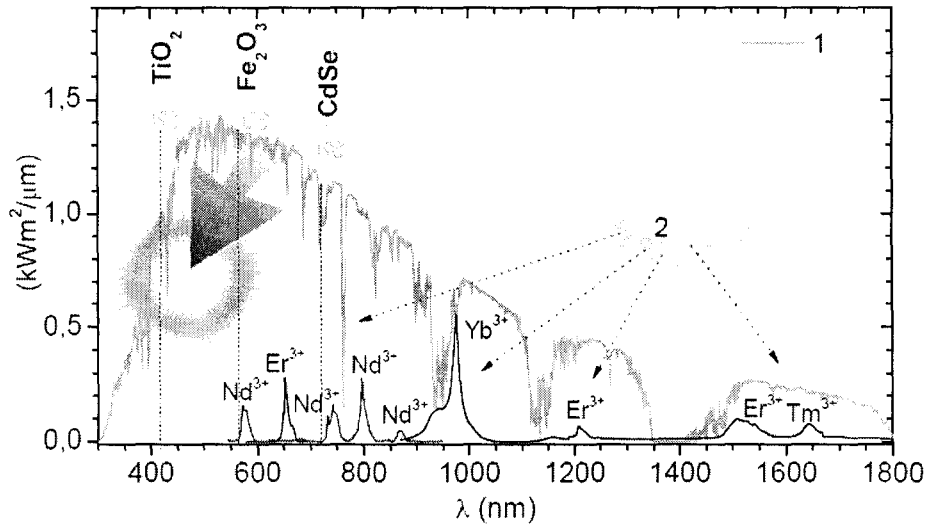


Figura 2

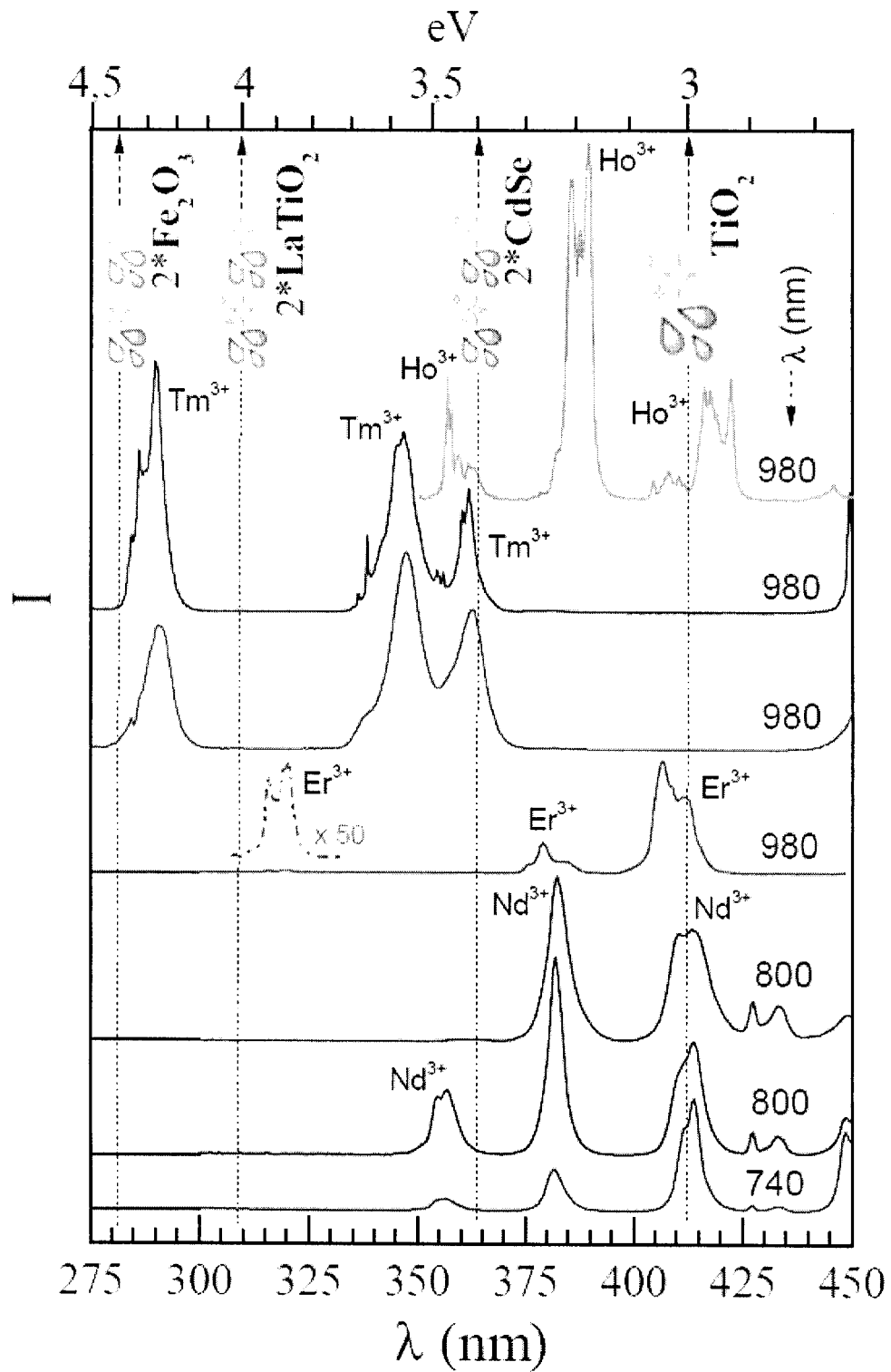
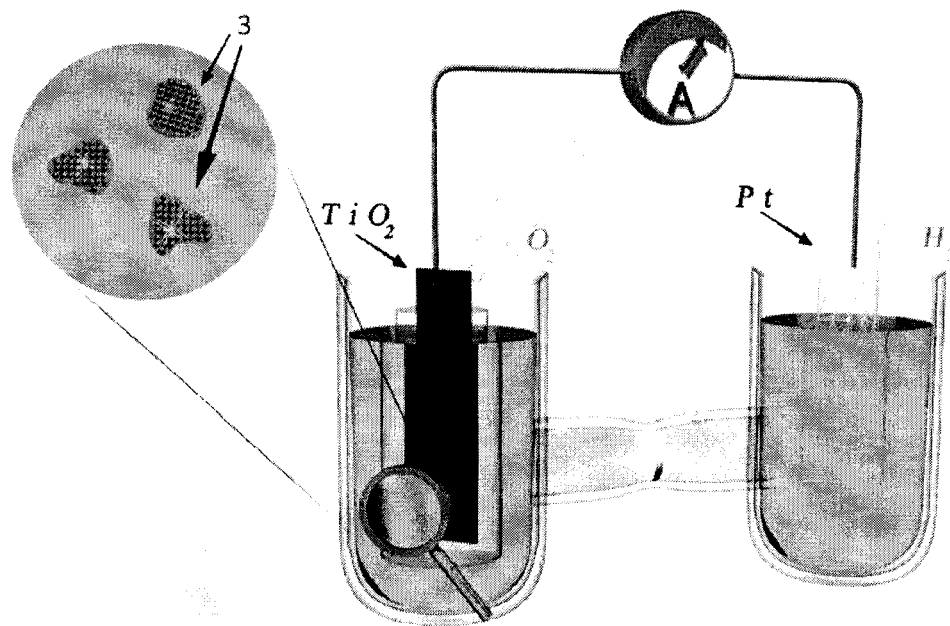


