

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 737**

21 Número de solicitud: 201400759

51 Int. Cl.:

**G01N 21/65** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

**C01G 23/08** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**26.09.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**29.12.2014**

Fecha de la concesión:

**10.06.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**17.06.2015**

73 Titular/es:

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

**Sección de Contratos y Patentes C/ Donoso  
Cortés, 65 - 1ª planta  
28015 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

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

54 Título: **Dióxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases anatasa y rutilo en proporción y/o distribución espacial controlada mediante irradiación láser**

57 Resumen:

Dióxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases anatasa y rutilo en proporción y/o distribución espacial controlada mediante irradiación láser.

El dióxido de titanio es un material con un amplio campo de aplicaciones para cuya adecuación se requiere un determinado polimorfismo que hace necesario encontrar métodos de control de la transición de fase anatasa-rutilo que permitan regular la mezcla de ambas fases. Se propone la obtención de óxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controlada cuantitativa y/o espacialmente con resolución micrométrica mediante estampado láser. Este control de fases permite diseñar dispositivos multifuncionales y polivalentes basados en óxido de titanio nanocristalino y las distintas propiedades de sus fases anatasa y rutilo.

ES 2 525 737 B2

## DESCRIPCIÓN

Dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo en proporción y/o distribución espacial controlada mediante irradiación láser

### 5 Sector de la Técnica

La invención se encuadra en el sector de dispositivos semiconductores y recubrimientos funcionales. De forma más concreta, se refiere a la fabricación de dióxido de titanio con proporción y/o distribución espacial a escala micrométrica de fases anatasa/rutilo a demanda para su aplicación en dispositivos funcionales de diversa índole tales como la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica del agua o células solares.

### Estado de la técnica

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es en la actualidad uno de los materiales investigados con mayor profusión debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas e industriales, abarcando sectores como fotocatalisis, sensores de gases, células solares, almacenamiento de energía, pigmentos o medicina, entre otros (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, 338-344 (2001); Fabbri, F. et al., *Thermal Processing and Characterizations of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured  $\text{TiO}_2$* , J. Phys. Chem. C, 117, 3729-3738 (2013)). De hecho, en la actualidad, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales de referencia en las aplicaciones basadas en fotocatalisis y está siendo empleado en la resolución de problemas medioambientales como la depuración de agua o la reducción de gases contaminantes. Por lo tanto, existe un creciente interés en ampliar su funcionalidad, impulsar el desarrollo de nuevas tecnologías y progresar en la investigación y optimización de sus propiedades. La mayoría de estas aplicaciones requiere un control exhaustivo de las dimensiones, estructura de defectos, dopado o polimorfismo de  $\text{TiO}_2$ . Así, por ejemplo, la relación superficie-volumen aumenta considerablemente al fabricarse en forma de nanopartículas, lo que mejora su aplicabilidad en sistemas como sensores de gases o catalizadores, cuya respuesta puede optimizarse mediante un dopado adecuado. En particular, la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  mejora en muestras dopadas con Fe permitiendo, además, su uso en dispositivos magnéticos, mientras que dopado con Al favorece las aplicaciones en dispositivos de choque térmico.

