

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 930 700**

21 Número de solicitud: 202130536

51 Int. Cl.:

C01G 31/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

10.06.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.12.2022

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
Avda. Carlos III, número 9
11003 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

SANTOS IZQUIERDO-BUENO, Antonio J.;
ESCANCIANO IGUALADOR, Marta;
SUÁREZ LLORENS, Alfonso;
YESTE SIGÜENZA, Pilar y
MORALES SÁNCHEZ, Francisco M.54 Título: **FABRICACIÓN DIRECTA DE PRODUCTOS TERMOCRÓMICOS CON ALTA CARGA DE VO₂**

57 Resumen:

Fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂.

La invención consiste en métodos para la fabricación de productos termocrómicos con alta carga de VO₂ de la fase M1 monoclinica, consistentes en el tratamiento térmico controlado de V puro en tubo abierto al aire.

A diferencia de otros métodos de mayor complejidad para fabricar productos con alta carga de VO₂, se usa un precursor de vanadio metálico disponible comercialmente a un precio mucho más económico que el dióxido de vanadio.

Estos métodos son compatibles con el dopado de las partículas mediante impregnación previa del vanadio con otros reactivos.

Así mismo, son objeto de la invención los productos obtenidos, el aparato para su fabricación, el cual es aplicable a otros formatos micro- y nano-estructurados del material más allá de las partículas, como capas delgadas compactas y superficies porosas de vanadio puro, así como algunos de los usos de estos productos.

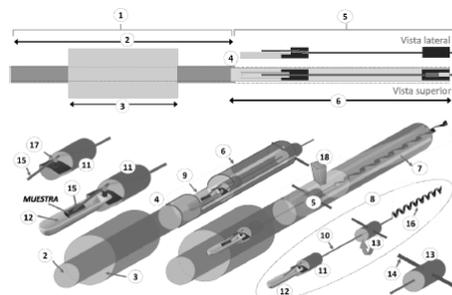


Figura 1

DESCRIPCIÓN

FABRICACIÓN DIRECTA DE PRODUCTOS TERMOCRÓMICOS CON ALTA CARGA DE VO₂

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

10

El vanadio es un elemento de transición con una estructura electrónica incompleta y la consiguiente disponibilidad de múltiples valencias que implican una reactividad química bastante compleja. Tras la oxidación de V, los productos pueden progresar a mezclas de una gran diversidad de estequiometrías, e incluso a muchas variedades cristalinas del mismo polimorfo de óxido de vanadio. En este contexto, el dióxido monoclinico más estable VO₂ (M1) ha recibido la mayor atención entre estas especies ya que se transforma en fase rutilo VO₂ (R) durante el calentamiento, con una transición implícita reversible de comportamiento conductor a comportamiento aislante (*Metal to Insulator Transition*, MIT), que le convierte en el mejor candidato de todos los materiales para diversas aplicaciones como la fabricación de ventanas inteligentes pasivas, la electrónica de conmutación, el almacenamiento de calor y otros usos termocrómicos.

15

20

25

30

Esta invención provee, pues, de un sistema y de métodos a llevar a cabo en este sistema, para fabricar materiales con alta carga de M1-VO₂ y tamaños microscópicos o mesoscópicos (nanopartículas o agregados de éstas, etc.) en estado puro o dopados, que son susceptibles de integrarse en sectores tecnológicos de interés actual. Con la incorporación en el M1-VO₂ cristalino de pequeñas cantidades de átomos ajenos a su red, como W, Mo, Nb, o Fe [Joule 2, 1707-1746, (2018)] se consigue modular la temperatura de transición del MIT a valores más bajos, ya que el VO₂ puro transita de fase sobre los 68°C en el calentamiento, y al enfriar, vuelve a su estado inicial a unos 64°C. Por el contrario, con otros tipos de dopantes como Ge, Al o Cr, las temperaturas de transformación de fase en subida o bajada de temperatura cambian a valores más elevados [J. Appl. Phys. 122, 045304 (2017)].

35

40

45

Por estos motivos, en el sector de los habitáculos acristalados (casas, coches, etc.), se dispondría de un material que integrado en los vidrios, haría que las ventanas dejen pasar a bajas temperaturas la radiación solar con sus componentes visible e infrarroja, pero que, a temperaturas más elevadas, cuando empieza a hacer calor para el usuario

50

(~30-35°C), bloquearían el paso del calor (IR), pero seguiría dejando pasar la luz (iluminación visible). En zonas como Europa o Estados Unidos, los edificios consumen alrededor del 40% de la energía que se genera, y vierten más del 36% de los gases de efecto invernadero [Report: The road to climate-neutrality: Are national long-term renovation strategies fit for 2050? The Buildings Performance Institute Europe (BPIP), Marzo 2021], mientras que el 30% de toda la energía requerida por un edificio se pierde a través de las ventanas. Hoy día se consiguen ahorros considerables con el uso de ventanas inteligentes dinámicas (necesitan electricidad para hacer su función), que es un negocio que no para de crecer en más del 20% anual en los últimos años, y se ha estimado que en 2019 tuvo un mercado de más de 750 M\$ entre edificación y automoción [Patent Application US 2017/0297949 A1]. Las predicciones apuntan a que el negocio global de vidrios inteligentes será de 6.900 M\$ en 2022 y el de los vidrios de baja emisión alcanzaría los 39.400 M\$ en 2024 [AZoM Materials Report: Spray-On Coatings Could Simplify Fabrication of Smart Windows. Agosto 2020, URL: <https://www.azom.com/news.aspx?newsID=54386>]. Por ejemplo, en el edificio *Empire State Building* de Nueva York se han instalado ventanas dinámicas de última generación, y se han reportado ahorros tanto de energía a razón de 2,4M\$ anuales, como de 4.000 toneladas métricas en emisiones de carbono. El proyecto contó con una inversión de 20M\$ para reemplazar 6.500 ventanas de doble cristal, por lo que la inversión se recupera en menos de 10 años. La ventaja del VO₂ es que permitiría fabricar ventanas inteligentes pasivas (la transición MIT es espontánea, solo necesita el calor ambiental), con el consiguiente ahorro energético y la necesidad de menos mantenimiento por no contar con componentes eléctricos ni electrónicos complementarios. El hecho de contar con un producto en formato de micro- o nanopartículas, facilitaría la tecnología de fabricación de la ventana pasiva, ya que permitiría integrarlos en las películas de polímeros que habitualmente unen a los vidrios. También son estas partículas, aditivos idóneos con objeto de integrarlas en una solución, y aplicarlos mediante tecnologías de deposición física como la ruta sol-gel combinada con *deep-coating* o *spray-coating*, que permiten un buen escalado industrial.

La transición MIT del M1-VO₂ ocurre en fracciones de sub-picosegundos, y además del comentado cambio repentino en las propiedades ópticas (marcada variación de las constantes dieléctricas en el rango del IR), sufre un cambio abrupto de las características eléctricas (sobre 4 órdenes de magnitud en la caída de resistividad), por lo que, en otros ámbitos, la transición MIT también se denomina SMT (*Semiconductor to Metal*). Al igual

que el sector de la edificación inteligente, hay otras aplicaciones que se benefician de una bajada del SMT cuando se incorporan al VO₂ impurezas de tipo donadoras: conmutadores ópticos y eléctricos ultrarrápidos, almacenadores de calor, capacitores modulables, microbolómetros, o radiadores térmicos inteligentes para tecnologías solar-térmica o aeroespacial [J. Appl. Phys. 122, 045304 (2017)]. En cambio, mediante la incorporación de dopantes de tipo aceptores en el cristal de dióxido termocrómico, se puede subir la temperatura de SMT, y en este contexto, algunos ámbitos de los sectores de los dispositivos solares o electrónicos también se verían beneficiados por poder disponer de nanopartículas de dióxido de vanadio con capacidad de ser dopadas durante su fabricación.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Muchos protocolos de última generación para la síntesis de nanopartículas adolecen de un control adecuado de las condiciones de mezclas o de transferencia de calor y de masa, los lotes se producen de manera independiente y son poco transferibles a escala industrial, suelen basarse en métodos de vía gaseosa o húmeda relativamente complejos, y muchas veces conllevan el uso o generación de agentes tóxicos o explosivos. Por el contrario, la presente invención implica procedimientos de fabricación de materiales por vía seca, que permiten una tecnología limpia, segura y barata, fácil de implementar incluso para la producción industrial en flujo continuo.

