

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 205**

51 Int. Cl.:

C01G 23/053 (2006.01)

C01G 23/02 (2006.01)

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2004 PCT/FR2004/001038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2004 WO04101436**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2004 E 04742604 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 1626932**

54 Título: **Acuo-oxo cloruro de titanio, procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

09.05.2003 FR 0305619

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.07.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)
3, RUE MICHEL-ANGE
75016 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**BROHAN, LUC;
SUTRISNO, HARI ;
PUZENAT, ERIC;
ROUET, ANNABELLE y
TERRISSE, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 621 205 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acuo-oxo cloruro de titanio, procedimiento para su preparación

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a un acuo-oxo cloruro de titanio, un procedimiento para su preparación, y diversas aplicaciones.

10 **[0002]** La fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio soportado es una técnica de oxidación avanzada que tiene aplicaciones en particular en la descontaminación del agua y el aire. Se basa en la transformación de moléculas en la superficie del dióxido de titanio bajo la acción de la radiación UV en presencia de oxígeno y agua, que puede conducir a la degradación total en elementos simples, tales como CO₂, H₂O, NO₃⁻. La eficacia del fotocatalizador depende de sus propiedades fisicoquímicas, su forma alotrópica, su área de superficie
15 específica o su acidez de superficie. El uso del fotocatalizador depositado sobre un soporte permite evitar las etapas de filtración para recuperar el fotocatalizador en caso de descontaminación del agua o para optimizar el contacto entre los efluentes contaminados y el fotocatalizador en caso de la descontaminación del aire. Los soportes utilizados para el catalizador son variados. Se pueden citar los óxidos (por ejemplo SiO₂ o Al₂O₃) en polvo fibrosos o masivos, la celulosa fibrosa (papel), los polímeros sintéticos y el vidrio. Se puede depositar una capa de TiO₂ sobre
20 un soporte mediante un proceso sol-gel, en el que utiliza directamente un polvo de dióxido de titanio en suspensión, o un precursor como el tetracloruro de titanio o un alcóxido de titanio que se transforma en dióxido de titanio después del tratamiento térmico. Según la fuente de dióxido de titanio, el depósito se puede realizar mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating), pulverización (spray-coating) o por deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition). La adherencia del óxido de titanio en polvo al soporte se obtiene mediante el uso de
25 alcóxidos de silicio y/o titanio en forma polimérica.

[0003] Las películas de TiO₂ depositadas por sol-gel presentan inconvenientes principales con respecto a la abrasión y/o la resistencia a la corrosión de las capas. Son difíciles de obtener en forma de recubrimientos gruesos (> 1 μm) sin agrietar. Las películas son en general bastante frágiles y tienen una baja resistencia a la abrasión.
30 Además, hay generalmente un efecto opuesto entre la adhesión del TiO₂ al soporte y la actividad fotocatalítica específica del TiO₂. Se requieren temperaturas relativamente altas para obtener TiO₂ y lograr buenas propiedades (T = 350, 450 °C), pero en este rango de temperatura hay una difusión de los iones Na⁺ contenidos en el vidrio empleado como sustrato para la capa de TiO₂. Esta difusión es nefasta para la actividad fotocatalítica debido a que los iones de Na⁺ favorecen la recombinación de los pares electrón-hueco, por lo que es necesario interponer una
35 capa barrera, lo cual supone un coste adicional.

[0004] Reichmann, et al., [Acta Cryst. (1987), C43, 1681-1683] han identificado en el producto formado por la reacción espontánea de TiCl₄ con la humedad del aire, un compuesto cuya fórmula, deducida a partir del análisis por difracción de rayos X en un monocristal es [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈, HCl, 7H₂O. Este oxiclорuro se presenta en forma de
40 pequeños cristales incoloros irregulares colocados en medio de un montón de polvo. Estos pequeños cristales irregulares se aíslan del centro de los aglomerados y se someten a varios análisis. La estequiometría de estos cristales corresponde a [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈•HCl₈•7H₂O, y la estructura se construye a partir de un octámero de titanio cúbico. Los datos de este compuesto se publican en una ficha en formato PDF (Powder Diffraction File) 01-078-1628 difundida por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) en el sitio www.icdd.com. Los parámetros de la malla
45 monoclinica son los siguientes: a = 20,30580 (20) Å, b = 11,71720 (18) Å, c = 25,39840 (15) Å, β = 117,201 (6)°, y el grupo de simetría es C2/c. Sin embargo, la presencia de numerosas moléculas de agua cuyos factores de ocupación no son números enteros refleja una distribución de composición y/o un trastorno asociado con una mala calidad de los cristallitos.

50 **[0005]** Las interacciones entre las superficies y las propiedades de las interfaces pueden condicionar el funcionamiento de los materiales; el objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de un precursor de óxido de titanio adecuado para la fabricación de dispositivos en los cuales el óxido de titanio se encuentre en forma de película sobre un sustrato, en particular para la fotocatalisis o para la elaboración de elementos semiconductores.
55

[0006] Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de acuo-oxo cloruro de titanio, el acuo-oxo cloruro de titanio obtenido y sus aplicaciones.