El TiO<sub>2</sub> puede cristalizar en tres estructuras: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Las fases metaestables anatasa y brookita se transforman irreversiblemente a rutilo (la fase más estable) al elevar la temperatura. Actualmente, las fases rutilo y anatasa son las más estudiadas y empleadas en diversas aplicaciones industriales en función de sus distintas propiedades físico-químicas, puesto que estas fases presentan distintos valores de intervalo prohibido de energía, constante dieléctrica, índice de refracción, energía superficial o propiedades mecánicas (Hanaor, D. A. H et al., *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. 46, 855-874 (2011)). En consecuencia, la fase rutilo se emplea comúnmente en aplicaciones optoelectrónicas, mientras que la fase anatasa se usa frecuentemente como catalizador. Asimismo, recientemente se ha comprobado que en algunos casos la mezcla controlada de fases anatasa/rutilo permite optimizar la aplicabilidad de este material en sistemas basados en fotocatalisis (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)) en comparación con la respuesta de las fases puras. Además, algunas de las aplicaciones de la fase anatasa se ven limitadas al poder transitar ésta a rutilo al elevar la temperatura, por lo que es imprescindible conocer los procesos que controlan la transición. En general, la transición anatasa-rutilo es un proceso no reversible que ocurre entre 600 y 700°C, siendo esta temperatura algo menor en el caso de que la anatasa se presente en forma de nanopartículas. Recientemente, se ha vuelto a retomar el estudio de esta transición poniéndose de relevancia que, además de la necesidad de aportar una cierta energía térmica, 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 de la transición. En la actualidad, aún no se han comprendido en detalle los procesos químicos y físicos involucrados en la transición, o los mecanismos que la inhiben o la promueven, si bien se ha comprobado que el dopado puede modificar la transición anatasa-rutilo (a modo de ejemplo, el dopado con Fe la favorece mientras que el dopado con Al la inhibe). Por ello, se hace especialmente importante encontrar métodos de control de la transición anatasa-rutilo que permitan regular la mezcla de fases de modo que puedan ser explotadas en el diseño de dispositivos funcionales de diversa índole tales como la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica del agua o células solares de elevada eficiencia basadas en colorantes, ampliando así la funcionalización de este material.

Se han propuesto técnicas que generan la transición de anatasa-rutilo de un modo general y, por tanto, sin control local. Algunas se refieren a un control mediante la temperatura de recocido (JP2005137988, CN101698503), reacción en fase sólida (JP2005089213) o selección de la fase

mediante anodización (JPS63297592). En la mayoría de las ocasiones la transición conseguida no es homogénea pudiendo aparecer regiones a la largo de la mezcla con fases sin control alguno.

5 En la presente invención se propone un procedimiento para controlar la transición anatasa-rutilo empleando irradiación láser produciendo estampados con control de fase cuantitativo y espacial simultáneamente. La monitorización de las fases se realiza mediante la técnica Raman.

10 Hasta ahora, algunos autores han investigado la transición anatasa-rutilo mediante irradiación láser analizando la influencia del tamaño de partícula, la presencia de diferentes atmósferas, la reactividad de la superficie o el dopado (Ricci, P.C. et al., *Anatase to rutile phase transition in TiO<sub>2</sub> nanoparticles irradiated by visible light*, Journal of Physical Chemistry C 117, 7850-7857 (2013); Zhang, J. et al., *UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the Surface and in the bulk*, Journal of Physical Chemistry B 110, 927-935 (2006)). Sin embargo,  
15 no se ha conseguido establecer un control en la generación local de fase rutilo o fases mixtas.

Por otra parte, en el documento EP0767222 se describe un método de control que incorpora la monitorización de la distribución cuantitativa de las fases mediante la técnica Raman. Sin embargo, el método de la presente invención incorpora la monitorización de la distribución  
20 espacial de las fases ampliando así su funcionalización.

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

Las nanopartículas de dióxido de titanio se sintetizan empleando una variante del método de Pechini que permite un gran control del tamaño y el dopado de las nanopartículas  
25 (P201400722). Los precursores empleados en el proceso de síntesis son Ti(OBu)<sub>4</sub>, ácido cítrico, etilenglicol y M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O en el caso de nanopartículas dopadas con un metal M (por ejemplo, Al o Fe). En primer lugar, se prepara una disolución de ácido cítrico con agua desionizada (en proporción 1:3). En segundo lugar, se añaden a la solución acuosa las cantidades estequiométricas de Ti(OBu)<sub>4</sub> y del precursor del dopante seleccionado, mientras  
30 que la mezcla se mantiene bajo agitación continua a una temperatura inferior a 100°C (sin ebullición). Posteriormente se añade la cantidad de etilenglicol al ácido cítrico en relación 2:3 formándose un gel según se evapora el agua a una temperatura superior a 100°C lo que genera una resina que después se calcina para obtener un polvo fino de nanopartículas de dióxido de titanio. Con el objeto de eliminar residuos orgánicos, el polvo obtenido se somete a un  
35 tratamiento térmico a 350°C durante 30 horas. Finalmente, las muestras dopadas con hierro son

tratadas a 450°C durante 15 horas y las dopadas con aluminio se tratan a 550°C durante 15 horas para completar la cristalización de las nanopartículas.

