

(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
15 de noviembre de 2018 (15.11.2018) **WIPO | PCT**

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/206836 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070349

(22) Fecha de presentación internacional:

11 de mayo de 2018 (11.05.2018)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201730689 12 de mayo de 2017 (12.05.2017) ES

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE VIGO** [ES/ES]; Campus de Lagoas-Marcosende, E-36310 Vigo -Pontevedra (ES).

(72) Inventores: **RIVEIRO RODRÍGUEZ, Antonio**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **DEL VAL GARCÍA, Jesús**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **BOUTINGUIZA LAROSI, Mohamed**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **LUSQUÍÑOS RODRÍGUEZ, Fernando**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **COMESAÑA PIÑEIRO, Rafael**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **QUINTERO MARTÍNEZ, Félix**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES). **POU SARACHO, Juan María**; Universidad de Vigo, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingeniería Industrial. Lagoas-Marcosende, 9., E-36280 Vigo (ES).

(74) Mandatario: **ARIAS SANZ, Juan**; ABG PATENTES, S.L., Avda. de Burgos, 16D, Edificio EUROMOR, E-28036 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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: METHOD ASSISTED BY A LASER AND HIGH-INTENSITY ELECTRIC FIELDS FOR THE SYNTHESIS AND COLLECTION OF NANOPARTICLES AND THE GENERATION OF COATINGS

(54) Título: MÉTODO PARA LA SINTÉSIS DE NANOPARTÍCULAS, SU RECOGIDA Y GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ASISTIDO POR LÁSER Y CAMPOS ELÉCTRICOS DE ELEVADA INTENSIDAD

(57) Abstract: The present invention relates to a method for synthesising and collecting, in a single step, nanoparticles of different materials and for producing coatings of same on materials with simple or complex geometries, both in a controlled atmosphere and in ambient conditions, by means of the combined application of a laser beam and high-intensity electric fields.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un método para la síntesis y recolección en un único paso de nanopartículas de materiales diversos, así como para la obtención de recubrimientos de estas sobre materiales con geometrías simples o complejas, tanto en atmósfera controlada como en condiciones ambiente, por medio de la aplicación combinada de un haz láser y campos eléctricos de elevada intensidad.



WO 2018/206836 A1

**MÉTODO PARA LA SINTÉSIS DE NANOPARTÍCULAS, SU RECOGIDA Y
GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ASISTIDO POR LÁSER Y CAMPOS
ELÉCTRICOS DE ELEVADA INTENSIDAD**

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para la síntesis y recolección en un único paso de nanopartículas de materiales diversos, así como opcionalmente para la obtención de recubrimientos de estas sobre materiales con geometrías simples o
10 complejas, tanto en atmósfera controlada como en condiciones ambiente, por medio de la aplicación combinada de un haz láser y campos eléctricos de elevada intensidad.

Mediante esta nueva técnica es posible ajustar la distribución de tamaño de
15 nanopartículas por medio de la variación de parámetros relativos al láser, de parámetros relativos al campo eléctrico requerido en su generación así como de parámetros relativos a la atmósfera de proceso. En el caso de la recolección de partículas sobre un material sustrato, o con la intención de generar un recubrimiento sobre este, no es necesaria preparación de ningún tipo de dicho material sustrato.
20 Por último, el material precursor necesario para su preparación ha de encontrarse en fase sólida o líquida, no imponiéndose restricción alguna a su forma (aunque se ha observado que es preferible partir de materiales con geometría cilíndrica).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

Partículas con tamaños (diámetros) nanométricos, aproximadamente de 100 nm o menos, y comúnmente designadas como nanopartículas, presentan propiedades físicas o químicas únicas, siendo, en general, muy diferentes de aquellas que muestra el mismo material del que se componen en forma macroscópica. Las
30 propiedades de estos materiales muestran una clara influencia tanto del tamaño como de la forma de las nanopartículas. Gracias a su reducido tamaño, presentan una elevada razón de superficie con respecto a su volumen, haciendo que su reactividad química sea mucho mayor que en el caso de su contraparte macroscópica. En el caso de nanopartículas de materiales semiconductores (p.ej. de

CdS o CdSe), también denominadas puntos cuánticos, sus propiedades ópticas y electrónicas varían enormemente con su diámetro.

Dado que estos materiales presentan propiedades excepcionales, encuentran aplicación en campos muy diversos, tales como: electrónica, optoelectrónica, almacenamiento de información, energía, biomedicina, química, etc. Nanopartículas de materiales muy diversos se pueden sintetizar usando una gran variedad de técnicas, incluyendo técnicas físicas, químicas, biológicas e híbridas. Todas estas técnicas y métodos poseen ventajas e inconvenientes propios. Así, la síntesis de nanopartículas por métodos químicos convencionales es considerada un proceso escalable para la obtención de nanopartículas de naturaleza diversa y en grandes cantidades; sin embargo, los productos químicos que se utilizan son generalmente tóxicos. Para solventar este problema, una alternativa consiste en la síntesis por medios biológicos, empleando microorganismos, biomoléculas o extractos derivados de fuentes vegetales. Sin embargo, esta aproximación también posee inconvenientes, primordialmente la polidispersidad de las nanopartículas formadas es un reto en la actualidad, así como los problemas derivados del empleo de ciertas bacterias y hongos con un marcado carácter patogénico que pueden suponer un peligro desde el punto de vista sanitario. Los métodos de síntesis por técnicas físicas evitan muchos de estos problemas; así, por medio de estos métodos se consiguen nanopartículas y recubrimientos de estas de forma muy rápida, sin problemas de contaminación y con un gran grado de uniformidad en su distribución. La principal desventaja de estos métodos es que usualmente requieren sistemas de vacío o equipamientos para la generación de plasmas los cuales son costosos.