En este sentido, cabe insistir en el hecho de que la mayoría de métodos para sintetizar un producto de alta carga de partículas de VO₂ (M1) se han centrado en reacciones en fase gas o fase líquido [J. Phys. Chem. C 112, 18810-18814 (2008)], entre las cuales la vía hidrotermal ha sido la más explorada porque permite controlar de forma relativamente apropiada la forma y cristalinidad de las partículas, aunque no sea una forma de producción escalable, barata y rápida [J. Phys. Chem. C 118, 16279-16283 (2014)]. Hasta el día de hoy, las reacciones en estado sólido se han utilizado para conseguir partículas de tamaños de micras de manera masiva y con costes más bajos, mediante la reducción térmica del óxido V₂O₅ en amoníaco [Mat. Res. Bull. 43, 2300-2307 (2008)] o ácido oxálico [RSC Adv. 5, 108015-108022 (2015)], o por termólisis [J. Mat. Sci. 3, 3425-3429 (2000)], pero estos métodos conllevan algunas desventajas como condiciones experimentales rígidas, toxicidad del pentóxido, presencias de impurezas y poca estabilidad del producto, y alta agregación de micropartículas para el

primero; y para el segundo, el uso de mezclas de reactivos líquidos para obtener un precursor cristalino, y de disolventes orgánicos y tensioactivos para refinar las partículas, lo que entraña cierta complicación metodológica. Se han conseguido nanopartículas de dióxido con una mezcla de fases M1 y M2 (un polimorfo de transición poco común) sometiendo el pentóxido a reflujo en un disolvente ácido, y aplicando una calcinación posterior [ACS Appl. Mat. Interf. 1, 1899-1905 (2009)], lo que conlleva tiempos largos de proceso. También se han desarrollado otras estrategias para conseguir que las partículas de VO₂ se adhieran a un sustrato, como la vía sol-gel combinada con disolución, la deposición física de vapores por pulverización catódica (*sputtering*), y la deposición de vapores químicos (CVD) o la de pulsos de láser (PLD), que también presentan complejidad e inconvenientes asociados [CrystEngComm. 22, 851-869 (2020)]. Por otro lado, se han conseguido obtener capas de nanotubos de oxinitruro de vanadio mediante vía húmeda por anodización electroquímica de láminas de vanadio [Electrochem. Commun. 43, 31-35 (2014)], mientras que el tratamiento de la superficie de tiras de V policristalino con plasma de oxígeno ha permitido que se formen mezclas del dióxido y del pentóxido de vanadio a temperaturas entre 200 y 600°C [AIP Advances, 5, 097172 (2015)].

Caben destacar una serie de documentos más relevantes que los anteriores, en comparación con la invención realizada en este documento. Por un lado, se presentó la preparación de VO₂ (M1) partiendo de V₂O₃ mediante oxidación térmica [J. Nanosci. Nanotechnol.13, 5469-5473 (2013)]. Aunque en esta publicación, a similitud de las reacciones reivindicadas aquí, las reacciones se realizan en un horno tubular y en un crisol de alúmina, no se parte de vanadio metálico, sino de un óxido en un estado de oxidación inferior al VO₂ como precursor, y las rampas de calentamiento y enfriamiento, la temperatura y el tiempo de reacción son diferentes a las planteadas en la presente invención. Cabe destacar en todo este contexto un logro reciente asociado a las metodologías que se solicitan proteger, la fabricación de microtubos de VO₂ de tipo M1 sobre un sustrato de V₂O₅ mediante un método rápido de oxidación térmica de láminas de V [Commun. Mater. 1, 28 (2020)], que, en contrapartida, necesita del uso de una fuente de calor especial para alcanzar más de 1700°C. Además, en esta publicación se utiliza vanadio metálico como precursor, pero no en forma de micro o nanopartículas, sino en forma de lámina. Por otro lado, se realiza el calentamiento con un perfil de temperatura un tanto indefinido y, dado que la superficie expuesta a la oxidación tiene un formato distinto, el VO₂ que se produce aparece en forma de microtubos

monocristalinos de VO₂ sobre la superficie de la lámina original. Otro documento reciente describe un procedimiento de formación de VO₂ a partir de vanadio metálico mediante oxidación a 450°C en presencia de aire [Opt. Mater. 110, 110438 (2020)], aunque el V se encuentra en forma de una película fina depositada por sputtering de magnetrón sobre una superficie de vidrio o de vidrio cubierto de ITO. Este procedimiento es sólo un ejemplo de los diversos procedimientos de oxidación de capas delgadas de V depositados por diferentes medios, y evidentemente no se parte de vanadio metálico en forma de partículas, ni se obtienen partículas como producto de una reacción de oxidación que se lleva a cabo a una temperatura inferior a la aplicada en la presente invención. Como conclusión, se debe destacar que no existen métodos rápidos, directos, no contaminantes y baratos para la producción de micro- y nano-partículas de VO₂ termocrómico por oxidación térmica controlada de vanadio particulado, lo que argumenta que la solución aquí expuesta supone un salto técnico cualitativo con respecto a lo ya conocido, que va más allá de lo que se supone son la habilidad y la práctica rutinaria propias de un experto en la materia.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención muestra métodos ventajosos que consisten en realizar tratamientos térmicos controlados por debajo de 935°C de nano- y micro-estructuras de vanadio puro dentro de un tubo abierto al aire, para la fabricación de un producto similar al de partida de alta carga de VO₂ puro o de VO₂ dopado de la fase M1 monoclinica (en las demostraciones de idoneidad del método, se ha trabajado con 140 mg de masa de un precursor con formato de agregados micrométricos de nanopartículas de 100-200 nm de diámetro promedio para el V). Además del método de fabricación, los diseños de los dispositivos para llevar a cabo este tipo de fabricación, tanto en flujo discontinuo como en modo continuo, también son objeto de protección de esta invención.

El tratamiento térmico que demuestra la oxidación del V a VO₂ se ha realizado en un reactor de flujo discontinuo de creación propia (Figura 1), que consiste en un horno tubular eléctrico que debe alcanzar más de 1200°C, en el que se aloja un tubo cerámico, al que se le anexa un tubo metálico concéntrico por el que se puede mover de izquierda a derecha un termopar recubierto de acero de alta temperatura. El termopar actúa como eje de un dispositivo de traslación horizontal, que, en el extremo cercano al horno, cruza

interiormente y se fija a un cilindro que está mecanizado de manera que se puede enganchar a él una navecilla de combustión. De esta forma, la punta del sensor de temperatura siempre queda colocada unos milímetros por encima del centro de la barqueta (lugar donde se distribuye una capa de partículas de vanadio en una longitud
5 de 10 mm y un ancho de 4 mm), lo que permite registrar en vivo la temperatura de reacción con gran precisión. El otro extremo del eje también atraviesa y se fija a otra pieza cilíndrica que tiene 2 varillas soldadas transversalmente. Estas pestañas pueden deslizar, sustentándose sobre un corte realizado de manera longitudinal a lo largo del
10 tubo metálico que sirve de guía milimetrada, constituyendo el conjunto un empujador manual para mover el portamuestras adentro o afuera del horno. Cuando las barquetas están fuera del horno, se pueden intercambiar a través de un registro abierto en la parte
15 superior del mismo tubo metálico. De esta manera, al fijar distintas potencias de calentamiento, se pueden ir alcanzando temperaturas crecientes hasta la máxima establecida en el centro del horno, a la vez que se va moviendo el portamuestras hacia
20 el interior. Actuando en la dirección contraria, es posible ir bajando la temperatura de la muestra a mayor o menor velocidad, incluso más rápido si una vez en el exterior, se coloca un conducto que dirija un chorro de aire comprimido sobre la muestra, conducto
25 que se puede colocar sobre el registro de cambio de muestras.