5 En ambos casos, se obtienen nanopartículas con un contenido de carbono por debajo del límite de detección del analizador empleado y un dopado controlado de hasta el 30% catiónico. Las dimensiones de las nanopartículas oscilan entre 3 y 10 nm en función del dopante y su concentración. En concreto, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sin dopar presentan un tamaño de 3,5 nm mientras que las dopadas con Al muestran tamaños entre 5 y 10 nm, aproximadamente, en función del contenido catiónico de Al que varía entre el 10 y el 30%; las muestras dopadas con  
10 Fe presentan tamaños en torno a 4,5 nm con poca variación en función del contenido catiónico de Fe.

Las nanopartículas obtenidas son monofásicas de anatasa. Para generar la transición anatasa-rutilo de modo controlado espacialmente se utiliza una técnica de estampado con láser. Esta  
15 técnica se puede realizar, por ejemplo, mediante un microscopio confocal equipado con un láser de He-Cd de 325 nm para irradiar localmente la muestra. En este caso, el rango de penetración de la radiación láser de 325 nm en óxido de titanio es de, aproximadamente, 200 nm de forma que la transformación de fase se realiza en una región superficial, lo cual resulta suficiente para los dispositivos cuya interacción con el medio se realiza a través de la superficie del mismo. Si  
20 se desea fabricar un dispositivo en el que la transformación de fase sea más volumétrica se puede optar por utilizar un láser de 633 nm, cuya penetración supera la micra, o incluso láseres con longitudes de onda en infrarrojo. Se puede utilizar también otras fuentes de excitación.

La irradiación con láser se lleva a cabo sobre una muestra en forma de pastilla formada en una  
25 prensa a partir de polvos que contengan nanopartículas de anatasa dopadas con Al o Fe en distintas concentraciones dependiendo de la temperatura de aplicación, la mezcla final de fases deseada y su distribución espacial.

La cantidad de fase que transita se controla *in situ* mediante la técnica de espectroscopía Raman.  
30 Los espectros Raman de control se toman con la mínima potencia láser para evitar cambios en el estado de la muestra durante la medida y se ajustan mediante la calibración del espectro resultante a una mezcla ponderada del espectro propio de la fase anatasa y de la fase rutilo que indica la proporción de fases generada en el área irradiada. De esta forma, la transición anatasa-rutilo se puede controlar localmente con resolución micrométrica, lo que permite la elaboración

de patrones de fase rutilo y/o mezcla a demanda de fases (ya sean de tipo periódico o más complejos) sobre zonas controladas de la muestra.

5 Para el caso de anatasa pura la transición anatasa-rutilo se consigue empleando tiempos de irradiación elevados y la máxima potencia láser (tras 5 horas de irradiación se alcanza la formación de un 60% de rutilo). En el caso de anatasa dopada con Al la transición anatasa-rutilo se inhibe por lo que no se consigue la transición aunque se utilicen tiempos de irradiación elevados y máxima potencia. Por el contrario, en el caso de la anatasa dopada con Fe la transición anatasa-rutilo se promueve y tiene lugar rápidamente. En la Tabla 1 se resumen 10 algunos parámetros necesarios para promover la transición de un cierto porcentaje de fase anatasa a rutilo en función de la duración de la irradiación láser a la máxima potencia y el porcentaje catiónico de dopante del material de partida.