Entre los métodos físicos destacan los basados en láser dado que son métodos rápidos y sencillos para la síntesis de nanopartículas en comparación con otros métodos, que no requieren de largos tiempos de reacción, altas temperaturas o procedimientos químicos con múltiples pasos. Además permiten producir nanopartículas de materiales diversos, desde nanopartículas metálicas, de semiconductores, poliméricas, así como nanopartículas de aleaciones de semiconductores o de múltiples elementos metálicos. Las principales técnicas basadas en láser son: a) pirolisis láser, b) ablación láser, o la c) deposición con láser pulsado. La pirolisis láser genera nanopartículas como consecuencia de la condensación de los productos generados de las reacciones químicas inducidas por

láser durante la interacción de un flujo de precursores/reactivos en fase gaseosa y un haz láser generalmente operando en modo continuo. El principal problema de esta técnica es que los precursores/reactivos deben de estar exclusivamente en fase gaseosa y que uno o más de ellos han de poseer bandas de absorción adecuadas para garantizar un acoplamiento con la radiación láser empleada. En cuanto a la ablación láser, esta puede realizarse en vacío, atmosfera controlada, o en un líquido, generándose las nanopartículas mediante la ablación por láser de un blanco sólido que se encuentra en un ambiente gaseoso o líquido, seguido de su recolección en forma de polvo o solución coloidal. Los principales problemas de esta técnica son que además de las nanopartículas pueden formarse fragmentos de material precursor durante la ablación y que varían en tamaño de sub-nanométrico a micrométrico (siendo estos, por tanto, un subproducto indeseable del proceso), así como una tasa de producción reducida. Por último, la deposición por láser pulsado emplea pulsos láser de alta energía para ablacionar un material a través de su fusión, vaporización e ionización, al igual que en la ablación láser, pero en este caso, el material precursor se deposita en un sustrato. Además de los inconvenientes propios de la ablación láser, esta técnica involucra el uso de equipos de vacío que son costosos.

Comprobamos, por tanto, que entre las principales desventajas de los procesos de producción de nanopartículas basadas en láser son: su baja tasa de producción, necesidad de equipos y sistemas de vacío costosos, así como la posibilidad de generación simultanea no sólo de nanopartículas, sino también de fragmentos con diversos tamaños. Son necesarios, por tanto, nuevos métodos de producción de nanopartículas por láser que solventen alguna o todas de las limitaciones actuales de las técnicas de producción de nanopartículas por láser.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención presenta una nueva técnica basada en la tecnología láser para la síntesis de nanopartículas, su recogida, así como opcionalmente la deposición controlada de recubrimientos de nanopartículas sobre sustratos de materiales metálicos y no-metálicos, que no requiere de costosos equipos y sistemas de vacío, que solo produce nanopartículas y que posee tasas de producción mayores que las técnicas de producción basadas en la ablación láser.

Esta técnica involucra la vaporización de uno o varios materiales precursores (el/los cual/es ha/n de encontrarse en fase sólida o líquida) con la/s composición/es deseadas de las nanopartículas por medio de uno o más haces láser, con la potencia y longitud de onda requeridas para tal fin. Simultáneamente, se genera un campo eléctrico de alta intensidad (preferentemente con una intensidad máxima del orden de 10^6 - 10^7 V/m) por medio del establecimiento de una diferencia de potencial elevada (preferentemente, 5-50 kV) entre un conductor metálico (a partir de ahora, denominado electrodo) cercano (típicamente, entre 1-15 mm de separación) a la zona vaporizada en el material precursor, y otro conductor metálico (a partir de ahora contraelectrodo) sobre el cual se recogerán las nanopartículas o sobre el cual se colocará un material sustrato para dicha recolección o para generar en él un depósito controlado de nanopartículas. Las formas y tamaños de electrodo y contraelectrodo han de ser preferentemente la de una varilla o tubo puntiagudo y una chapa o placa plana respectivamente, aunque esta patente no se restringe a ellas, siempre y cuando las combinaciones elegidas proporcionen un campo eléctrico suficientemente elevado como para generar un viento eléctrico en la atmósfera en la que se generen las nanopartículas. Al vaporizarse el/los material/es precursor/es por medio de la acción del haz (o haces) láser, el intenso campo eléctrico existente en la punta del electrodo provocará la carga eléctrica de los vapores resultantes y de la atmósfera de proceso, los cuales serán arrastrados a lo largo de las líneas de campo eléctrico hacia el contraelectrodo. Durante su movimiento dichos vapores supersaturados se enfriarán más o menos rápido en función de la velocidad de la corriente gaseosa existente, condensándose y dando lugar finalmente a nanopartículas por medio de procesos de nucleación y crecimiento. Finalmente, dado que dichas nanopartículas se encuentran eléctricamente cargadas se moverán y depositarán en el contraelectrodo, o en otro material que se interponga en su camino hacia él. La aplicación continua del presente proceso permite por tanto generar nanopartículas, su recolección así como, si se desea, conseguir recubrimientos de ellas en sustratos metálicos y no metálicos que se interpongan en el camino de las nanopartículas hacia el contraelectrodo.