Figura 3





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200883

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.09.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MENDEZ-RAMOS J et al. Rare-earth doped YF ₃ nanocrystals embedded in sol-gel silica glass matrix for white light generation. Journal of Luminescence, 2010, Vol.130, N°12, páginas: 2508 - 2511. Resumen, Introducción, Punto 3.2, Conclusiones.	1
X	SANTANA-ALONSO A et al. White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ triply-doped YF ₃ nanocrystals. Materials Chemistry and Physics, 2010, Vol. 124, N°1, páginas: 699 - 703. Resumen, Introducción, Punto 3.2, Conclusiones	1
X	CHEN et al. Strong cooperative upconversion luminescence of ytterbium doped oxyfluoride nanophase vitroceramics. Solid state communications, Vol.136, N° 6, páginas: 313 - 317. Páginas 313 y 314.	1
X	WANG Y et al. New transparent vitroceramics codoped with Er ³⁺ and Yb ³⁺ for efficient frequency upconversion. Applied Physics Letters. Diciembre 1993, Vol. 63, N° 24, páginas 3268 - 3270. Páginas 3268 y 3270.	1

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
24.07.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/6



- ②¹ N.º solicitud: 201200883
②² Fecha de presentación de la solicitud: 07.09.2012
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	QUIN W et al. Near-infrared photocatalysis based on YF ₃ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ /TiO ₂ core/shell nanoparticles. Chemical Communications, 2010, Vol. 46, páginas: 2304-2306. Todo el documento.	1-2
A	LI C et al. NaYF ₄ :Yb,Tm/CdS composite as a novel near-infrared-driven photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Vol. 100, N.º: 3-4, páginas: 433 - 439. Resumen, 1. Introducción, 2.4 Preparación de compuesto NaYF ₄ :Yb,Tm/CdS.	1-2

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 n.º:

Fecha de realización del informe
24.07.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/6

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C03C10/16 (2006.01)

C25B1/04 (2006.01)

C25B11/04 (2006.01)

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

C03C, C25B

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, COMPENDEX, INSPEC.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.07.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	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.