Tabla I

CONTENIDO CATIONICO DE DOPANTE	TIEMPO DE IRRADIACION (% DE TRANSICIÓN A RUTILO)
0%	5h (60%)
10% Al 20% Al 30% Al	5h (0%)
10% Fe	60 min (64%) 100 min (82%)
20% Fe	20 s (88%)

15 A medida que aumenta el contenido en Fe la transición anatasa-rutilo se consigue en un menor tiempo, necesitando solamente algunos segundos en el caso de las nanopartículas dopadas con el 20% de Fe. Durante la irradiación el láser se enfoca sobre la muestra en un punto de, aproximadamente, 2 micras de diámetro; debido a la distribución gaussiana de intensidad la zona efectiva de transición se limita a una región de 1 micra de diámetro, lo que permite 20 controlar las regiones en las que la fase anatasa transita a rutilo con resolución micrométrica. Además, la región de irradiación se puede monitorizar estableciendo la posición de láser, el tiempo que el láser irradia cada punto, así como el patrón a seguir durante la irradiación. Esto permite la elaboración de patrones de fase rutilo o mezcla de fases a demanda, ya sean de tipo 25 periódico o más complejos.

Debido al control de los parámetros, especialmente el tiempo de irradiación (dependiente, a su vez, del contenido en Fe), la transición puede ser completa o parcial, de forma que mediante el estampado con láser se puede elegir entre zonas micrométricas de fase anatasa pura (las no 30 iluminadas) zonas de fase rutilo puras (iluminadas suficientemente para transitar

completamente) y zonas con mezcla de fases (iluminadas durante un tiempo limitado para que transiten parcialmente), en función de las necesidades y funcionalidad requeridas.

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

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

#### **Ejemplo 1:**

10 En este ejemplo se muestra el control local de la transición inducida por irradiación láser en función del dopado y el tiempo de irradiación.

La transición de fase se induce de forma localizada empleando un láser de He-Cd *Kimmon IK Series* con una longitud de onda de 325 nm y una potencia de salida de 25mW en un microscopio láser confocal *Horiba Jobin-Yvon LbRam HR800*. La identificación de fase se realiza *in situ* por medio de la técnica de espectroscopía Raman reduciendo la potencia de salida del láser en factores 0.5, 0.25 y 0.1 por medio de filtros neutros. El software empleado en la adquisición y análisis de los datos (*LabSpec 5*) permite, además de tomar espectros puntuales, tomar espectros en mallas con forma lineal, cuadrada, circular o poligonal ajustando el número de puntos de la malla y el tiempo de exposición del láser.

20 En una primera etapa se obtienen los espectros Raman característicos de muestras de nanopartículas sin dopar para cada fase (rutilo y anatasa) crecidas por el mismo método, que se utilizan como referencia. Para ello, se realiza sobre cada muestra un mapa de espectros Raman en una malla cuadrada de 15x15 puntos espaciados 0.5  $\mu\text{m}$ , fijando el tiempo de adquisición en 10 segundos y 2 repeticiones en cada punto y empleando un filtro neutro de factor 0.1, reduciendo así al mínimo la potencia del láser con el fin de no promover la transición anatasa-rutilo durante la medida. Una vez obtenido el mapa, se promedian todos los espectros para obtener un espectro Raman característico de la fase anatasa ( $S_A$ ) y otro de la fase rutilo ( $S_R$ ) que se han corregido para tener en cuenta la distinta sección eficaz de dispersión Raman de ambas fases.

35 En la segunda etapa se irradian las distintas muestras de nanopartículas (sin dopar, dopadas con Fe o dopadas con Al en distintas concentraciones) con la potencia máxima de láser (sin filtro neutro) durante tiempos controlados que oscilan entre los 30 segundos y las 6 horas, en función de la muestra y el tiempo que requiera la transición de fase. Mediante la adquisición periódica

de espectros Raman, empleando la mínima densidad de potencia del láser, se monitoriza la evolución de la transición anatasa-rutilo de modo que se pueda establecer el tiempo necesario para generar parcial o totalmente la transición anatasa-rutilo en cada muestra.

5 En la tercera etapa se reproducen los espectros finales de las muestras irradiadas, según las condiciones establecidas previamente, por medio de una combinación lineal de los espectros obtenidos en la primera etapa.