La presente invención ofrece, entre otras, las siguientes ventajas:

- la tasa de generación de nanopartículas es mayor que la de los procesos basados en la ablación láser dado que se basa en la vaporización del material precursor y no en la ablación de un material precursor, proceso que emplea generalmente haces láser con pulsos láser de muy corta duración y que
5 ablaciona el material precursor (es decir, retira material precursor) de forma muy superficial.
- dado que el material precursor solamente debe ser vaporizado los requisitos energéticos del proceso son bajos (de forma que pueden emplearse haces láser con baja potencia media, siempre y cuando la irradiancia de estos sea
10 suficiente como para conseguir vaporizar un material precursor).
- no es necesaria una atmósfera controlada, aunque si fuera necesario puede controlarse.
- no es necesario el uso de equipos y sistemas de vacío.
- tanto el material precursor como el sustrato no requieren de una preparación
15 previa estricta.
- el material precursor se puede alimentar en formas diversas sólidas o líquidas (hilo, varilla, lámina, placa, en forma de polvo, etc.) lo cual no restringe el tipo de material.
- el sistema es fácilmente integrable y automatizable para conseguir
20 nanopartículas y depósitos de estas controlados, ya que por medio de los parámetros relativos al haz láser (que determinan la tasa de material vaporizado), aquellos relativos a la intensidad del campo eléctrico (que determinan el proceso de condensación de los vapores, y por tanto el tamaño de las nanopartículas generadas, así como su transporte), así como aquellos
25 relativos a la atmósfera (naturaleza, presión, o densidad) es posible controlar el proceso.
- dado que la formación de las nanopartículas reside en el transporte por ionización de los vapores del material precursor y de la atmosfera de proceso las nanopartículas adquieren una carga eléctrica.

30

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Estas y otras características y ventajas de la invención, se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de una forma preferida de

realización, dada únicamente a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan.

Figura 1: Esquema del sistema de generación, recolección y depósito de nanopartículas de acuerdo a un ejemplo de realización de la invención.

Figura 2: Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de un depósito de nanopartículas de SiO₂ obtenido según el método de la invención.

10

Figura 3: Imágenes ópticas de recubrimientos de SiO₂ obtenidos según el método de la invención, con forma geométrica cuadrada (de 2.5 mm x 2.5 mm), depositados simulateneamente en un área de 35 mm x 35 mm sobre una lámina transparente de poliéster, y generados interponiendo una máscara con la misma forma geométrica inmediatamente antes de la lámina de poliéster.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNA REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

20 La producción de nanopartículas, así como su recolección y opcionalmente deposición sobre un sustrato con el fin de crear capas de nanopartículas sobre él, se puede llevar a cabo mediante un sistema tal como el que se representa en la Fig. 1.

En el método de la invención un haz láser (1) es conducido por medio de un sistema de guiado o focalización (2), tal como fibra óptica o espejos, en función del tipo de fuente láser que empleemos, hasta el material precursor (4) sólido o líquido con el fin de vaporizarlo. En una realización particular el material precursor (4) se encuentra en forma de chapa, pletina, varilla, hilo o cinta, preferentemente en forma de hilo, más preferentemente en forma de hilo con un diámetro inferior a 2 mm.

30

En caso que se desee una producción continua de nanopartículas (14), hemos de disponer de un sistema que establezca un movimiento relativo entre el haz láser (1) y el material precursor (4). Este movimiento relativo puede llevarse a cabo moviendo el haz láser (1) y permaneciendo el reposo el material precursor (4) o a la inversa,

moviendo el material precursor (4) y permaneciendo en reposo el haz láser (1). Ejemplos de sistema o sistemas móviles que dotan de movimiento relativo al haz láser (1) con respecto al material precursor (4) en la etapa c) incluyen un robot, una mesa de coordenadas, o en una combinación de ambos sistemas. A su vez el material sustrato (10), para recolectar nanopartículas (9) u opcionalmente para recubrirlo con ellas, se ha de situar a cierta distancia del sistema anterior (distancia que debe de ser mayor que aquella que provoque la ruptura dieléctrica de la atmósfera de proceso (13)) y sobre un soporte que bien puede ser móvil o estático con respecto al material precursor (4). Los mencionados sistemas móviles pueden consistir en un sistema de posicionamiento manual o automático de cualquier tipo, que por ser de uso común en equipos industriales no se muestra en la figura.

Esta técnica requiere que el material precursor (4) sea vaporizado. Para ello, el haz láser (1) debe ser focalizado por medio de un sistema focalizador (2) con el objeto de conseguir la irradiancia necesaria para vaporizar el material precursor (4). Este sistema de focalización (2) puede consistir tanto en un par de espejos, uno de ellos plano y el otro parabólico por ejemplo, como en una lente simple, una lente de doble foco o combinaciones de ellas. El sistema de focalización (2) se ha de seleccionar como aquel más apropiado en función del tipo y potencia del láser que vayamos a utilizar.