[0007] El procedimiento para la preparación de acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con la invención

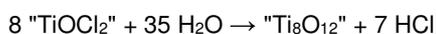
consiste en hidrolizar TiOCl_2 bien en una atmósfera cuyo contenido de humedad sea de entre el 50 y el 60%, bien utilizando un carbonato alcalino A_2CO_3 , para obtener un acuo-oxo cloruro de titanio, en lo sucesivo denominado " Ti_8O_{12} ".

5 **[0008]** El compuesto TiOCl_2 es muy higroscópico, se utiliza en solución en una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico, es decir en forma de una solución acuosa $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$. La concentración de HCl de la solución es preferiblemente de aproximadamente 2 M. La concentración en TiOCl_2 en esta solución es preferiblemente de entre 4 M y 5,5 M. Están disponibles las soluciones comerciales de TiOCl_2 4,3 M o 5 M en una solución concentrada de HCl. El compuesto $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ se designa en lo sucesivo " TiOCl_2 ".

10

[0009] Para hidrolizar el compuesto " TiOCl_2 " manteniéndolo en una atmósfera con un grado de humedad de entre el 50 y el 60%, es particularmente ventajoso colocar una solución de " TiOCl_2 " a temperatura ambiente sobre una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ en las cantidades correspondientes de modo que la humedad relativa sea de entre el 50 y el 60% y dejar reposar durante aproximadamente 5 semanas. La conversión se realiza de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

15

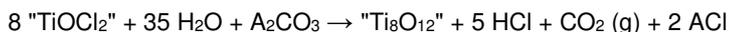


[0010] El ácido sulfúrico presente en el medio de reacción permite eliminar el HCl que se forma.

20

[0011] Cuando la hidrólisis se lleva a cabo mediante un carbonato, se pone en contacto a temperatura ambiente una solución de " TiOCl_2 " y un carbonato alcalino A_2CO_3 en las cantidades correspondientes de forma que $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,5$, preferiblemente $4 \pm 0,1$, y se deja en contacto durante 48 a 72 horas. La conversión se realiza de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

25



[0012] El compuesto " Ti_8O_{12} " se obtiene en forma de cristales mediante el procedimiento de la invención. Tiene la siguiente composición másica: Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, que corresponde a la fórmula $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ del acuo-oxo cloruro de titanio, en adelante denominado " Ti_8O_{12} ".

30

[0013] Dicho compuesto tiene una estructura monoclinica. Los parámetros de la malla monoclinica son los siguientes: $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$, $b = 11,718(7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136(7)^\circ$, y el grupo de simetría es Cc.

35

[0014] El compuesto " Ti_8O_{12} " es soluble en disolventes polares como por ejemplo agua, metanol, etanol, etc. Se puede conservar como " Ti_8O_{12} " en estas soluciones manteniendo el pH en un valor por debajo de 2, lo cual estabiliza el catión $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$,

40

[0015] Las partículas monodispersas de " Ti_8O_{12} " en un disolvente polar se pueden obtener en 24 horas mediante el ajuste de la fuerza iónica de la solución a un valor comprendido entre 10^{-2} y 10^{-3} en Cl⁻. Un ejemplo de forma de realización consiste en introducir en un disolvente polar una cantidad de " Ti_8O_{12} " tal que la concentración de titanio [Ti] sea, por ejemplo, 0,1 M, y una cantidad de cloruro de metal alcalino tal que la concentración de cloruro [Cl⁻] sea de entre 10^{-2} M y 10^{-3} M. En estas soluciones, la adición de iones cloruro promueve la disociación de los cristales " Ti_8O_{12} " y la dispersión de las agrupaciones en el disolvente polar, de forma que los iones de Cl rodean el policatión $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$.

45

[0016] Las soluciones así obtenidas se pueden utilizar para el depósito de capas delgadas formadas por cristales sobre un sustrato. El depósito se puede efectuar mediante las técnicas de recubrimiento por inmersión, pulverización o deposición química de vapor para todo tipo de sustrato, por ejemplo un sustrato de vidrio, o por electrodeposición si el sustrato es un metal. Las capas resultantes tienen una excelente adhesión a los medios de base debido a la interacción química ácido-base entre el policatión cargado positivamente $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$ y el medio básico, por ejemplo, el vidrio.