En este sistema de fabricación de flujo discontinuo, tras el debido entrenamiento en su uso, se prepararon rutinas de traslación de muestras para conseguir las velocidades de
30 calentamiento y enfriamiento requeridas, y para obtener mayor o menor tiempo de permanencia en una zona de temperatura máxima constante. La Figura 2 (a-d) presenta perfiles para distintos tratamientos térmicos de un solo ciclo, ilustrativos de varios de los
35 parámetros experimentales utilizados en un elaborado diseño de experimentos factorial y aleatorio, de cuatro factores con 3 niveles, y sus posteriores refinamientos a óptimos, habiéndose comprobado en un total de 103 experimentos diferentes rangos: de rampas
40 medias de calentamiento de entre 4 y 42°C/s, de rampas medias de enfriamiento de entre -0,05 y -8°C/s, de tiempos de permanencia a las temperaturas máximas entre 1 y 1000 segundos, y de temperatura máxima entre 400 y 935°C, además de haber probado
45 ciclos desde 2 hasta 5 repeticiones para experimentos puntuales. A los productos de partida (cristales BCC de vanadio de pureza superior a 99,95%, marca Nanografi AS) y a los productos de reacción, se les realizaron medidas de microscopía electrónica de
50 barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD) para comprobar la naturaleza (composición y estructura atómica) y el tamaño de las partículas. También se adquirieron dos

muestras comerciales de VO₂ Sigma-Aldrich (SA en lo sucesivo) para referencia comparativa (con un 99,9% nominal de VO₂ de acuerdo al suministrador). La Figura 2(e) presenta la superficie del modelo de ajuste al que se llega tras el refinamiento del cálculo de los parámetros para conseguir la máxima capacidad termocrómica en procesos de un solo paso o ciclo (medida como el valor de la entalpía del cambio de fase en el calentamiento, calor absorbido en este cambio, o calor latente, en función de la masa del producto conseguido), cuando tras las primeras conclusiones, se fijan los niveles de los factores de velocidad de calentamiento al máximo (42°C/s) y de velocidad de enfriamiento al mínimo (-0,05°C/s). En este sentido, se han llegado a las siguientes conclusiones, tras el diseño para maximizar la variable respuesta de “calor latente”: Según el ajuste, la forma más directa de lograr la mayor transformación de V en VO₂ (M1) consiste en un solo ciclo de calentamiento rápido a 42°C/s de rampa, seguido del mantenimiento a temperatura en el rango de 820-840°C durante 20-30 s, y un enfriamiento lento posterior a una velocidad de -0,05°C/s. No obstante, se pueden conseguir valores similares con las estas rampas de calentamiento y enfriamiento, usando las combinaciones de temperaturas entre 700 y 935°C, y tiempos de permanencia entre 1 y 320 s, en las regiones indicadas con respuesta >17 J/g (fig. 2(e)). En la figura 3 y la tabla 1 se muestran los parámetros de fabricación, los resultados de calor latente estimados en DSC, y resultados de identificación y cuantificación Rietveld de fases cristalinas en los diagramas de XRD de 13 productos representativos de los 72 experimentos realizados en la primera fase de estudio (muestras 1-13). Se dedujo que usando el calentamiento más rápido, y manteniendo 300 segundos a 550°C (ver muestra 6) y 625°C, se conseguía un producto casi exclusivamente de vanadio y dióxido de vanadio, con mezclas minoritarias de otros tipos de óxidos, por lo que se optó por repetir el proceso con el producto restante varias veces hasta llegar a consumir el vanadio, probando a fijar la rampa de calentamiento (42°C/s), a hacer varias rampas de enfriamiento incluso más rápidas entre las repeticiones (de -0,05; -0,6 y -8°C/s) y con mantenimientos de 150 y 300 segundos a la mayor temperatura de 475, 550 y 625°C (29 experimentos adicionales). Esto ha dado lugar a una segunda ventana de proceso óptima que la presente invención reivindica, por poder ser incluso más adecuada para la producción industrial (más rápida y con menor consumo de energía por la menor temperatura necesaria), consistente en someter a la referida masa de vanadio a dos ciclos térmicos consecutivos de una temperatura y tiempo sostenidos de 625°C durante 5 minutos, con precalentamiento similar (42°C/s) y usando el enfriamiento más rápido (-8°C/s). En XRD, los productos óptimos así conseguidos a las dos temperaturas más

altas (muestra 14 para 550°C y 3 ciclos, y muestra 15 para 625°C y 2 ciclos, las dos con el enfriamiento más rápido) presentan una menor diversidad de óxidos residuales, mejorando el óptimo para un solo ciclo, ya que se obtienen valores de DSC más altos que para un ciclo (~19 J/g para 550°C y 3 ciclos; ~22 J/g para 625°C y 2 ciclos).

5

Muestra	Temp., °C	Tiempo, s	Calentamiento, °C/s	Enfriamiento, °C/s	DSC área pico, J/g
1	475	1	42	-0,6	3,03
2	475	1	42	-0,2	3,11
3	475	1	4	-0,2	4,57
4	550	150	23	-0,4	5,98
5	550	150	42	-0,4	6,32
6	550	300	42	-2,42	7,98
7	475	300	42	-0,2	9,00
8	625	300	42	-0,2	11,49
9	775	600	42	-0,05	13,49
10	775	525	42	-0,05	14,79
11	700	525	42	-0,05	16,67
12	700	600	42	-0,05	18,51
13	775	525	42	-0,05	18,54
14	550 (x3)	300 (x3)	42 (x3)	-8 (x3)	18,80
15	625 (x2)	300 (x2)	42 (x2)	-8 (x2)	22,13
SA1	Producto VO ₂ comercial tal como es suministrado				17-19
SA2	Producto VO ₂ comercial tras molienda manual				22-23

Tabla 1. Muestras representativas del conjunto de experimentos de oxidación de V realizados en distintas fases, con sus parámetros de fabricación, y los valores de entalpía de cambio de fase registrada en el calentamiento (también para VO₂ comercial).

En la figura 3 (izquierda y centro) se demuestra la relación directa entre la presencia de VO₂ y la propiedad termocrómica del producto, y del análisis de la colección de difractogramas (derecha) se concluye que se pueden establecer dos grandes etapas en el progreso de las reacciones oxidativas de un ciclo, en cuanto a las fases mayoritarias presentes. En la primera etapa, además de la formación preliminar de especies oxidadas de vanadio con déficit de oxígeno respecto al monóxido VO (relaciones O/V ≤ 1), principalmente se observa la formación dióxido mediante el consumo de vanadio hasta un nivel de saturación (muestras de 1 a 8) en el que empieza otro periodo en el que el propio dióxido actúa como precursor para la formación del tridecaóxido (muestra 12), del pentóxido junto con un monóxido subestequiométrico en vanadio V_{0,775}O (muestra 13), o de estos tres óxidos (muestra 9) del vanadio en un solo ciclo. En los óptimos de

varios ciclos, además de una mayor concentración de dióxido M1, le acompañan el trióxido y una pequeña fracción de dióxido M2 (muestra 14) o mezclas del trióxido con una mayor cantidad de pentóxido (muestra 15). Los grupos espaciales y sistemas cristalinicos para los que indexaron los óxidos presentes en los difractogramas son los siguientes: Im-3m cúbico en V; P21/c monoclinico en VO₂; Pmmn ortorrómbico en V₂O₅; C2/m monoclinico en V₆O₁₃; Fm-3m cúbico en V_{0,775}O; y I4mmm tetragonal en V₁₆O₃.