10 Mediante este método se puede calcular el porcentaje de fase rutilo generado tras la irradiación ( $S_{exp}$ ) durante un tiempo  $t$  determinado mediante la ecuación:

$$S_{exp} = \alpha S_A + \rho S_R$$

15 donde  $\alpha$  y  $\rho$  son los parámetros de la combinación lineal empleados para reproducir el espectro  $S_{exp}$ , a partir de los espectros de referencia  $S_A$  y  $S_R$ . Estos parámetros indican la fracción en volumen de cada una de las fases en función del tiempo de irradiación que condiciona la proporción de fase rutilo/anatasa generada en cada muestra.

20 Así, al irradiar una muestra de  $TiO_2$  sin dopar durante 5 horas con la máxima potencia del láser, el análisis de los espectros Raman indican unos coeficientes  $\alpha=0.4$  y  $\rho=0.6$ ; es decir, se genera un 40% de fase anatasa y un 60% de fase rutilo. En el caso de muestras dopadas con Fe (20% catiónico), tras 20 segundos de irradiación, se consigue generar un 88% de rutilo (Tabla I).

### **Ejemplo 2:**

Estampación de motivos micrométricos por medio de irradiación láser.

25 El estampado mediante irradiación láser se realiza sobre muestras de nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con Fe (20% catiónico).

30 Para conocer la resolución espacial se genera la transición de fase localmente irradiando la muestra en un único punto sin emplear filtros neutros y manteniendo el láser bien focalizado sobre la superficie de la muestra. Posteriormente se adquiere un mapa de espectros empleando una potencia láser reducida con un filtro neutro de factor 0.1 en una malla cuadrada de, aproximadamente,  $5 \times 5 \mu m^2$  de área en pasos de  $0.2 \mu m$  (en ambas direcciones  $x$  e  $y$ ) manteniendo el punto de irradiado en el centro. En cada punto se adquieren espectros Raman de control. Finalmente, se representa el mapa resultante de las intensidades de los picos de  
35 Raman característicos de cada fase ( $E_g$  en  $150 \text{ cm}^{-1}$  para la fase anatasa y  $A_{1g}$  en  $611 \text{ cm}^{-1}$  para



la fase rutilo) que indican la distribución espacial de las fases anatasa y rutilo en la región analizada. La radiación láser permite generar localmente regiones de rutilo transitada a partir de anatasa con una resolución espacial de diámetro  $d = 1 \mu\text{m}$  (Figura 1a).

5 Para realizar el estampado de un motivo concreto sobre la superficie de la muestra se genera una malla poligonal con la forma y dimensiones deseadas. En este ejemplo se ha generado una malla de dimensiones  $15 \mu\text{m}$  de ancho y  $15 \mu\text{m}$  de alto, estableciendo una separación de puntos dentro de la malla de  $0.5 \mu\text{m}$  (aproximadamente la mitad de la resolución espacial determinada anteriormente) en las direcciones x e y.

10 Se diseña el patrón de irradiación que seguirá el láser (en este caso una letra "T", según muestra la Figura 1b) y se fijan 120 segundos de exposición continua en cada punto, asegurando una transición de fase anatasa a rutilo completa en la muestra. Posteriormente se adquiere el mapa de intensidades Raman, empleando la mínima potencia del láser, en una malla cuadrada de  
15  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  y paso de  $0.25 \mu\text{m}$  manteniendo centrado el motivo estampado con el fin de identificar las regiones donde se ha generado fase rutilo mediante la irradiación controlada del láser. Se consigue de este modo generar con gran precisión la fase rutilo siguiendo el patrón de estampación preestablecido (Figura 1c).

### 20 **Ejemplo 3:**

Obtención a demanda de muestras de óxido de titanio con fases controladas cuantitativa y/o espacialmente.