50

[0017] Las soluciones de " Ti_8O_{12} " también pueden utilizarse para la preparación in situ a temperatura ambiente de las formas habituales de TiO_2 , pero también de nuevas variedades cuya dimensionalidad de red y cuyo tamaño de partículas estén controlados. A través de un control preciso del pH y la selección del disolvente de la solución que contiene el compuesto " Ti_8O_{12} ", se pueden preparar otras formas policondensadas (1D, 2D, 3D) de óxido de titanio. Como se ha mencionado, el mantenimiento de una solución de " Ti_8O_{12} " en un disolvente polar con

55

un pH <2 conserva el "Ti₈O₁₂" en forma de acuo-oxo cloruro de titanio de tal modo que el polication [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]⁸⁻ se estabiliza. En una solución de "Ti₈O₁₂" llevada a un pH de entre 2 y 3, el acuo-oxo cloruro de titanio sufre un principio de hidrólisis y forma un polímero. Si el pH de la solución se encuentra entre 4 y 6, es decir, si la solución tiende hacia el punto de carga cero, el acuo-oxo cloruro de titanio se hidroliza para formar sólidos en 3D. Las partículas más cargadas son más estables y la cinética de policondensación es más rápida que la que se acerca al punto de carga cero. Para retardar la cinética, se utilizan disolventes cuyas constantes dieléctricas son más bajas ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$; $\epsilon_{\text{Etanol}} = 24,3$). El pH de una solución alcohólica se puede reducir por ejemplo mediante la adición de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH).

10 **[0018]** El producto "Ti₈O₁₂" obtenido mediante el procedimiento propuesto es especialmente útil como elemento semiconductor de una célula fotovoltaica. Otro objeto de la presente invención consta de una célula fotovoltaica en la que el elemento semiconductor está constituido por un acuo-oxo cloruro de titanio que puede obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención.

15 **[0019]** El producto obtenible mediante el procedimiento de la invención es además útil como fotocatalizador en los tratamientos de purificación del aire o del agua. La invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de purificación fotocatalítica del aire en el que el catalizador es un acuo-oxo cloruro de titanio obtenible por el procedimiento de la presente invención sobre un soporte, y un procedimiento de purificación fotocatalítica de efluentes acuosos en el que el catalizador es un acuo-oxo cloruro de titanio obtenible mediante el procedimiento de la invención sobre un soporte. Para esta aplicación, se prefiere, en particular, utilizar soluciones monodispersas en las que el diámetro de partícula es de alrededor de 2 nm (OD), lo cual aumenta considerablemente la superficie específica.

20 **[0020]** La presente invención se describe en más detalle a través de los ejemplos proporcionados a continuación, a los cuales no se limita.

[0021] Los soportes utilizados para el depósito de capas de "Ti₈O₁₂" son placas de vidrio limpiadas de antemano con una solución de RBS diluida al 2% en agua pura. La solución de RBS, comercializada por Saint-Gobain, es una solución alcalina que contiene componentes aniónicos tensoactivos, fosfatos, hidratos y agentes clorados.

Ejemplo 1

Preparación del "Ti₈O₁₂"

35 **[0022]** Se colocaron a temperatura ambiente, unos cuantos mililitros de una solución acuosa de TiOCl₂•yHCl (5,5 M) en un secador que contiene 500 ml de una mezcla de H₂SO₄/H₂O para controlar la humedad relativa. Después de varios días, se forman los cristales transparentes, cuyo tamaño varía entre un milímetro y un centímetro. Los cristales obtenidos se almacenan en contenedores sellados para evitar la degradación.

Análisis químico

40 **[0023]** El análisis químico dio la siguiente composición en peso: Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%. Se corresponde con la formulación [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈•HCl•7H₂O del acuo-oxo cloruro de titanio.

Análisis por difracción de rayos X

45 **[0024]** El compuesto resultante se seca y el polvo se somete a análisis por difracción de rayos X. El análisis de la difracción de rayos X obtenido se realizó usando una celda de malla monoclinica centrada en C, determinada para un compuesto de formulación [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈•HCl•7H₂O por Reichmann et coll, anteriormente citados. Se determinaron la posición de las líneas de difracción y sus intensidades integradas a través del programa PROLIX, desarrollado por J. M. Barbet, P. y R. Deniard Brec, ("PROLIX", Treatment of Inel X-ray Curve Detector Powder Diffraction Data: Programa Chains y resultados experimentales). El refinamiento de los parámetros cristalinos se ha realizado mediante el programa U-FIT descrito por Evain, ["U-FIT", A Cell Parameter Program, IMN-Nantes (1992)].

50 **[0025]** A excepción de c y β, los parámetros de malla refinados [a = 20,305(7) Å, b = 11,716(6) Å, c = 25,390(4) Å et β = 115,001(8)°] concuerdan con los obtenidos por difracción en monocristal [a = 20, 3152(11) Å, b = 11,718(7) Å, c = 24,2606(16) Å et β = 111,136(7)°]. Las variaciones registradas se debieron a una elección de malla significativamente diferente entre el refinamiento en polvo y en monocristal.

[0026] Los factores característicos del refinamiento son la diferencia media D entre $2\theta_{obs}$ y $2\theta_{calc}$, o $D = \frac{1}{n_{hkl}} \sum |d(2\theta)| = 0,0108^\circ$ y R , el factor de confianza dado por la siguiente ecuación: $R = \frac{1}{n_{hkl} - n_{var}} \sum (2\theta_{obs} - 2\theta_{calc})^2 = 0,0139^\circ$, donde n_{hkl} es el número de reflexiones tenidas en cuenta, y n_{var} número de variables refinadas.