Los valores obtenidos para las intensidades de los picos de M1-VO₂ en las curvas de XRD, y del área del pico endotérmico de DSC en las mejores muestras de un solo ciclo, y en la mejor de tres ciclos (principalmente VO₂ M1, acompañado de concentraciones más bajas de V₂O₅, V₆O₁₃, V, y a veces, V_{0,775}O o V₁₆O₃ y/o de VO₂ (M2) de manera minoritaria) están en niveles parecidos a los mostrados por varias medidas de 4 porciones de la referencia comercial de VO₂ tal como fueron suministradas (SA1: 17-19 J/g). Los valores medidos para porciones de la muestra óptima de 2 ciclos (VO₂ M1 acompañado principalmente de porciones minoritaria de V₂O₅ y residual de V₁₆O₃) están en el nivel de 4 medidas realizadas a la referencia comercial después de su paso con mortero de ágata (SA2: 22-23 J/g), moltura similar a la realizada a las muestras oxidadas tras cada experimento. No obstante, el mismo producto comercial ha ofrecido en otras referencias valores muy diversos del mismo parámetro de por ejemplo 16,2 J/g [Appl. Phys. Lett. 116, 251901 (2020)], 17,8 J/g [RSC Adv. 8, 21306-21315 (2018)], o 26 J/g [D. Zomaya, Electronic Thesis and Dissertation Repository 6089 (2019)]. El refinamiento de las partículas microscópicas, aun manteniéndose el estado agregado de nanopartículas, tiene un efecto positivo en las propiedades termocrómicas, y la muestra comercial mostró una subida de entalpía de transformación de unos 5 J/g por el mero hecho de haber sido molturada. También la muestra óptima de 2 ciclos mostró un valor mejorado cuando se realizó moltura manual del producto intermedio del primer ciclo. Algunos autores fabricaron nanopartículas de VO₂ por métodos más complejos y con valores de calor latente similares a los de esta invención [Energy Environ. Sci. 5, 8708-8715 (2012)] [Energy Procedia 17, 1953-1959 (2012)] [J. Mater. Chem. A, 2, 2718-2727 (2014)] [RSC Adv. 5, 108015-108022 (2015)] [Commun. Mater. 1, 28 (2020)].

En cuanto a la morfología y tamaño de los productos obtenidos, se confirma por microscopía electrónica que las nanopartículas de V originales que se oxidaron tal como se suministraron (aglomeradas, con tamaños esféricos aproximadamente de 100-200 nm de diámetro), evolucionaron a agregados de vanadio de similares características en

5 todas las muestras, como se muestra en las micrografías de SEM de la figura 4, representativas de vanadio oxidado levemente (muestra 1, producto tal como se extrae del experimento), de manera moderada (muestra 8, molturada), o completamente (muestra 12, molturada). Sin embargo, ocasionalmente se encontraron otros tipos de texturas (como nanotubos o formaciones facetadas) en estas muestras (ver ejemplos para la muestra 8). La Figura 4 también muestra el aspecto de la muestra comercial de VO₂ en su estado suministrado (SA1) y después de pasar por mortero (SA2).

10

Los métodos de oxidación propuestos también demuestran que los productos fabricados tienen buena estabilidad térmica, y capacidad de ser dopados de manera simple, y en la figura 5 se presentan las curvas de DSC para dos ciclos de calentamientos y enfriamientos sometidos a la muestra SA2, para 10 ciclos similares aplicados a las muestras 13 y 15, así como para 2 ciclos en 3 muestras de vanadio con distintas cantidades de wolframio, a las que se le aplicaron el mismo tratamiento térmico que a la muestra 12. La adición de W sobre V se realizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Como precursor de W se utilizó una disolución acuosa de (meta)tungstato de amonio. Tras cada etapa de impregnación, la mezcla se dejó secar en estufa a 105°C durante 24h. Se realizaron los ciclos de impregnación-secado necesarios hasta conseguir mezclas homogéneas de nanopartículas con contenidos de 3% (muestra W3); 1% (W1); o 0,5% (W05) atómico de W respecto al V.

30

Llama la atención en estas gráficas que el calor latente de transformación de la muestra comercial es muy distinto en el calentamiento y en el enfriamiento, tanto en la forma de los picos como en el área debajo de éstos, mostrando una entalpía exotérmica en el enfriamiento en torno a la mitad del requerimiento del cambio endotérmico registrado al subir la temperatura. La posición de mínimos y máximos de los picos con áreas similares en las muestras 13 y 15 concuerdan con los previstos para el VO₂ de la fase M1 [Joule 2, 1707-1746, (2018)], lo que demuestra la gran pureza del dióxido. Además, las trazadas en el barrido calorimétrico de la muestra SA2 no son tan coincidentes como en los productos de tratamientos térmicos de V, incluso cuando se mezclan con W, y esta replicación reversible y más simétrica de la histéresis termocrómica da idea de su buena estabilidad térmica, que beneficiaría a las potenciales aplicaciones. Por otro lado, en los picos de DSC de las muestras preimpregnadas, hay una bajada (esperada [NPG Asia Materials 10, 581-605 (2018)] [RSC Adv. 8, 10064-10071 (2018)]) en las posiciones de sus mínimos y máximos, lo que implica una demostración de que el dopado ha sido

50

efectivo. Esta bajada de temperaturas de transición a medida que se usó menor cantidad de wolframio es secuencial, y se asocia a un dopado más efectivo.

En definitiva, se muestran el diseño de un equipo y su idoneidad para aplicar métodos para producir productos con alta carga de VO₂ termocrómico, con una serie de ventajas
5 con respecto al estado de la técnica anterior. Las reacciones propuestas en la presente invención son amigables para el medioambiente (*green chemistry*) ya que solo usan la electricidad para calentar un horno de tubo abierto; sin asistencia de reactivos gaseosos ni catalizadores, ni vacío, ni sobrepresión; y con la sola necesidad de condiciones
10 ambientales, y un precursor de V metálico que está disponible comercialmente a un precio mucho más económico que el material con alto contenido de dióxido, y que además se pueden obtener de forma masiva en formato de nanopartículas por vías
15 económicas, como por ejemplo, mediante molienda de bolas de alta energía [Phil. Mag. Lett. 96, 402-408 (2016)]. Nótese que cuando es necesario variar la temperatura de transición MIT, se demuestra, con el caso del wolframio, que se puede realizar el dopaje
20 del dióxido de vanadio mediante pre-impregnación con sales catiónicas diluidas de los polvos de V previa a los tratamientos térmicos. Además, este método de tratamientos termoquímicos es susceptible de aplicarse a películas delgadas nanoporosas o micro-
25 y nano-partículas de vanadio tanto aisladas como depositadas sobre otros sustratos. En definitiva, la invención implica una tecnología de baja complejidad, rápida, limpia y segura (no requiere reactivos complejos y no genera productos nocivos o
30 contaminantes), de vía seca, y escalable a nivel industrial para la fabricación tanto en flujo discontinuo como para flujo continuo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

10 - Figura 1: Esquemas del diseño del sistema de flujo discontinuo de tratamientos térmicos de vanadio para fabricar productos con alta carga de VO₂, y de todas sus partes esenciales. En esta figura se distinguen:

- 15 1.- Sistema de reacción.
2. Tubo reactor.
3. Horno tubular.
4. Unión del sistema de reacción con el sistema de alimentación.
5. Sistema de alimentación.
- 20 6. Tubo metálico.
7. Guía por la que desliza un sistema de traslación y agarre del portamuestras.
8. Sistema de traslación y agarre del portamuestras.
- 25 9. Registro superior o ventana.
10. Eje-termopar.
11. Pieza cilíndrica con enganche para el portamuestras.
- 30 12. Portamuestras.
13. Pieza cilíndrica más alejada de la zona de reacción.
14. Empujador manual.
15. Punta del termopar.
- 35 16. Cable.
17. Enganche para el portamuestras.
18. Canalización para chorro de aire.