Para llevar a cabo el proceso de la generación de nanopartículas es necesario, además de la acción de un haz láser (1) para vaporizar el material precursor (4), un campo eléctrico de elevada intensidad (preferentemente con una intensidad máxima del orden de 10^6 - 10^7 V/m), el cual generará un flujo de transporte (8) del material vaporizado (6) a consecuencia de ionización de los vapores del material precursor así como de la atmósfera en la cual se lleva a cabo el proceso (13). Para generar dicho campo eléctrico se establecerá una diferencia de potencial elevada, por ejemplo comprendida entre 5 y 50 kV, por medio de una fuente de alta tensión y baja corriente (preferentemente, que produzcan corriente continua y polaridad de salida positiva o negativa) (7) entre dos electrodos conductores, que denominamos electrodo (5) y contraelectrodo (11). En una realización preferida se establece una diferencia de potencial de entre 20 y 30 kV.

La forma de estos vendrá principalmente determinada por la necesidad del establecimiento de un campo eléctrico de elevada intensidad (en condiciones atmosféricas, hasta una intensidad media de 1-30 kV/cm). Usualmente, el electrodo (5), será una varilla o tubo de reducido diámetro, de material conductor (preferentemente un material con una elevada conductividad eléctrica como el cobre o el aluminio), con uno de sus extremos muy puntiagudos en ambos casos. El contraelectrodo (11) puede ser una placa conductora plana (preferiblemente un material con una elevada conductividad eléctrica como el cobre o el aluminio), o con la forma más indicada según la forma geométrica del sustrato (10) que se emplee para recoger o para recubrir con las nanopartículas (9). En una realización preferida la forma geométrica del electrodo (5) es tubular con uno de sus extremos afilado y el contraelectrodo (11) es plano.

Como consecuencia del intenso campo eléctrico establecido entre electrodo (5) y contraelectrodo (11), algunas moléculas de los vapores procedentes del material precursor vaporizado, así como de la atmosfera en la cual se produzca el proceso son ionizadas y aceleradas hacia el contraelectrodo a lo largo de las líneas de campo eléctrico. La colisión de estas moléculas ionizadas con otras no ionizadas da lugar a una corriente de material vaporizado (6) desde el material precursor (4) hacia el contraelectrodo (11). Para conseguir, un flujo de vapor efectivo (6), el extremo puntiagudo del electrodo (5) ha de situarse de forma cercana (típicamente entre 1 y 15 mm de separación) al material precursor (4), preferiblemente, de forma concéntrica (aunque esta invención no se restringe solamente a esta geometría). En una realización particular el electrodo (5) es tubular y el material precursor tiene forma de hilo, situándose ambos de manera concéntrica a una distancia de entre 1 y 15 mm, preferiblemente, entre 5-10 mm. En este caso será necesario emplear un material precursor (4) en forma de varilla, y un electrodo (5) en forma de tubo, poseyendo el extremo del electrodo (5) por el que sobresale el material precursor (4) una forma lo más afilada posible, para así conseguir en las inmediaciones de esta un campo eléctrico lo suficientemente elevado.

Durante el movimiento del vapor procedente del material precursor (4) irradiado con el haz láser focalizado (3), desde las proximidades del electrodo (5) hacia el contraelectrodo (11), se forman las nanopartículas (14) a consecuencia de

fenómenos de nucleación homogénea en la fase gaseosa, así como de su posterior condensación y coagulación. Dichas nanopartículas se pueden recoger finalmente, tras ser depositadas sobre el mismo contraelectrodo (11) o sobre un material sustrato (10) que se interpone en su camino hacia el contraelectrodo (11). El material sustrato (10) empleado para recolectar las nanopartículas (14) o a recubrir puede presentar una forma geométrica similar a la forma geométrica del contraelectrodo (11) empleado. En una realización particular el material sustrato (10) empleado para recoger las nanopartículas (14) o sobre el cual se quiere producir el recubrimiento de estas (9) presenta naturaleza metálica o no metálica. En otra realización particular la deposición de las nanopartículas (14) se realiza sobre una superficie del material sustrato (10) de 50 mm x 50 mm a 100 mm x 100 mm, para separaciones entre el electrodo (5) y contraelectrodo (11) de 5-30 cm, tal como por ejemplo 15-30 cm o 5-20 cm, más preferiblemente de 5-10 cm. En otra realización particular las partículas son recolectadas en un contraelectrodo en forma de punta.

15

Asimismo, es posible conseguir depósitos controlados de nanopartículas, es decir recubrimientos (9), sobre el material sustrato (10) (o incluso sobre el contraelectrodo (11), si este fuera el caso), y con la forma geométrica deseada, interponiendo una máscara (12) en el camino de las nanopartículas. Dicha máscara (12) ha de situarse de forma próxima (típicamente, a una distancia inferior a 1 mm) a la superficie que se quiera recubrir, en caso de que se quiera obtener una forma geométrica con un contorno nítido.