[0027] El análisis de difracción de rayos X muestra que la obtención de «Ti₃O₁₂» es cuantitativa, y no se identificó ninguna línea espuria. Las indexaciones e intensidades relativas de las líneas de difracción se resumen en la siguiente tabla.

10

<i>hkl</i>	$2\theta_{obs}$ (°)	$2\theta_{calc}$ (°)	Intensidad I/I_o
0 0 2	7,820	7,810	100
1 1 0	8,987	8,982	85
-2 0 2	9,348	9,338	34
2 0 0	9,790	9,773	12
-1 1 2	10,349	10,350	43
1 1 2	13,319	13,296	1
0 0 4	15,650	15,656	6
-1 1 4	16,022	16,019	3
0 2 2	17,054	17,023	3
2 2 -1	17,477	17,465	19
2 2 -2	17,793	17,785	7
2 2 0	18,006	18,019	4
2 2 -3	18,963	18,936	4
4 0 0	19,649	19,617	5
3 1 -5	19,918	19,906	4
3 1 2	20,984	20,990	21
1 3 -1	23,242	23,223	74
1 1 5	23,557	23,566	89
1 3 -2	23,846	23,843	34
0 2 5	24,820	24,839	8
1 3 -3	25,070	25,083	28
5 1 0	25,765	25,753	15
1 3 -4	26,872	26,862	78
3 3 1	28,437	28,427	17
1 3 -5	29,091	29,089	5
2 0 6	29,515	29,493	2
0 4 0	30,461	30,475	6
1 1 -8	30,665	30,638	5
3 3 -6	31,379	31,398	4
0 0 8	31,617	31,614	6
7 1 -3	32,013	32,000	11
3 1 -9	32,645	32,648	5
3 1 6	34,120	34,123	4
5 3 1	35,320	35,302	12
8 0 -6	35,830	35,830	4
0 4 5	36,490	36,498	6
5 3 2	37,265	37,251	9
1 3 -8	37,695	37,690	17
5 3 -8	37,980	37,951	5
4 2 -10	38,655	38,658	10
1 1 9	39,108	39,084	3
3 5 -3	41,057	41,034	3
8 0 -10	41,712	41,700	1
2 4 -8	42,191	42,177	3
3 3 -10	42,567	42,543	1

4 2 7	43,942	43,940	4
2 0 -12	44,384	44,374	8
6 2 5	45,738	45,742	3
5 5 -6	46,465	46,451	7
9 3 -4	46,648	46,673	4
10 0 -2	47,124	47,107	10
3 1 -13	47,971	47,967	10
1 3 -11	48,143	48,159	7
4 4 6	48,935	48,919	1
7 3 -12	50,803	50,813	5
5 5 -9	51,403	51,381	1
7 1 -14	51,920	51,887	3
9 1 3	52,738	52,731	11
12 0 -9	54,938	54,955	1
1 5 9	55,332	55,320	5
1 3 -13	55,889	55,873	2
8 4 3	56,943	56,934	4

[0028] La Figura 1 muestra el patrón de difracción del compuesto del presente ejemplo, superpuesto al diagrama teórico obtenido a partir de los datos de la ficha en formato PDF n.º 01-078-1628 (correspondiente al compuesto descrito por Reichmann et al., anteriormente citado). En el diagrama teórico, las líneas están representadas por un solo trazo vertical coronado por un cuadrado. Parece que las intensidades de línea son sustancialmente diferentes.

Análisis térmico

10 **[0029]** El comportamiento térmico de las muestras secadas a temperatura ambiente se ha estudiado por termogravimetría (TG) y calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

15 **[0030]** Los análisis TG y DSC se realizaron utilizando un dispositivo de SETARAM TG-DSC 111 en muestras de aproximadamente 20 mg calentadas a una velocidad de 5 K/min o 2 K/min en una corriente de argón. La identificación de los gases liberados durante el tratamiento térmico se realizó a través de un dispositivo de LEYBOLD H300CIS.

20 **[0031]** La Figura 2 muestra las curvas de termogravimetría (línea continua) y las curvas de calorimetría de barrido diferencial (línea de puntos) de la fase «Ti₈O₁₂», registradas en atmósfera de argón a una velocidad de calentamiento de 2 K/min (curvas 2A) et 5 K/min (curvas 2B). La pérdida de masa M (en%) se indica en la ordenada como una función de la temperatura T (en °C) indicada en la abscisa.

25 **[0032]** El producto final en forma de polvo obtenido a 400 ° C, corresponde a la variedad anatasa de TiO₂, identificada a partir de su diagrama X de polvo. La reacción de termohidrólisis, observada a aproximadamente 150 °C (Figura 2B), se manifiesta en las curvas de TG/DSC mediante dos picos endotérmicos intensos situados a 110 °C y 148 °C y acompañados de una pérdida de masa rápida. La pérdida de masa experimental (55%) es comparable a la esperada (56%).