40

45 - Figura 2: Algunos de los perfiles de temperatura respecto al tiempo aplicados a nanopartículas de vanadio, consistentes en (a) rampas fijas de calentamiento de 17°C/s, mantenimiento a temperatura máxima de 625°C para tiempos de permanencia variables de 400, 1200 y 1700 s, y velocidad de enfriamiento fija de -0,6°C/s; (b) calentamientos de 4, 17 y 42°C/s hasta 475°C durante 150 s y enfriamiento de -0,6°C/s; (c) calentamiento

50

de 17°C/s hasta 475°C durante 180 s y enfriamientos variables de -0,2, -0,4 y -0,6°C/s; (d) calentamientos de 4°C/s hasta temperaturas de 475, 550 y 625°C durante 130 s y enfriamientos a -0,6°C/s. (e) Superficie de ajuste del óptimo tiempo de permanencia a temperatura máxima, respecto a la misma temperatura máxima, para conseguir productos con los valores más altos de calor latente en DSC, usando un solo ciclo, con rampas de calentamiento de 42°C/s y velocidades de enfriamiento de -0,05°C/s.

10 - Figura 3: Picos de DSC asociados al cambio endotérmico de fase en el calentamiento del VO₂ de fase M1 (izquierda), y diagramas de XRD (derecha) para los productos cuyas condiciones experimentales de oxidación se muestran en la tabla 1 y la referencia SA2.

15 - Figura 4: Estudios de microscopía SEM para productos resultantes de distintas etapas de oxidación, con imágenes de las muestras 1, 12 y SA.

20 - Figura 5: Curvas de DSC del VO₂ comercial (SA2), de las muestras sin dopar con mejor rendimiento, realizadas mediante un ciclo (13) o dos ciclos (15), y de las muestras con distintas cantidades de wolframio (W#) y el mismo tratamiento que la muestra 13. Las muestras 13 y 15 se calentaron y enfriaron 10 veces, y para el resto se hicieron 2 secuencias de calentamiento y enfriamiento durante la medida de DSC.

30 **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

Ejemplos para la obtención de productos con el máximo rendimiento termocrómico a partir de 140 mg de vanadio en forma de partícula, para 1 ciclo (a) y para 2 ciclos (b):

35 - (a) Calentamiento a velocidad de 42°C/s, mantenimiento de la temperatura a 700°C durante 600 segundos, y enfriamiento a -0,05°C/s hasta 50°C.

40 - (b) Calentamiento a velocidad de 42°C/s, mantenimiento de la temperatura a 625°C durante 300 segundos, enfriamiento a -8°C/s hasta 50°C, y repetición del proceso con molienda intermedia.

45 Mientras que el procedimiento de un ciclo es menos complejo a nivel metodológico, requiere más tiempo para el proceso (aproximadamente 4 horas) debido al enfriamiento lento, que se consigue dentro del horno apagado. En cambio, el procedimiento de dos
50

ciclos requiere un tiempo de proceso de poco más de 10 minutos, pero el uso adicional de un dispositivo de enfriamiento forzado para conseguir velocidades de enfriamiento más rápidas que el que se consigue al retirar la masa súbitamente al aire (aplicar una corriente suave de aire comprimido sobre la masa retirada de la fuente de calor, y 5 molturar el producto tras el primer ciclo). De esta manera, se garantizan productos con carga superior al 60% en peso de VO₂ del politipo M1, con valores promedios de calor latente de transición de fase en el calentamiento en los rangos 16-19 J/g (a) y de 21-23 10 J/g (b). Por tanto, el proceso se adecuaría a la calidad requerida.

El sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂ consiste en:

15 - un sistema de reacción (1), que se compone de un tubo reactor (2) y un horno tubular que lo contiene (3);

20 - un sistema de alimentación (5) o sistema de carga y movimiento de las muestras, que consiste en un tubo metálico (6), una guía (7) por la que desliza un sistema de traslación y agarre del portamuestras (8), un registro superior o ventana (9) que permite sacar, introducir y enganchar un portamuestras (12), sobre el que puede colocarse una 25 canalización que arroje un chorro de aire (18), y un eje-termopar (10) que cruza una pieza cilíndrica (11) cercana a la zona de reacción, con un enganche (17) para el portamuestras (12), y otra pieza cilíndrica (13) más alejada de la zona de reacción que dispone de dos pestañas que pasan por la guía del tubo metálico y hace las veces de 30 empujador manual (14) a través de dos patillas unidas a este cilindro, terminando el eje-termopar (10) sobre el portamuestras (12) en el extremo de la punta del termopar (15), justo encima de la zona de reacción, y en un cable (16) en el otro extremo conectado a un dispositivo de lectura y registro de temperatura; y 35

- una unión entre los dos sistemas (4).

40 El sistema de reacción (1) debe ser capaz de dotar a la zona central de una temperatura estable de entre 500 y 1300°C.

45 El tubo de reactor (2) debe estar fabricado en una cerámica técnica como alúmina o mullita, o una aleación metálica de alta temperatura, capaz de resistir la temperatura requerida.

50 La unión (4) entre el sistema de reacción (1) y el sistema de alimentación (5), debe consistir en un sistema de tuerca-contratuerca que aloja y conecta de manera

concéntrica al tubo reactor (2) y al tubo metálico (6) del sistema de carga y movimiento, que tienen el mismo diámetro interno.

5 El sistema de agarre y traslación (8) del portamuestras (12), consiste en un eje-termopar (10), que por cada extremo atraviesa y se fija a los cilindros metálicos (11 y 13), siendo cada cilindro de diámetro exterior algo menor que el diámetro interior del tubo metálico (6) del sistema de carga y movimiento, y el tubo reactor (2) del sistema de reacción.

10 El portamuestras (12) consiste en una navecilla, barqueta o crisol que debe estar construido de un material adecuado que sea inerte a las temperaturas de reacción, como alúmina o mullita.

15 El empujador manual (14) evita que el conjunto denominado sistema de agarre y traslación (8) del portamuestras (12) pueda rotar libremente.

20 El eje-termopar (10) que atraviesa a las piezas cilíndricas (11 y 13), es a su vez, un sistema de medida de la temperatura de la reacción de oxidación en vivo en la punta del termopar (15).

25 El sistema de agarre y traslación (8) del portamuestras (12) permite el deslizamiento de las dos piezas cilíndricas (11 y 13), que, mediante el empujador manual (14), se pueden mover en las dos direcciones contrapuestas del plano horizontal, permitiendo a la muestra moverse desde la zona de reacción hasta la zona de carga y descarga a las velocidades requeridas, o detenerse en el punto elegido.