25 Se elabora una malla cuadrada de  $n_1 \times n_2$  puntos de irradiación, en áreas de  $L_1 \times L_2 \mu\text{m}^2$ , tal como se muestra en el esquema de la Figura 2. El área irradiada por el láser en cada uno de los  $n_1 \times n_2$  pasos corresponde a  $\pi(d/2)^2$ , siendo  $d$  el diámetro de la región circular micrométrica irradiada en cada punto por láser enfocado sobre la muestra. De esta forma se obtienen áreas con una distribución de fases controlada espacialmente al irradiar en  
30 cada punto durante un tiempo suficiente como para promover completamente la transición de fase, o el porcentaje de fase rutilo en cada punto determinado por el tiempo de irradiación ( $0 < R_r (\%) < 100$ ), bajo la condición de que el paso del láser sea mayor a la resolución espacial, es decir,  $L_i/n_i \geq d$ . El porcentaje de fase rutilo generado en el área de estudio ( $L_1 \times L_2 \mu\text{m}^2$ ) puede calcularse según:

$$\text{Rutilo (\%)} = \frac{n_1 n_2}{L_1 L_2} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 R_t(\%)$$

**Descripción de las figuras**

- 5 La Figura 1 muestra: (a) la distribución de fase rutilo (gris) generada localmente mediante irradiación láser puntual en un área compuesta por fase anatasa (negro), (b) el patrón de irradiación en forma de letra “T” a seguir por el láser y (c) la distribución de fase anatasa (negro) y rutilo (gris) sobre una región previamente irradiada según el patrón indicado.
- 10 La Figura 2 representa el esquema de una malla de  $n_1 \times n_2$  puntos irradiados sobre un área de  $L_1 \times L_2 \mu\text{m}^2$ .

**REIVINDICACIONES**

- 5           1. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución espacial mediante irradiación láser que comprende:
- Obtener los espectros Raman característicos de nanopartículas sin dopar para cada fase (anatasa y rutilo)
  - Diseñar un patrón de irradiación que seguirá el láser sobre la muestra irradiada.
  - 10           - Irradiar con láser, siguiendo el patrón diseñado, las nanopartículas de dióxido de titanio monofásicas de anatasa en forma de pastilla.
  - Controlar la evolución de la transición anatasa-rutilo mediante la adquisición de espectros Raman del material irradiado.
  - Calcular el porcentaje de la fase rutilo generada por comparación entre los  
15           espectros obtenidos en la monitorización y los espectros característicos de cada fase.
  - Mantener el proceso de irradiación hasta conseguir el porcentaje de fase rutilo deseado.
- 20           2. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución, según reivindicación 1, donde las nanopartículas de dióxido de titanio irradiadas son puras o dopadas con Al y/o Fe.
- 25           3. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución, según reivindicaciones 1 y 2, donde la irradiación se realiza localmente mediante un microscopio confocal equipado con un láser He-Cd con una longitud de onda de 325 nm y una potencia de salida de 25mW.
- 30           4. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución, según reivindicaciones anteriores, donde los espectros característicos de cada fase (anatasa y rutilo) y los espectros de control se toman con la mínima potencia láser y se ajustan mediante la calibración del espectro resultante a una mezcla ponderada del espectro propio de la  
35           fase anatasa ( $S_A$ ) y de la fase rutilo ( $S_R$ ).

5. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución, según reivindicación 3, donde la potencia de salida del láser se reduce en factores 0.5, 0.25 y 0.1 empleando filtros neutros.
6. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controlada en proporción y distribución, según reivindicaciones anteriores, donde la irradiación de las nanopartículas dopadas o sin dopar se realiza sobre una región circular micrométrica de diámetro  $d$  con la potencia máxima del láser durante tiempos controlados que oscilan entre 30 segundos y 6 horas en función de la composición de la muestra y el porcentaje de fase rutilo deseada.
7. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución, según reivindicaciones anteriores, donde el porcentaje de fase rutilo generado en un punto tras la irradiación ( $S_{exp}$ ) durante un tiempo ( $t$ ) se calcula mediante la ecuación:
- $$S_{exp} = \alpha S_A + \rho S_R$$
- donde  $\alpha$  y  $\rho$  son los parámetros de la combinación lineal empleados para reproducir el espectro  $S_{exp}$ , a partir de los espectros de referencia  $S_A$  y  $S_R$ , que representan la fracción en volumen de cada una de las fases en función del tiempo de irradiación.
8. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controlada en proporción y distribución, según reivindicación 1, donde el patrón de irradiación es una malla de  $n_1 \times n_2$  puntos de irradiación en áreas de  $L_1 \times L_2 \mu\text{m}^2$  siendo  $L_i/n_i \geq d$ , siendo  $d$  el diámetro de la región circular micrométrica irradiada en cada punto por el láser enfocado sobre la muestra
9. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controlada en proporción y distribución, según reivindicación 8, donde el área irradiada por el láser en cada uno de los  $n_1 \times n_2$  pasos corresponde a  $\pi(d/2)^2$ .
10. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocrystalino con mezcla de fases anatasa y rutilo controlada en proporción y distribución, según reivindicaciones 8 y 9,