30 **[0033]** Se realizó un análisis termogravimétrico diferencial (DTG) para desacoplar los eventos cinéticos de los termodinámicamente controlados. El experimento consistió, después de establecer un gradiente de temperatura, en supeditarla a la pérdida de masa más allá de un cierto umbral de modo que la velocidad de calentamiento disminuye si aumenta la pérdida de masa. El perfil del termograma se modifica significativamente ya que permite diferenciar cuatro cuasi-mesetas (Figura 2A), lo cual sugiere la existencia de intermediarios de reacción. Entre cada meseta, las pérdidas de masa tienen un valor sucesivo de 28%, 14%, 7% y 6%.

Ejemplo 2

Preparación de "Ti₈O₁₂"

40 **[0034]** Se añadió carbonato de sodio a una solución acuosa 5,5 M de TiOCl₂·yHCl en proporciones tales que la relación molar Ti/Ca fuera igual a 4, a continuación, se introdujo la mezcla en una placa de Petri a temperatura ambiente. Se constató la formación de cristales transparentes después de 48 horas. Los cristales se recogieron

como en el ejemplo 1, y se almacenaron en un recipiente sellado.

Ejemplo 3

5 Preparación de una solución de "Ti₈O₁₂"

[0035] Se preparó una solución acuosa de "Ti₈O₁₂" en la que la concentración de titanio [Ti] es de 0,1 M, introduciendo 1,8172 g de "Ti₈O₁₂" preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 en 100 ml de agua ultrapura. Una fracción de la solución obtenida se diluyó diez veces para obtener una solución en la que la
10 concentración de titanio fuera de 0,01 M.

[0036] Para probar la influencia de la fuerza iónica sobre el tamaño de partícula de "Ti₈O₁₂" en la solución, se añadieron cantidades variables de KCl en polvo. Estas cantidades corresponden a la obtención de soluciones cuya concentración de KCl, registrada [Cl], es respectivamente 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ y 10⁻⁴ M. Los diámetros hidrodinámicos de
15 las partículas se midieron por espectroscopia de correlación de fotones usando un equipo Beckman Coulter N4 plus. Las soluciones polidispersas en las que los tamaños de las partículas se distribuyen en varias clases se obtienen por [Ti] = 0,1 M, y [Cl] = 10⁻¹ o 10⁻⁴ M. Las soluciones monodispersas se obtienen por [Ti] = 0,1 M, y [Cl] = 10⁻² o 10⁻³ M. Los diámetros hidrodinámicos para las soluciones monodispersas se indican en la Figura 3. El diámetro hidrodinámico D (en nm) se indica en la abscisa. El porcentaje másico P se representa en la ordenada y los valores
20 correspondientes se indican en las líneas "S 1" y "S 2". La línea S1 corresponde a una concentración en KCl de 10⁻² M y la línea S2 corresponde a una concentración en KCl de 10⁻³ M. Parece que los diámetros se centran alrededor de 2,2 nm. Este valor es similar al determinado a partir de los datos cristalográficos y corresponde a un grupo de "Ti₈O₁₂" rodeado de átomos de cloro y moléculas de agua como el que se muestra en la Figura 4.

25 Ejemplo 4

Realización de depósitos de "Ti₈O₁₂" por recubrimiento por inmersión sobre vidrio

[0037] Se preparó en un vaso de precipitados de una solución alcohólica de "Ti₈O₁₂" con una concentración
30 de titanio de 0,35 M, mediante la introducción de 3,8161 g de "Ti₈O₁₂" en 60 ml de etanol anhidro. El vaso de precipitados con la solución se colocó en un soporte de altura ajustable. Se fijó una placa de vidrio del tipo "portaobjetos de microscopio" con una pinza y se sostuvo verticalmente por encima del vaso de precipitados. El depósito se llevó a cabo por la técnica de "recubrimiento por inmersión" o "dip coating", que consiste en sumergir la placa de vidrio en la solución y después retirarla a una velocidad constante. Después de la inmersión, la placa se
35 secó al aire durante aproximadamente 5 min. Esta operación se realizó cinco veces. La placa se coloca a continuación en un horno en el que se sometió a un tratamiento térmico consistente en un aumento de la temperatura hasta 300 °C en dos horas, manteniendo esta temperatura durante 4 h, y enfriándola después hasta 20 °C en 4 horas.

[0038] El depósito obtenido sobre la placa de vidrio tiene forma de una capa homogénea y transparente de un espesor, determinado por microscopía electrónica de barrido (MEB), de 100 nm. La Figura 5 muestra la imagen MEB de una sección transversal del depósito. El diagrama de difracción de rayos X del depósito, representado en la
40 Figura 6 tiene dos grandes extensiones situadas alrededor de 12,7 ° y 23,7 ° correspondientes a las distancias interreticulares de "Ti₈O₁₂" amorfo y dos picos estrechos a 16,1 ° y 31,8 ° atribuibles a una fase cristalizada no identificada. Teniendo en cuenta las respectivas alturas de los picos, la fase de "Ti₈O₁₂" se puede considerar mayoritaria. Los espaciados interreticulares de esta fase no identificada, calculados a partir de los ángulos en 2θ =
45 16, 1° y 31, 8° mediante la ecuación $2d\sin\theta = n\lambda$, con $\lambda = 1,5418$ (anticátodo de cobre) son respectivamente de 5,47 Å y de 2,82 Å.