30 El sistema incorpora una canalización (18), mediante la cual es posible aplicar una corriente variable de aire comprimido sobre el producto de reacción, lo cual es necesario a velocidades de enfriamiento mayores de $-0,6^{\circ}\text{C/s}$ (velocidad máxima de enfriamiento al aire), debiéndose además extraer la muestra rápidamente desde la zona en la que estaba a la temperatura máxima.

35 Este sistema descrito permite fijar las cuatro variables de la reacción de oxidación: la velocidad media de calentamiento, la temperatura máxima a alcanzar, el tiempo de permanencia a la temperatura máxima, y la velocidad media de enfriamiento.

40 En este sistema, una vez caracterizadas las temperaturas de cada punto de calor, y las inercias de calentamiento y enfriamiento, dentro del horno, es posible establecer un diseño automatizado de flujo continuo consistente en una cinta transportadora construida de un material de alta temperatura, con velocidad variable, y dispositivos de
45 carga, descarga y molienda de productos a lo largo del circuito.
50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂ (>60% en peso) puro o dopado, basado en la oxidación de vanadio en formato micro- y nano-estructurado, caracterizado por que la oxidación efectiva de vanadio a un producto de alta carga de VO₂ (M1) se realiza en uno o más ciclos, sometiendo al vanadio a uno o más tratamientos termoquímicos de oxidación de calentamiento rápido a 42°C/s, seguido del mantenimiento a temperatura en el rango de 625 a 775°C durante 300-600 s, y un enfriamiento lento posterior a una velocidad de entre -0,05°C/s y -8°C/s.
- 10
- 15
- 20 2. Fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación efectiva de vanadio a un producto de alta carga y rendimiento (>60% en peso de dióxido, calor latente de 21-23 J/g) de VO₂ (M1) se realiza en un solo ciclo, sometiendo al vanadio a un tratamiento termoquímico de oxidación de calentamiento rápido a 42°C/s, seguido del mantenimiento a temperatura en el rango de 625 a 775°C durante 450-600 s, y un enfriamiento lento posterior a una velocidad de -0,05°C/s.
- 25
- 30 3. Fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, basado en la oxidación de vanadio en formato micro- y nano-estructurado, según reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación de efectividad superior de vanadio a un producto de alta carga (>70% en peso de dióxido, calor latente de 21-23 J/g) de VO₂ (M1) se realiza en dos ciclos, sometiendo al vanadio a dos tratamientos termoquímicos de oxidación consecutivos de calentamiento rápido a 42°C/s, seguidos de mantenimiento a temperatura de 625°C durante 300 segundos, y un enfriamiento rápido posterior a una velocidad de -8°C/s, con moltura intermedia del producto conseguido tras el primer ciclo.
- 35
- 40
- 45 4. Fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga (>60% en peso) de VO₂, según reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa previa de impregnación del vanadio con una disolución del compuesto precursor del elemento dopante y posterior secado en estufa, previos a los tratamientos
- 50 térmicos.

5. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por un diseño que consiste en:
- a. Un sistema de reacción (1), que se compone de un tubo reactor (2) y un horno tubular que lo contiene (3);
 - b. un sistema de alimentación (5) o sistema de carga y movimiento de las muestras, que consiste en un tubo metálico (6), una guía (7) por la que desliza un sistema de traslación y agarre del portamuestras (8), un registro superior o ventana (9) que permite sacar, introducir y enganchar un portamuestras (12), sobre el que puede colocarse una canalización que arroje un chorro de aire (18), y un eje-termopar (10) que cruza una pieza cilíndrica (11) cercana a la zona de reacción, con un enganche (17) para el portamuestras (12), y otra pieza cilíndrica (13) más alejada de la zona de reacción que dispone de dos pestañas que pasan por la guía del tubo metálico y hace las veces de empujador manual (14) a través de dos patillas unidas a este cilindro, terminando el eje-termopar (10) sobre el portamuestras (12) en el extremo de la punta del termopar (15), justo encima de la zona de reacción, y en un cable (16) en el otro extremo conectado a un dispositivo de lectura y registro de temperatura; y
 - c. una unión entre los dos sistemas (4).
6. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según la reivindicación 5, caracterizado por que el sistema de reacción (1) dota a la zona central de una temperatura estable de entre 500 y 1300°C.
7. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según reivindicación 6, caracterizado por que el tubo de reactor (2) está fabricado en una cerámica técnica como alúmina o mullita, o una aleación metálica de alta temperatura, capaz de resistir la temperatura requerida.
8. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la unión (4) entre el sistema de reacción (1) y el sistema de alimentación (5), consiste en un sistema de tuerca-contratuerca que aloja y conecta de manera concéntrica al tubo reactor

(2) y al tubo metálico (6) del sistema de carga y movimiento, que tienen el mismo diámetro interno.

- 5 9. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga
de VO₂, según reivindicación 5, caracterizado por que el sistema de agarre y
traslación (8) del portamuestras (12), consiste en un eje-termopar (10), que por
10 cada extremo atraviesa y se fija a los cilindros metálicos (11 y 13), siendo cada
cilindro de diámetro exterior algo menor que el diámetro interior del tubo metálico
(6) del sistema de carga y movimiento, y el tubo reactor (2) del sistema de
15 reacción.
10. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga
de VO₂, según reivindicaciones 5 y 9, caracterizado por que el portamuestras
20 (12) consiste en una navecilla, barqueta o crisol de un material adecuado que
sea inerte a las temperaturas de reacción, como alúmina o mullita.
- 25 11. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga
de VO₂, según reivindicaciones 9, 9 y 10, caracterizado por que el empujador
manual (14) evita que el conjunto denominado sistema de agarre y traslación (8)
30 del portamuestras (12) pueda rotar libremente.
12. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga
de VO₂, según reivindicaciones 5, 9, 10 y 11, en el que el eje-termopar (10) que
35 atraviesa a las piezas cilíndricas (11 y 13), es a su vez, un sistema de medida
de la temperatura de la reacción de oxidación en vivo en la punta del termopar
(15).
- 40 13. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga
de VO₂, según reivindicaciones 5, 9, 10, 11 y 12, caracterizado por que el sistema
de agarre y traslación (8) del portamuestras (12) permite el deslizamiento de las
45 dos piezas cilíndricas (11 y 13), que, el empujador manual (14), se puede mover
en las dos direcciones contrapuestas del plano horizontal, permitiendo a la
muestra moverse desde la zona de reacción hasta la zona de carga y descarga
50 a las velocidades requeridas, o detenerse en el punto elegido.

- 5
14. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, según reivindicación 5 a 13, caracterizado por que incorpora una canalización (18), mediante la cual es posible aplicar una corriente variable de aire comprimido sobre el producto de reacción.
- 10
15. Sistema para la fabricación directa de productos termocrómicos con alta carga de VO₂, caracterizado por que permite fijar las cuatro variables de la reacción de oxidación: la velocidad de calentamiento, la temperatura máxima a alcanzar, el tiempo de permanencia a la temperatura máxima, y la velocidad de enfriamiento.
- 15
16. Productos de alta carga de VO₂(M1), obtenidos por el procedimiento de fabricación descrito en reivindicaciones 1 a 4.
- 20
17. Uso de los productos de alta carga de VO₂ (M1), obtenidos por el procedimiento de fabricación descrito en reivindicaciones 1 a 4, para aplicaciones térmicas.
- 25
18. Uso de los productos de alta carga de VO₂ (M1), obtenidos por el procedimiento de fabricación descrito en reivindicaciones 1 a 4, para aplicaciones ópticas.
- 30
19. Uso de los productos de alta carga de VO₂ (M1), obtenidos por el procedimiento de fabricación descrito en reivindicaciones 1 a 4, para aplicaciones electrónicas.
- 35
20. Uso de los productos de alta carga de VO₂ (M1), obtenidos por el procedimiento de fabricación descrito en reivindicaciones 1 a 4, para la fabricación de ventanas inteligentes pasivas.