donde el porcentaje de fase rutilo generado en el área de estudio,  $L_1 \times L_2$  ( $\mu\text{m}^2$ ) se calcula según la ecuación:

$$Rutilo (\%) = \frac{n_1 n_2}{L_1 L_2} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 R_t (\%)$$

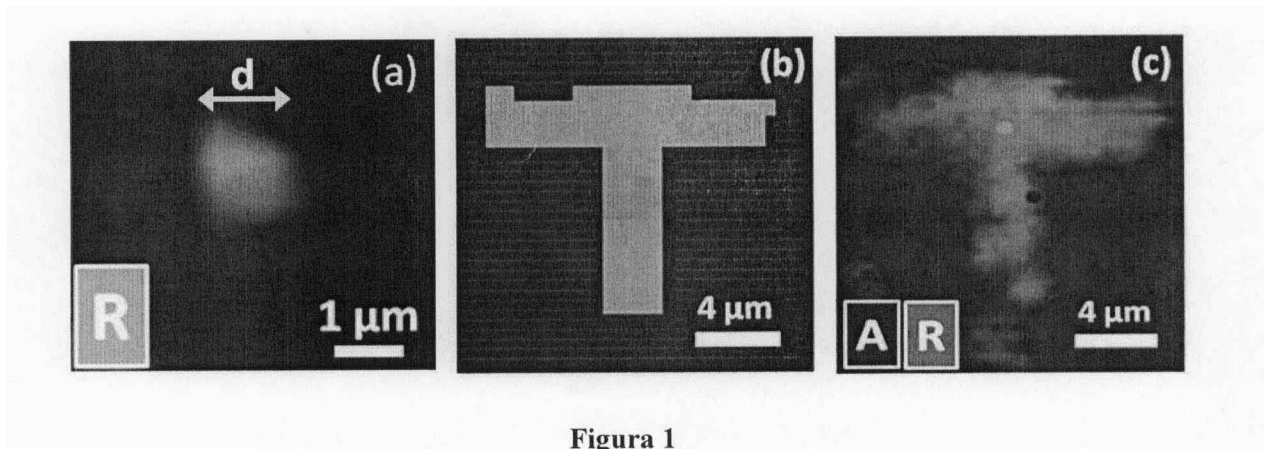


Figura 1

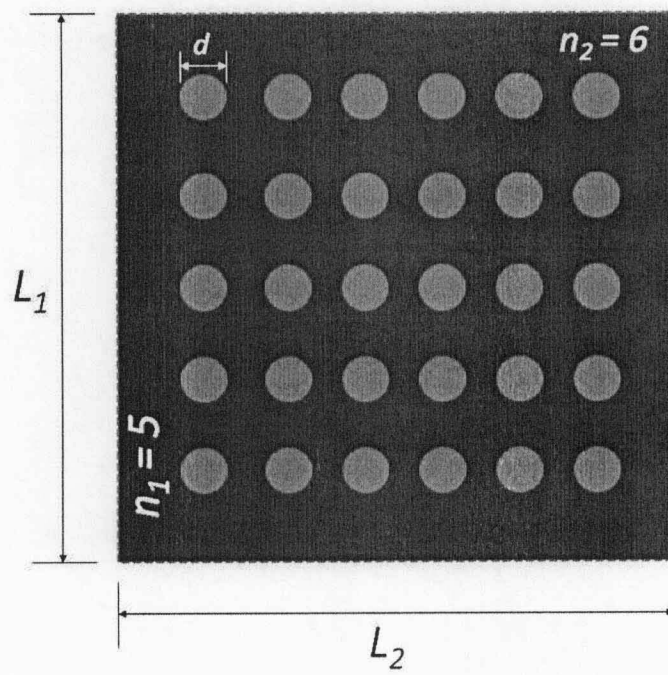


Figura 2



- ②① N.º solicitud: 201400759  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.09.2014  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RIGBY, S.J., et al., The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials, Applied Surface Science, 2006, Vol. 252, págs. 7948-7952. Resumen y apartado: "Experimental".	1-10
A	MEDINA-VALTIERRA, J., et al., Phase transformation in semi-transparent TiO <sub>2</sub> films irradiated with CO <sub>2</sub> laser, Materials Letters, 2012, Vol. 66, págs. 172-175. Apartado: "Materials and methods".	1-10
A	MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., et al., Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO <sub>2</sub> anatase-to-rutile under reactive environments: H <sub>2</sub> reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, Catalysis Communications, 2009, Vol. 11, págs. 15-19.	1-10

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  
16.12.2014

Examinador  
M. M. García Poza

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**G01N21/65** (2006.01)

**C09C1/36** (2006.01)

**C01G23/08** (2006.01)

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

G01N, C09C, C01G

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, TXT, INSPEC, MEDLINE, XPESP



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.12.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<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	RIGBY, S.J., et al., The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials, Applied Surface Science, 2006, Vol. 252, págs. 7948-7952.	2006
D02	MEDINA-VALTIERRA, J., et al., Phase transformation in semi-transparent TiO <sub>2</sub> films irradiated with CO <sub>2</sub> laser, Materials Letters, 2012, Vol. 66, págs. 172-175.	2012
D03	MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., et al., Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO <sub>2</sub> anatase-to-rutile under reactive environments: H <sub>2</sub> reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, Catalysis Communications, 2009, Vol. 11, págs.15-19.	2009