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	MENDEZ-RAMOS J et al. Rare-earth doped YF ₃ nanocrystals embedded in sol-gel silica glass matrix for white light generation.	01.12.2010
D02	SANTANA-ALONSO A et al. White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ triply-doped YF ₃ nanocrystals.	01.11.2010
D03	CHEN et al. Strong cooperative upconversion luminescence of ytterbium doped oxyfluoride nanophase vitroceramics.	01.11.2005
D04	WANG Y et al. New transparent vitroceramics codoped with Er ³⁺ and Yb ³⁺ for efficient frequency upconversion.	13.12.1993
D05	QUIN W et al. Near-infrared photocatalysis based on YF ₃ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ /TiO ₂ core/shell nanoparticles.	23.01.2010
D06	LI C et al. NaYF ₄ :Yb,Tm/CdS composite as a novel near-infrared-driven photocatalyst.	20.10.2010

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

El objeto de la invención es un material vitrocerámico transparente formado por una matriz vítrea de óxido de silicio que contiene nanocristales de fluoruro (PbF₂, NaYF₄, YF₃, KYF₄) dopados con iones de tierras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺), que absorbe energía del sol en el rango de rojo e infrarrojo y la convierte al rango azul y UV. Asimismo, es objeto de la invención un procedimiento de producción de hidrógeno mediante fotólisis de agua en una célula foto-electroquímica donde el electrodo está formado por un semiconductor catalítico envuelto por el material vitrocerámico transparente anterior.

Los documentos D01 y D02 divulgan un material obtenido a partir de técnicas sol-gel formado por una matriz de sílice con nanocristales embebidos de fluoruro de itrio (YF₃) dopados con iterbio (Yb³⁺), holmio (Ho³⁺) y tulio (Tm³⁺), que es capaz de absorber radiación en el rango del infrarrojo y emitir en el espectro visible. (Ver D01: Resumen, Introducción, Punto 3.2, Conclusiones; D02: Resumen, Introducción, Punto 3.2, Conclusiones).

El documento D03 divulga un material vitrocerámico formado por una matriz de óxido de silicio con nanocristales de fluoruro (i.e. PbF₂) dopados con iterbio (Yb³⁺), que absorbe radiación infrarroja ($\lambda = 975$ nm) y emite en el espectro visible ($\lambda = 470$ -490 nm) (Ver páginas 313 y 314).

El documento D04 divulga un material vitrocerámico transparente formado por una matriz de SiO₂ y Al₂O₃ con microcristales de fluoruro de plomo (PbF₂) codopados con iterbio (Yb³⁺) y erbio (Er³⁺) utilizado en procesos de conversión de radiación electromagnética de menor a mayor energía (Ver páginas 3268 y 3270).

Por lo tanto, las características técnicas de la reivindicación 1 ya son conocidas de los documentos D01-D04 y en consecuencia la reivindicación 1 no es nueva a la vista del estado de la técnica conocido (Art. 6.1 LP).

La reivindicación 2 se refiere a un procedimiento de producción de hidrógeno a través de la fotólisis del agua en una célula foto-electroquímica, donde se amplía la respuesta espectral del semiconductor catalítico envolviéndolo en el material vitrocerámico transparente anterior.

El documento D05 divulga la utilización de nanocristales de fluoruro de itrio (YF₃) dopados con iterbio (Yb³⁺) y tulio (Tm³⁺) sobre un electrodo de óxido de titanio (TiO₂) en procesos de obtención de hidrógeno a partir de la fotólisis de agua con el objeto de ampliar el rango de respuesta del electrodo a la radiación solar (Ver páginas 2304-2306).

El documento D06 divulga la preparación de un material fotocatalizador (NaYF₄:Yb,Tm/CdS) de aplicación en la fotólisis de agua, a partir de un semiconductor como el sulfuro de cadmio (CdS) y un material capaz de absorber luz en el infrarrojo cercano y emitir en el ultravioleta (NaYF₄ dopado con iterbio y tulio) (Ver Resumen, 1. Introducción, 2.4 Preparación de compuesto NaYF₄:Yb,Tm/CdS).

El objeto de la invención recogido en la reivindicación 2 difiere de los documentos citados en que ninguno de los documentos muestra un procedimiento de producción de hidrógeno a través de la fotólisis de agua donde el material utilizado para ampliar la respuesta espectral del semiconductor catalítico sea un material vitrocerámico transparente formado por una matriz vítrea de óxido de silicio con nanocristales embebidos de fluoruro (PbF₂, NaYF₄, YF₃, KYF₄) dopados con iones de tierras raras (Nd³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺). Además, no se considera obvio que un experto en la materia obtenga la invención a partir de los documentos mencionados anteriormente, por lo que la reivindicación 2 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art 6.1 y 8.1 LP).