50 Ejemplo 5

Realización de depósitos de "Ti₈O₁₂" por recubrimiento por inmersión sobre vidrio

[0039] Se preparó una solución alcohólica de "Ti₈O₁₂", donde la concentración de titanio es de 0,1 M, introduciendo 1,8172 g de "Ti₈O₁₂" en 100 ml de etanol anhidro. Los depósitos se realizan de acuerdo con el
55 procedimiento conocido como "recubrimiento por inmersión" descrito en el ejemplo 4. Después de cada depósito, la placa de vidrio se secó en el horno a 75 °C. Así, se realizaron 5 depósitos en cada placa. Para probar la influencia de un tratamiento térmico sobre la estructura de los depósitos, las placas de vidrio se han sometido a los siguientes programas de temperatura:

Muestra n.º	Tratamiento térmico		
	Temperatura °C	Velocidad de aumento de la temperatura (°C/min)	Duración (horas)
1	75	horno	1h 30
2	75	2	3
	155	2	4
3	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
4	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
5	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
	420	2	4

[0040] El depósito obtenido sobre la placa de vidrio tiene un espesor, determinado por MEB, de 200 a 250 nm. En la figura 7, que representa la imagen MEB de una sección transversal del depósito correspondiente a la muestra n.º 3, la zona clara sensiblemente vertical en el centro de la figura muestra un gel de "Ti₈O₁₂", y la zona oscura la derecha de la figura muestra el sustrato de vidrio. Los diagramas de difracción de rayos X se muestran en la Figura 8. Las curvas corresponden a tratamientos n.º 1, n.º 2, n.º 3, n.º 4 et n.º 5, desde abajo. Los diagramas muestran los masivos situado alrededor de 12,7° y 23,7° correspondientes a distancias interreticulares de "Ti₈O₁₂", y las líneas situadas alrededor de 31,8° (para las muestras n.º 2 y n.º 3) y alrededor de 16,1° que corresponden a las distancias interreticulares de 5,47 Å y 2,82 Å características de la fase desconocida también obtenida en el ejemplo 4.

Ejemplo 6

15 Realización de depósitos de "Ti₈O₁₂" sobre vidrio mediante recubrimiento por rotación

[0041] En un vaso de precipitados que contiene cristales de "Ti₈O₁₂" disueltos en 5 ml de etanol se añadió gota a gota, usando una bureta, una solución alcohólica de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en la proporción molar $R = \text{Ti} / \text{TMAOH}$, de forma que: $1,5 \leq R \leq 3$. Aunque la adición de TMAOH se interrumpió antes de la aparición del precipitado de dióxido de titanio TiO₂, la solución clara evoluciona con el tiempo volviéndose viscosa. Además, parte de la mezcla de solución se deposita rápidamente en el cristal mediante recubrimiento por rotación. La distribución de los depósitos por recubrimiento por rotación o "spin-coating" se realiza mediante la rotación de un pequeño volumen de solución en el vidrio, a una velocidad, aceleración y duración de rotación controladas.

[0042] Para observar la influencia de R en el tamaño de grano durante el depósito sobre el vidrio por "spin-coating", se han utilizado diferentes soluciones. Las cantidades de compuestos utilizadas se indican en la siguiente tabla.

"Ti ₈ O ₁₂ " (g)	TMAOH (g)	R = Ti/TMAOH
0,500	0,3428	1,5
0,500	0,2493	2
0,500	0,1558	3

[0043] La fotografía MEB, que aparece en el lado izquierdo de la Figura 9, ilustra el tamaño de partícula obtenido para R = 1,5. El histograma de distribución de la superficie de los granos, donde el área A en nm está en el eje de abscisas, aparece en la parte derecha de la Figura 9. Hay una muy buena homogeneidad de la dispersión de las partículas, lo cual se traduce en una tasa de recubrimiento del 8%, con una superficie media de partícula de aproximadamente 300 nm², o un diámetro de aproximadamente 17 nm. El tamaño de partícula disminuye a medida que aumenta la relación Ti/TMAOH, es decir, cuando el pH de la solución alcohólica disminuye. La realización de depósitos en el vidrio mediante "spin-coating", para las relaciones Ti/TMAOH en un medio alcohólico, permite

obtener partículas monodispersas fuertemente adheridas al soporte cuyos diámetros pueden ir de 100 nm a 3 nm.