20

El tamaño final de las nanopartículas depende primordialmente de la tasa de vaporización del material precursor (4), así como de la tasa a la cual se enfrían y condensan los vapores (6) procedentes del material precursor (4) irradiado por el haz láser focalizado (3). Por tanto, podemos controlar la distribución final de tamaño de las nanopartículas por medio de los parámetros que controlan la tasa de vaporización (fundamentalmente: potencia del haz láser, focalización del haz láser, velocidad relativa entre haz láser o material precursor, aunque no se restringe a estos solamente; otros parámetros como modo de trabajo del haz láser continuo/pulsado, longitud de pulso, ciclo de trabajo, etc. pueden ser también modificados), así como de aquellos que controlan la tasa de enfriamiento/condensación de los vapores y que están fundamentalmente relacionados con la intensidad de la corriente de vapor entre

25

30

el electrodo y contraelectrodo (fundamentalmente: distancia, voltaje y forma geométrica de electrodo-contraelectrodo (5)-(11), naturaleza, densidad y presión de la atmosfera (13) en la que tiene lugar el proceso entre otros).

- 5 Este proceso puede ser llevado a cabo en atmósferas (13) de gases con distinta naturaleza. Por ejemplo, la atmósfera (13) en la que se lleva a cabo el proceso puede estar constituida por Ar, He, Ne, N₂, CO₂, aire, O₂ o mezclas derivadas. En función del tipo de gas empleado, su densidad o presión, la velocidad de arrastre del material vaporizado a consecuencia del campo eléctrico puede diferir significativamente. Para
- 10 controlar la atmósfera empleada se enclaustrará la zona de proceso dentro de un recinto que evite la contaminación por contacto con el exterior a ella. Los mencionados sistemas de control, por ser de uso común en equipos industriales, no se muestran en la Fig. 1.
- 15 Se seleccionará la atmósfera (13) más adecuada en función del tipo de nanopartículas que quieran obtenerse; por ejemplo, en el caso de buscar la formación de nanopartículas de óxidos (como por ejemplo SiO₂, ZnO, ZrO₂, TiO₂, o Al₂O₃, entre otros) se emplearán atmósferas ricas en oxígeno preferentemente, mientras que en el caso de buscar la formación de nanopartículas de elementos puros (como por
- 20 ejemplo, Au, Ag, Pt, o Fe entre otros), se emplearán atmósferas inertes con los vapores de dichos elementos.

Este método de obtención de nanopartículas (9) no se restringe al uso de un único material precursor. Se puede vaporizar un único material precursor (4) (metálico o no

25 metálico) con la composición deseada de las nanopartículas que se desee obtener, así como varios materiales precursores (4) de forma simultanea empleando para ello uno varios haces láser. La única restricción que se impone es que la zona vaporizada por el haz láser focalizado (3) debe de encontrarse en las proximidades de la zona puntiaguda del electrodo (5), típicamente a una de separación entre 1 y 15 mm. Al ser

30 vaporizados los diferentes materiales precursores, sus vapores se mezclarán durante el arrastre y se formarán nanopartículas con una composición mezcla de estos.

La fuente láser que genera el haz láser necesario para conseguir vaporizar el material precursor (4) puede provenir de un equipo láser de cualquier longitud de onda como,

por ejemplo, un láser de CO₂, de CO, de N₂, de Nd:YAG, de Nd:YVO₄, de Er:YAG, de Nd:vidrio, de Yb:YAG; de Rubí, de HeNe, de HeCd, de HeHg, de Cu, de I, de Ar, de Kr, de diodo, de fibra, de disco, químicos, de excímeros, de alejandrita, de esmeralda o de colorante. Sin embargo dicha fuente láser debe emitir un haz láser con una

5 longitud de onda apropiada para que la energía de este haz láser (1) sea absorbida de manera eficiente por el material precursor (4) y consiga vaporizarlo. Debido a sus propiedades ópticas, la mayoría de los materiales precursores aislantes absorben fundamentalmente radiación láser en la región UV e infrarroja lejana del espectro electromagnético, mientras que los materiales precursores metálicos absorben mejor

10 radiación láser UV. La potencia necesaria para este tipo de láseres debe ser suficiente para que el haz láser (1) que emite, una vez sea concentrado por medio del sistema de focalización, sea capaz de vaporizar el material precursor. Por tanto, la potencia necesaria vendrá determinada por las propiedades termofísicas del material: calores específicos, y calores latentes de fusión y evaporación. En una realización

15 particular, la potencia suministrada por el haz láser está comprendida entre 100 y 2000 W, como por ejemplo entre 700 y 1200 W.

Ejemplos

- 20 El método de la presente invención ha sido empleado para producir nanopartículas de SiO₂ así como para crear recubrimientos de estas, de forma controlada en sustratos de poliéster de 100 µm de espesor, sin que estos sufran ninguna alteración química o de forma.
- 25 El material precursor empleado fue sílice pura en forma de hilo, con un diámetro de 0,6 mm, y comúnmente empleada en fibras ópticas. La fuente láser empleada para vaporizarlo fue un láser de CO₂ (dado que la radiación que emite es fuertemente absorbida por la sílice) trabajando en modo continuo y suministrando entre 200-300 W de potencia media del haz láser. El haz láser fue focalizado entre 10-20 mm por
- 30 debajo de la superficie del material precursor por medio de una lente de ZnSe con una longitud focal de 190 mm.