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

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases de anatasa y rutilo controladas en proporción y distribución espacial mediante irradiación láser.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de obtención de dióxido de titanio con mezcla de fases de anatasa y rutilo en polvo que comprende irradiar polvo de anatasa con un láser de Nd:YAG y controlar la evolución de la transición anatasa-rutilo mediante la adquisición in-situ de espectros Raman del material irradiado.

La diferencia entre el procedimiento divulgado en D01 y el recogido en la reivindicación 1 es que en éste último la muestra irradiada es una lámina sobre la que se van a crear unos motivos con diferentes mezclas de fases anatasa-rutilo y mediante la técnica de Raman se controla esta transformación no sólo cuantitativa si no también espacialmente.

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de dióxido de titanio con mezcla de fases de anatasa y rutilo en lámina que comprende irradiar la lámina de anatasa con un láser de CO<sub>2</sub>. Tras la calcinación por láser se lleva a cabo un análisis cuantitativo de la transición anatasa-rutilo mediante la adquisición de espectros Raman. En este caso el análisis no se lleva a cabo in-situ por lo que no se pueden controlar los parámetros de irradiación con láser a medida que ésta se lleva a cabo. Tampoco se evaluación la relación de fases espacialmente.

El documento D03 divulga un procedimiento de análisis mediante espectroscopía Raman in-situ de la transformación de anatasa a rutilo que se lleva a cabo en un catalizador de VOx/TiO<sub>2</sub> en medios reactivos.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases de anatasa y rutilo en lámina que comprende irradiar con un láser la lámina de anatasa, sobre la que se ha diseñado un patrón de irradiación, y controlar la evolución de la transición anatasa-rutilo mediante la adquisición in-situ de espectros Raman del material irradiado hasta obtener el porcentaje de fase rutilo deseado. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este procedimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 10, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).