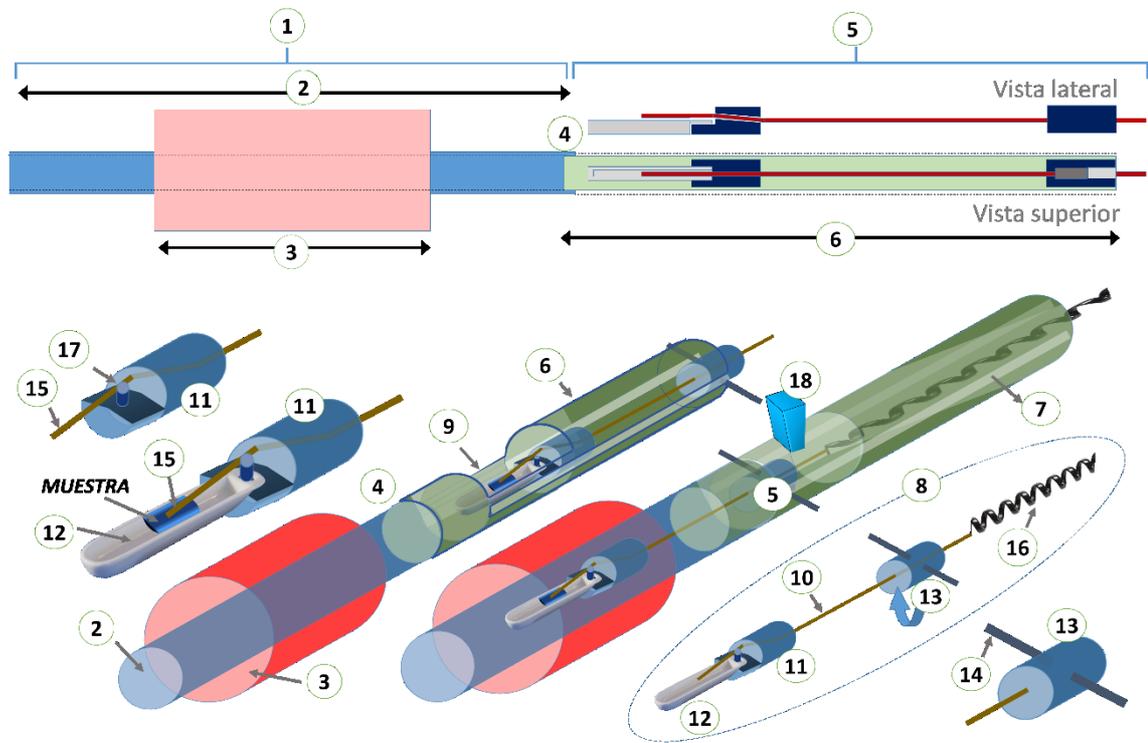
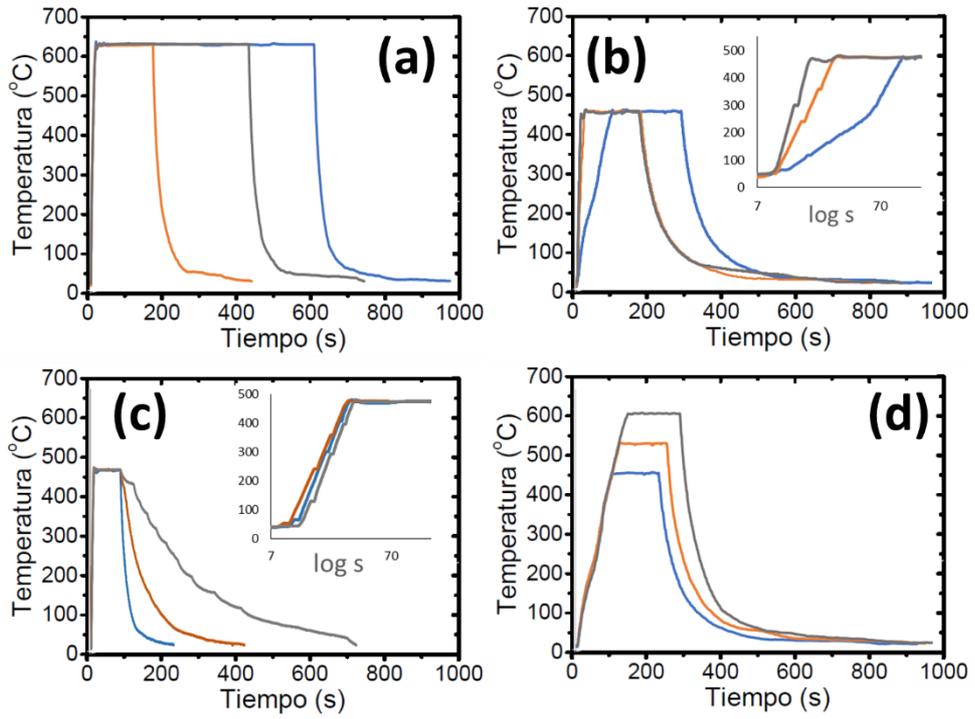


Figura 1



(e) Superficie de Contorno Estimada
 Calentamiento = 42°C/s y Enfriamiento = 0.05°C/s