Con el objeto de generar la corriente de vapores hacía el contraelectrodo, se empleó como electrodo una aguja de acero con un diámetro exterior de 1.6 mm, y uno de sus

extremos con forma puntiaguda. Como contraelectrodo se empleó una placa rectangular de cobre con unas dimensiones de 205 mm x 120 mm. El material precursor se alimentó de forma concéntrica a dicha aguja (la cual es hueca internamente). Entre el electrodo y contraelectrodo se establecieron diferencias de potencial entre 20-30 kV. La distancia entre el electrodo y contraelectrodo se ajustó a 15-30 cm y se posicionaron ambos aproximadamente de forma perpendicular (tal y como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1). El establecimiento de dichas condiciones entre electrodo y contraelectrodo da lugar a que el material vaporizado por el haz láser sea transportado hacia el contraelectrodo a consecuencia de la ionización de vapores y atmósfera de proceso y a su interacción con el campo eléctrico existente.

En este caso, el proceso de generación de nanopartículas se llevó a cabo en condiciones atmosféricas estándar (i.e. presión atmosférica, temperatura 20 °C y humedad relativa 30-60%), dado que las nanopartículas que se pretendían obtener eran de SiO_2 .

Empleando las condiciones de proceso anteriores se obtuvieron nanopartículas de SiO_2 tal y como recogemos en la Fig. 2, determinándose por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) un porcentaje atómico de Si del 34.71%, y de 65.29% para el O y no detectándose otros elementos. Esto se corresponde con una razón Si/O de 0,53, confirmándose por tanto que las nanopartículas se componen de SiO_2 .

Empleando condiciones idénticas, se depositó de forma controlada nanopartículas de sílice sobre láminas transparentes de poliéster. En la Fig. 3 recogemos un ejemplo de dichos depósitos. Se produjo la deposición en un área de 35 mm x 35 mm con depósitos de forma geométrica cuadrada de 2,5 mm x 2,5 mm, interponiendo una máscara con la misma forma geométrica inmediatamente antes de la lámina transparente de poliéster.

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como una forma de llevarla a la práctica, sólo queda añadir que en su conjunto y partes que

la componen es posible introducir cambios de forma, materiales y de disposición siempre y cuando dichas alteraciones no varíen sustancialmente dicha invención.

REIVINDICACIONES

- 1.- Método para la síntesis de nanopartículas, su recolección y opcionalmente su depósito controlado sobre superficies, caracterizado porque en el mismo se
- 5 establecen las siguientes fases operativas:
- a) posicionamiento de un material precursor sólido o líquido (4), opcionalmente teniendo lugar dicho posicionamiento en un sistema conectado a un equipo de control de la posición de dicho material precursor (4) que permita un movimiento relativo respecto a un haz láser (1),
 - 10 b) focalización del haz láser (1) por medio de un sistema de focalización (2) adecuado para generar un haz láser focalizado (3) sobre el material precursor (4),
 - c) vaporización de la superficie de material precursor irradiado por el haz láser focalizado (3), estando dicho haz láser focalizado (3) estacionario o dotado de
 - 15 un movimiento relativo respecto del material precursor (4),
 - d) establecimiento de una diferencia de potencial en un rango comprendido entre 5 y 50 kV entre un electrodo (5) y un contraelectrodo (11), estando situado el electrodo a una distancia de entre 1 y 15 mm de separación de la zona de material vaporizado (6),
 - 20 e) arrastre del material vaporizado por medio de su ionización y la de la atmósfera (13) en la cual se lleva a cabo el proceso,
 - f) nucleación y condensación del material vaporizado durante su transporte desde el electrodo (5) al contraelectrodo (11), dando lugar a la formación de nanopartículas (14),
 - 25 g) opcionalmente, interposición de una máscara (12) en la trayectoria del flujo de nanopartículas (14) en caso de que se quiera producir un recubrimiento de nanopartículas (9) con una forma geométrica determinada sobre el contraelectrodo (11) o sobre un material sustrato (10) que se interpone en la trayectoria del flujo de nanopartículas (14) hacia el contraelectrodo (11), y
 - 30 h) recolección o deposición de las nanopartículas (9) para producir un recubrimiento en la superficie del contraelectrodo (11) o del material sustrato (10).

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la deposición de las nanopartículas (14) en la etapa h) se realiza sobre una superficie del material sustrato (10) de 50 mm x 50 mm a 100 mm x 100 mm, para separaciones entre el electrodo (5) y contraelectrodo (11) de 5-30 cm.

5

3.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual se emplea un material precursor (4) con la composición final deseada de las nanopartículas (9, 14) o varios materiales precursores (4) que en su conjunto poseen la composición final deseada de las nanopartículas (9, 14).

10

4.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el material precursor (4) se encuentra en forma de chapa, pletina, varilla, hilo o cinta, preferentemente en forma de hilo.

15

5.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la potencia suministrada por el haz láser (1) está comprendida entre 100 y 2000 W.

20

6.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el sistema de focalización del haz láser (2) consiste en un par de espejos, uno de ellos plano y el otro parabólico.