Ejemplo 7

5 Electrodeposición de "Ti₈O₁₂" sobre un soporte metálico

[0044] Se preparó una solución alcohólica de "Ti₈O₁₂" con una concentración de titanio de 0,04 M, introduciendo 0,7269 g de "Ti₈O₁₂" en 100 ml de metanol anhidro. A continuación, se polarizó un electrodo que consta de un tipo de membrana "de vidrio sinterizado" Whatman de 25 mm de diámetro (diámetro de poro de 20 nm) recubierta de una película delgada de oro por evaporación al vacío, a -0,5 V con respecto a un electrodo de calomelanos de referencia durante una hora. La cantidad de corriente pasada corresponde a 1300 culombios. El análisis EDX mediante Microscopio electrónico de barrido (MEB) reveló una relación cercana de Ti/Cl = 4 u 80% de titanio. La imagen MEB que aparece en la Figura 10 indica un depósito relativamente uniforme formado por un aglomerado de granos de 10 nm de diámetro que delimita poros de entre 10 nm y 20 nm de diámetro. Teniendo en cuenta la relación Ti/Cl = 4, el 75% del titanio se encuentra en forma de TiO₂, y el resto está en forma de "Ti₈O₁₂".

Ejemplo 8

[0045] Se preparó una solución alcohólica de "Ti₈O₁₂" con una concentración de titanio de 0,01 M, introduciendo 0,1817 g de "Ti₈O₁₂" en 100 ml de metanol anhidro. A continuación, se polarizó un electrodo que consta de un tipo de membrana "de vidrio sinterizado" Whatman de 25 mm de diámetro (diámetro de poro de 20 nm) recubierta de una película delgada de oro por evaporación al vacío, a -0,2 V con respecto a un electrodo de calomelanos de referencia durante seis horas. La cantidad de corriente pasada corresponde a 1750 culombios. El análisis EDX en Microscopio electrónico de barrido (MEB) reveló una relación estrecha Ti/Cl = 82/18. Teniendo en cuenta la relación Ti/Cl 78% del titanio se encuentra en forma de TiO₂, el resto se encuentra en forma de "Ti₈O₁₂".

[0046] La imagen de MEB aparece en la Figura 11 y muestra la estructura porosa del depósito.

Ejemplo 9

[0047] La actividad fotocatalítica del depósito llevada a cabo según el ejemplo 4 se mide usando un test de degradación de metanol en fase gaseosa. Se introduce un volumen de 6 ml de aire saturado en metanol a 16,3 °C, que corresponde a una concentración de 500 ppm, en el reactor usando una jeringa de gas. El conjunto se mantiene a oscuras entre 2 y 3 horas para alcanzar un equilibrio, y después se somete a radiación UV ($\lambda = 360$ nm). Se observa una disminución de la concentración de metanol de 515 ppm a 440 ppm en 6 horas, lo cual corresponde a una velocidad de degradación inicial de 12,5 ppm h⁻¹.

[0048] Los resultados de la actividad fotocatalítica del depósito se muestran en la Figura 12. Los puntos atravesados por una línea vertical representan la evolución en función del tiempo de la concentración de metanol (valor M en unidades arbitrarias en el eje izquierdo) y los puntos no atravesados representan la evolución en función del tiempo de concentración en CO₂ (valor C en unidades arbitrarias en el eje derecho). Las diferentes zonas indicadas en la figura corresponden a los parámetros ensayados. El área designada "Obs" corresponde al equilibrio, las dos zonas "UV" corresponden a la irradiación UV, la zona "UV+H₂O" corresponde a una irradiación de UV y una inyección de H₂O la zona "Obs+H₂O" corresponde a un equilibrio con inyección de H₂O.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de acuo-oxo cloruro de titanio **caracterizado porque** consistir en la hidrolización de TiOCl_2 bien en una atmósfera cuya tasa de humedad se mantiene entre el 50 y el 60%, o mediante un carbonato alcalino A_2CO_3 .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** TiOCl_2 se encuentra en forma de una solución acuosa $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la concentración de HCl de la solución es de aproximadamente 2 M.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la concentración de $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ es de entre 4 M y 5,5 M.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución de $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ se coloca a temperatura ambiente sobre una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ en las cantidades correspondientes de forma que la humedad relativa es de entre el 50 y el 60% y se deja en contacto durante aproximadamente 5 semanas.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se ponen en contacto a temperatura ambiente una solución de $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ y un carbonato alcalino A_2CO_3 en las cantidades correspondientes de forma que la relación $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,5$, y se dejan en contacto entre 48 y 72 horas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0, 1$.
- 25 8. Acuo-oxo cloruro de titanio susceptible de ser obtenido según el procedimiento de la reivindicación 1 en forma de cristales con la siguiente composición másica: Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, que corresponde a la fórmula $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **caracterizado porque** presentar una estructura monoclinica, los parámetros de la malla monoclinica son $a = 20,3152 (11) \text{ \AA}$, $b = 11,718 (7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136 (7)^\circ$, y el grupo de simetría es Cc.
- 30 9. Acuo-oxo cloruro de titanio en forma cristalina de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se forma a partir de partículas monodispersas en un disolvente polar.
- 35 10. Acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** dichas partículas tienen un diámetro hidrodinámico centrado alrededor de 2,2 nm.
11. Acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** estar en forma de película delgada sobre un sustrato.
- 40 12. Acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el sustrato es vidrio.
13. Elemento semiconductor, **caracterizado porque** estar constituido por un acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12.
- 45 14. Procedimiento de purificación del aire por fotocatalisis, **caracterizado porque** el catalizador es un acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12.
- 50 15. Procedimiento de purificación de efluentes acuosos por fotocatalisis, **caracterizado porque** caracterizado porque el catalizador es un acuo-oxo cloruro de titanio de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12.