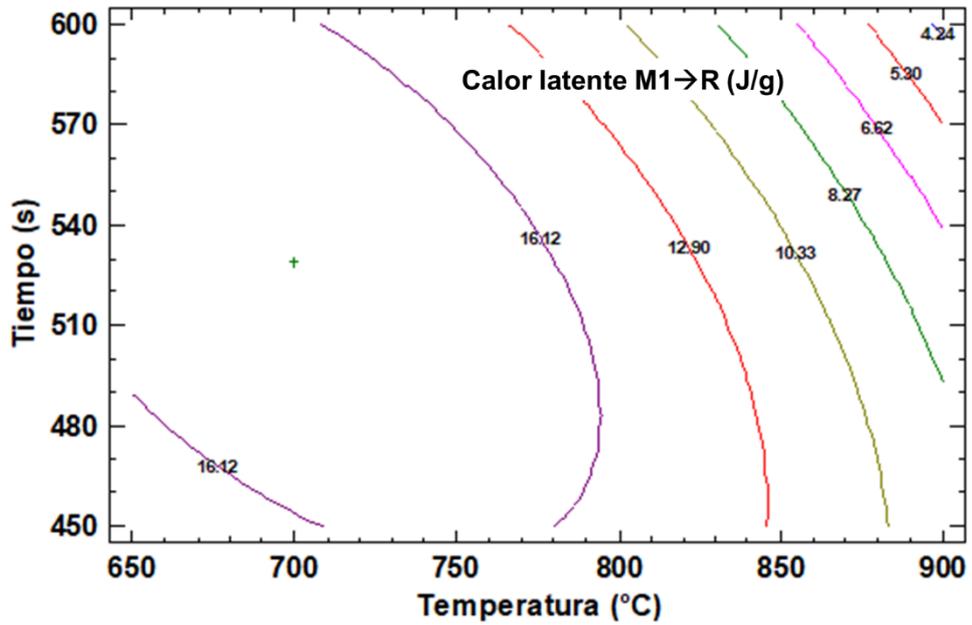


Figura 2

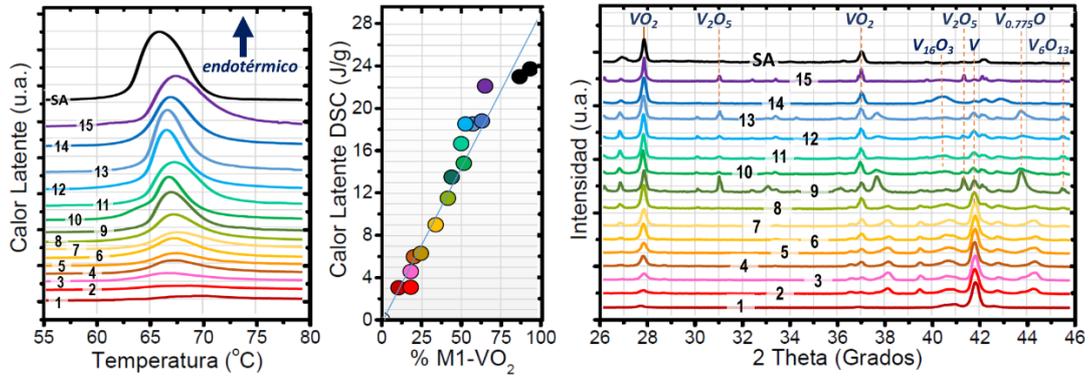


Figura 3

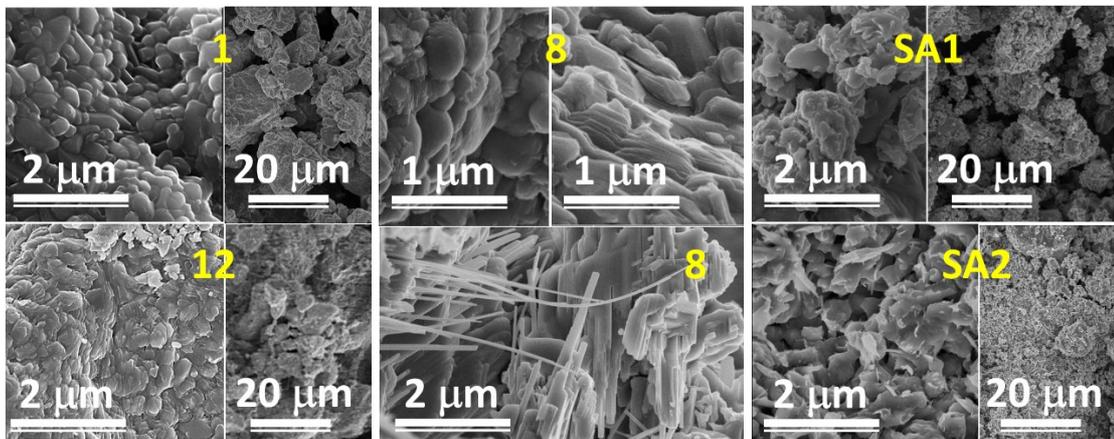


Figura 4

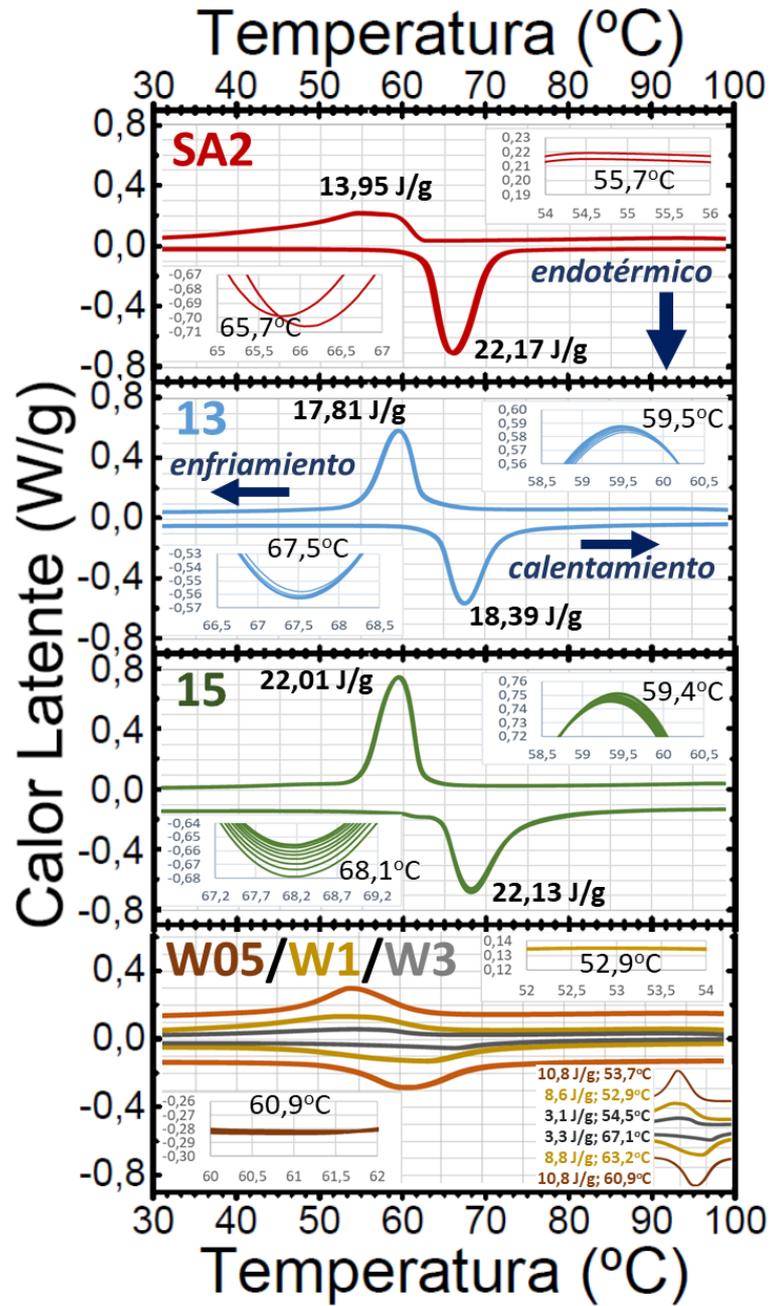


Figura 5



- ②¹ N.º solicitud: 202130536
②² Fecha de presentación de la solicitud: 10.06.2021
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01G31/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LI D B et al. Thermal oxidation of V2O3 nanocrystals: A template method for the fabrication of monoclinic phase VO2 nanocrystals. Journal of Nanoscience and Nanotechnology August 2013 American Scientific Publishers usa. , 31/07/2013, Vol. 13, Nº 8, Páginas 5469 - 5473 [en línea][recuperado el 04-06-2021]. Recuperado de Internet <URL: https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7493 >, ISSN 1533-4880 (print) ISSN 1533-4899 (electronic), <DOI: doi:10.1166/jnn.2013.7493>. Sección 2. EXPERIMENTAL DETAILS.	1-20
A	ZHAO, C., MA, S., LI, Z. et al. Simple and fast fabrication of single crystal VO2 microtube arrays. Communications Materials, 15/05/2020, Vol. 1, Nº 28 [en línea][recuperado el 03/06/2021]. Recuperado de Internet <URL: https://doi.org/10.1038/s43246-020-0031-4 >, ISSN 2662-4443, <DOI: 10.1038/s43246-020-0031-4>. Sección METHODS	1-20
A	ASHOK P. et al. High infrared reflectance modulation in VO2 films synthesized on glass and ITO coated glass substrates using atmospheric oxidation of vanadium. Optical Materials, 30/09/2020, Vol. 110, Páginas 110438 [en línea][recuperado el 04/06/2021]. Recuperado de Internet <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346720307795 >, ISSN 0925-3467, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110438 >. Sección 2. Experimental procedure	1-20

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
30.11.2021

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/2

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

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, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, NPL, XPESP, XPI3E, XPIEE