25

7.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el sistema de focalización del haz láser (2) consiste en una lente simple, una lente de doble foco o un conjunto de lentes.

30

8.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la atmósfera (13) en la que se lleva a cabo el proceso está constituida por Ar, He, Ne, N₂, CO₂, aire, O₂ o mezclas derivadas.

9.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el sistema o sistemas móviles para dotar de movimiento relativo al haz láser (1) con respecto al material precursor (4) en la etapa c) consiste en un robot, en una mesa de coordenadas, o en una combinación de ambos sistemas.

- 10.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el haz láser (1) proviene de un láser de CO₂, de CO, de N₂, de Nd:YAG, de Nd:YVO₄, de Er:YAG, de Nd:Vidrio, de Yb:YAG; de Rubí, de HeNe, de HeCd, de HeHg, de Cu, de I, de Ar, de Kr, de diodo, de fibra, de disco, químicos, de excímeros, de alejandrita, de esmeralda o de colorante.
- 11.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el material vaporizado (6) y la atmosfera en la cual se genera el proceso (13) se ionizan por medio del establecimiento de una diferencia de potencial comprendida entre 20-30 kV entre electrodo (5) y contraelectrodo (11).
- 12.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la forma geométrica del electrodo (5) es tubular con uno de sus extremos afilado y el contraelectrodo (11) es plano.
- 13.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el electrodo (5) es tubular y el material precursor tiene forma de hilo, situándose ambos de manera concéntrica a una distancia de entre 1 y 15 mm.
- 14.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual el material sustrato (10) empleado para recolectar las nanopartículas (14) o a recubrir presenta una forma geométrica similar a la forma geométrica del contraelectrodo (11) empleado.
- 15.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el material sustrato (10) empleado para recoger las nanopartículas (14) o sobre el cual se quiere producir el recubrimiento de estas (9) presenta naturaleza metálica o no metálica.
- 16.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en el cual las nanopartículas generadas (14) adquieren una carga eléctrica.

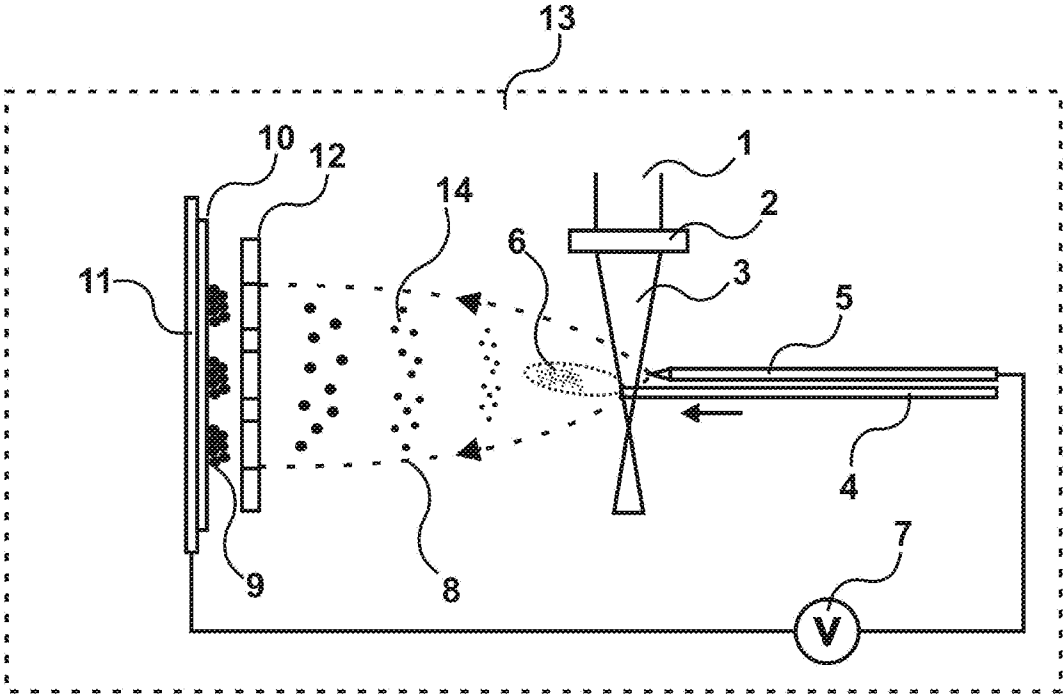


Figura 1.

