(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
31 de marzo de 2016 (31.03.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/046426 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
G01N 21/65 (2006.01) *C01G 23/08* (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/000129

(22) Fecha de presentación internacional:
24 de septiembre de 2015 (24.09.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201400759
26 de septiembre de 2014 (26.09.2014) ES

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Avda. de Séneca, 2, E-28040 Madrid (ES).

(72) Inventores: **VASQUEZ VILLANUEVA, Geraldo Cristian**; Dpto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Avenida Complutense 2/N, 28040 Madrid (ES). **MAESTRE VAREA, David**; Dpto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Avenida Complutense 2/N, 28040 Madrid (ES). **CREMADES RODRIGUEZ, Ana Isabel**; Dpto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Avenida Complutense 2/N, 28040 Madrid (ES). **PECHE HERRERO, Margarita Andrea**; Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Avenida Complutense S/N, 28040 Madrid (ES). **RAMÍREZ CASTELLANOS, Julio**; Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Avenida Complutense S/N, 28040 Madrid (ES). **PIQUERAS DE NORIEGA, Francisco Javier**; Dpto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Avenida Complutense 2/N, 28040 Madrid (ES). **GONZALES CALBET, José María**; Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Avenida Complutense S/N, 28040 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**; C/ Amador de los Rios 1-1°, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

(54) **Title**: NANOCRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE WITH MIXING OF ANATASE AND RUTILE PHASES IN PROPORTION AND/OR SPATIAL DISTRIBUTION CONTROLLED BY MEANS OF LASER IRRADIATION

(54) **Título** : DIÓXIDO DE TITANIO NANOCRISTALINO CON MEZCLA DE FASES ANATASA Y RUTILO EN PROPORCIÓN Y/O DISTRIBUCIÓN ESPACIAL CONTROLADA MEDIANTE IRRADIACIÓN LÁSER

(57) **Abstract**: The invention relates to nanocrystalline titanium dioxide with mixing of anatase and rutile phases in proportion and/or spatial distribution controlled by means of laser irradiation. Titanium dioxide is a material with a wide range of applications for which a certain polymorphism is required, owing to which it is necessary to find methods for controlling the anatase-rutile phase transition, which allow the mixing of the two phases to be regulated. The invention also relates to the production of nanocrystalline titanium oxide with mixing of anatase and rutile phases controlled quantitatively and/or spatially with micrometric resolution by means of laser stamping. This phase control allows multifunctional and polyvalent devices to be designed on the basis of nanocrystalline titanium oxide and the different properties of the anatase and rutile phases thereof.

(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.

WO 2016/046426 A1

Título

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

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 (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 fotocatálisis, 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 TiO_2F,* J. Phys. Chem. C, 117, 3729-3738 (2013)). De hecho, en la actualidad, el TiO_2 es uno de los materiales de referencia en las aplicaciones basadas en fotocatálisis 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 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 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_2 puede cristalizar en tres ectructuras: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Las fases metaestables anatasa y brookinta se transforman irreversiblemente a rutilo (la fase más estable) al elevar la temperatura. Acutalmente, 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 fotocatálisis (Ohno, T. et al., *Synergism between rutile and anatase TiO_2 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.

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.

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_2 nanoparticles irradiated by visible light*, Journal of Physical Chemistry C 117, 7850-7857 (2013); Zhang, J. et al., *UV Raman spectroscopic study on TiO_2. I. Phase transformation at the Surface and in the bulk,* Journal of Physical Chemistry B 110, 927-935 (2006)). Sin embargo, 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 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 (P201400722). Los precursores empleados en el proceso de síntesis son $Ti(OBu)_4$, ácido cítrico, etilenglicol y $M(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 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 $Ti(OBu)_4$ y del precursor del dopante seleccionado, mientras 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 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.

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_2 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 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 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 de 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 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 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. 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.

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 irradición 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 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 CATIÓNICO 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%)

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 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 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 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

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

Ejemplo 1:

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.

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 μm, 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.

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.

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.

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:

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

donde α y ρ 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.

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 α=0.4 y ρ=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.

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

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, 5x5 μm^2 de área en pasos de 0.2 μm (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 Raman característicos de cada fase (E_g en 150 cm^{-1} para la fase anatasa y A_{1g} en 611 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 μm (Figura 1a).

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 μm de ancho y 15μm de alto, estableciendo una separación de puntos dentro de la malla de 0.5 μm (aproximadamente la mitad de la resolución espacial determinada anteriormente) en las direcciones x e y.

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 20x20 μm^2 y paso de 0.25 μm 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).

Ejemplo 3:

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

Se elabora una malla cuadrada de n_1xn_2 puntos de irradiación, en áreas de L_1xL_2 μm^2, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2. El área irradiada por el láser en cada uno de los n_1xn_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 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 ($0 < R_t$ (%) < 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_1xL_2 μm^2) puede calcularse según:

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

Descripción de las figuras

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.

La Figura 2 representa el esquema de una malla de n_1xn_2 puntos irradiados sobre un área de L_1xL_2 μm^2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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.
    - 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 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.

2. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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.

3. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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.

4. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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 fase anatasa (S_A) y de la fase rutilo (S_R).

5. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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 nanocristalino 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 nanocristalino 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 α y ρ 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 nanocristalino 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_1xn_2 puntos de irradiación en áreas de L_1xL_2 μm^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 nanocristalino 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_1xn_2 pasos corresponde a $\pi(d/2)^2$.

10. Procedimiento de obtención de dióxido de titanio nanocristalino 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_1xL_2 (μm^2) se calcula según la ecuación:

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

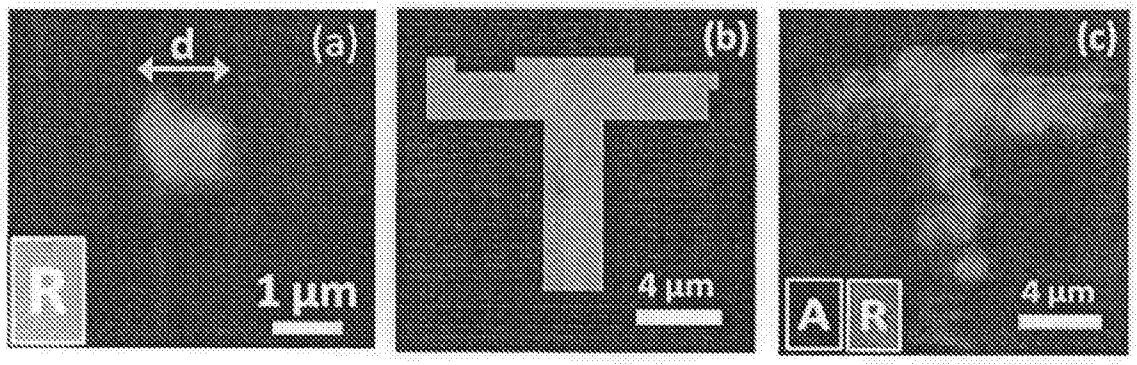


Figura 1

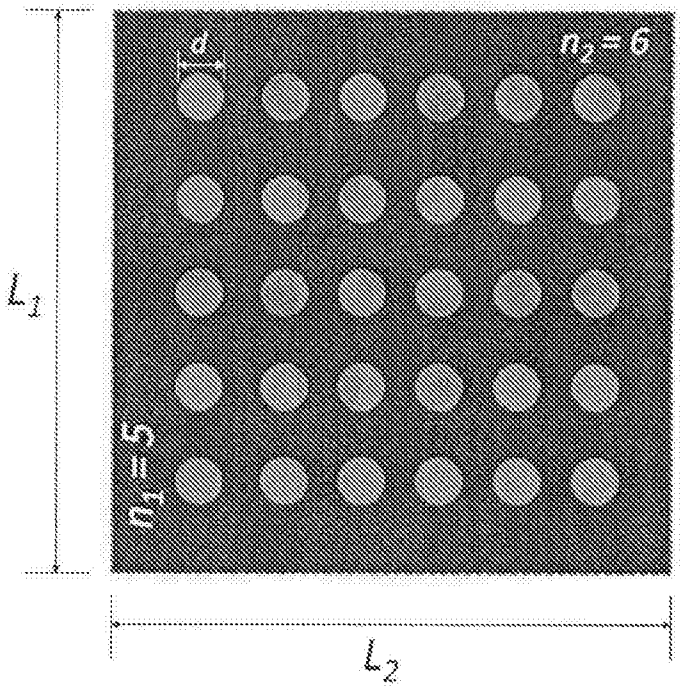


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/000129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N, C09C, C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXT, INSPEC, MEDLINE, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
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, pps. 7948-7952. Abstract and paragraph: "Experimental".	1-10
A	MEDINA-VALTIERRA, J., et al., Phase transformation in semi-transparent TiO2 films irradiated with CO2 laser, Materials Letters, 2012, Vol. 66, pps. 172-175. Paragraph: "Materials and methods".	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08/10/2015	**(08.10.2015)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. García Poza Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000129

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/65 (2006.01)
C09C1/36 (2006.01)
C01G23/08 (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/000129

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., et al., Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO2 anatase-to-rutile under reactive environments: H2 reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, Catalysis Communications, 2009, Vol. 11, pps. 15-19.	1-10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/000129

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
G01N, C09C, C01G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, TXT, INSPEC, MEDLINE, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
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 TiO2 films irradiated with CO2 laser, Materials Letters, 2012, Vol. 66, págs. 172-175. Apartado: "Materials and methods".	1-10

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
08/10/2015	**08 Octubre 2015 (08.10.2015)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado M. García Poza Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/000129

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

G01N21/65 (2006.01)
C09C1/36 (2006.01)
C01G23/08 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/000129

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., et al., Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO2 anatase-to-rutile under reactive environments: H2 reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, Catalysis Communications, 2009, Vol. 11, págs. 15-19.	1-10