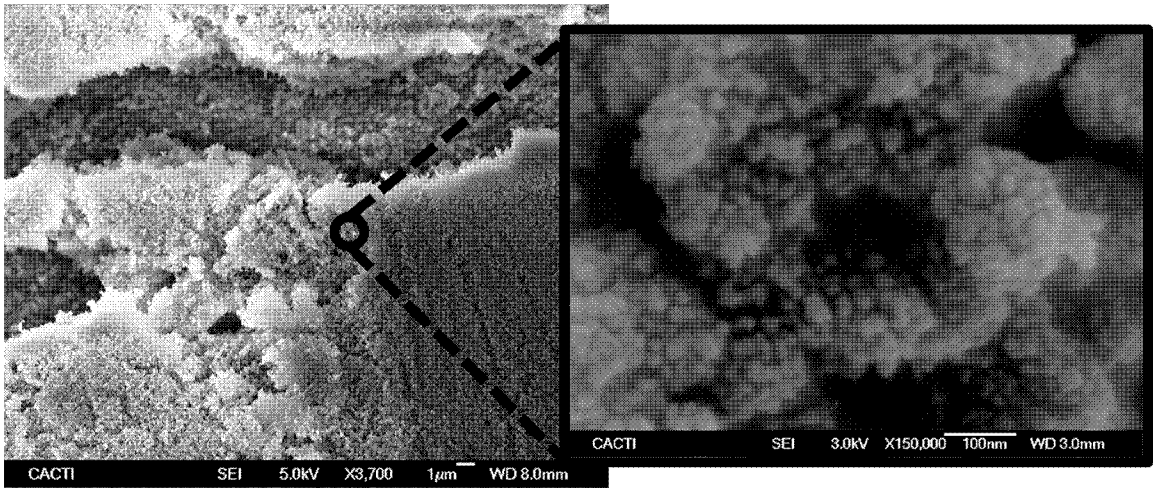


Figura 2.

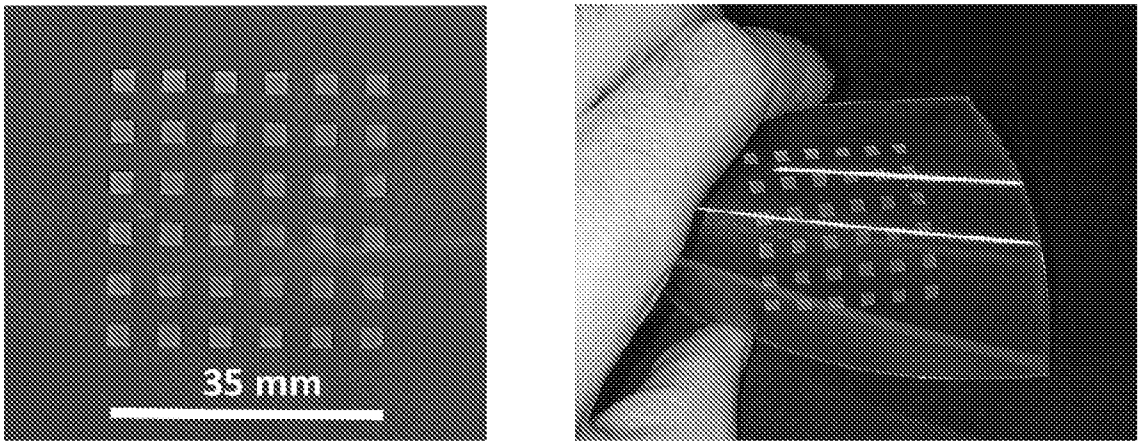


Figura 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070349

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)

B82B, B82Y, C01B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ABDELSAYED, VICTOR; EL-SHALL, M. SAMY; SETO, TAKAFUMI. Differential mobility analysis of nanoparticles generated by laser vaporization and controlled condensation (LVCC). Journal of Nanoparticle Research, 26/04/2006, Vol. 8, N° 3, Pages 361-369, ISSN 88-0764, <DOI: 10.1007/s11051-005-9015-z> abstract, paragraph Experimental Procedure	1-16
A	MAKINO, T., et al. Size classification of Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation in helium background gas. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 22/12/1999, Vol. 69, N° 7, Pages S243-S247, <DOI: 10.1007/s003399900303> paragraph 3.	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"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
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20/07/2018

Date of mailing of the international search report
(24/07/2018)

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
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070349

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HENNEKE, DALE E., et al. Stabilization of silver nanoparticles in nonanoic acid: A temperature activated conformation reaction observed with surface enhanced Raman spectroscopy. Journal of chemical physics, 01/09/2003, Vol. 119, N° 13, Pages 6802-6809, <DOI: : 6802-6809> paragraph 2.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2018/070349

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B33/12 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2018/070349

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)
B82B, B82Y, C01B

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ABDELSAYED, VICTOR; EL-SHALL, M. SAMY; SETO, TAKAFUMI. Differential mobility analysis of nanoparticles generated by laser vaporization and controlled condensation (LVCC). Journal of Nanoparticle Research, 26/04/2006, Vol. 8, Nº 3, Páginas 361-369, ISSN 88-0764, <DOI: 10.1007/s11051-005-9015-z> resumen, apartado Experimental Procedure	1-16
A	MAKINO, T., et al. Size classification of Si nanoparticles formed by pulsed laser ablation in helium background gas. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 22/12/1999, Vol. 69, Nº 7, Páginas S243-S247, <DOI: 10.1007/s003399900303> apartado 3.	1-16

☒ 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:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"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.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
20/07/2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
24 de julio de 2018 (24/07/2018)

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
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2018/070349

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	HENNEKE, DALE E., et al. Stabilization of silver nanoparticles in nonanoic acid: A temperature activated conformation reaction observed with surface enhanced Raman spectroscopy. Journal of chemical physics, 01/09/2003, Vol. 119, N° 13, Páginas 6802-6809, <DOI: : 6802-6809> apartado 2.	1-16

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B33/12 (2006.01)