Fig. 1

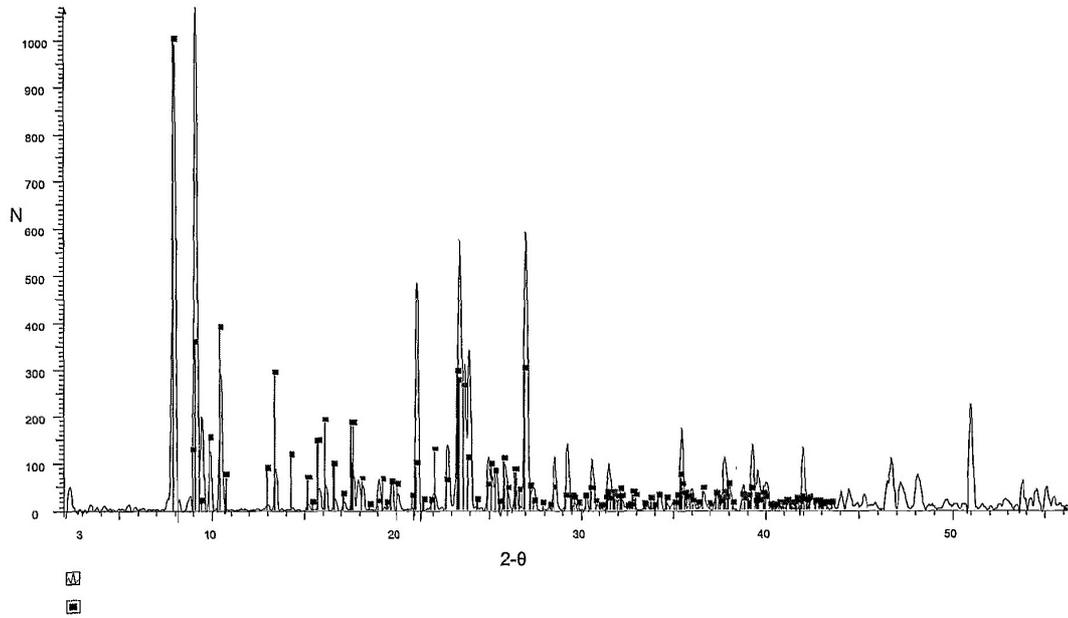


Fig. 2

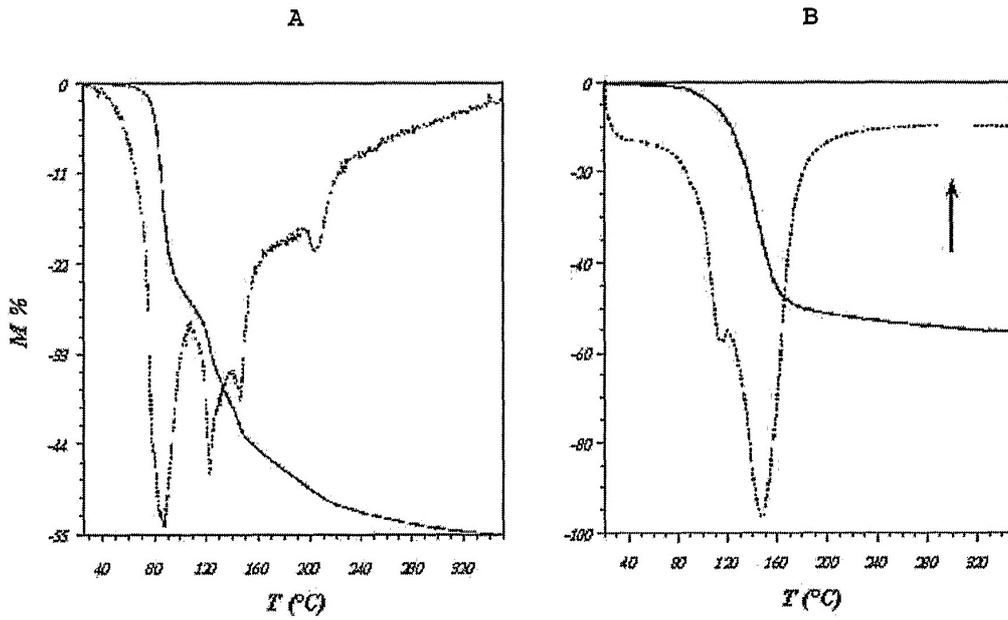


Fig. 3

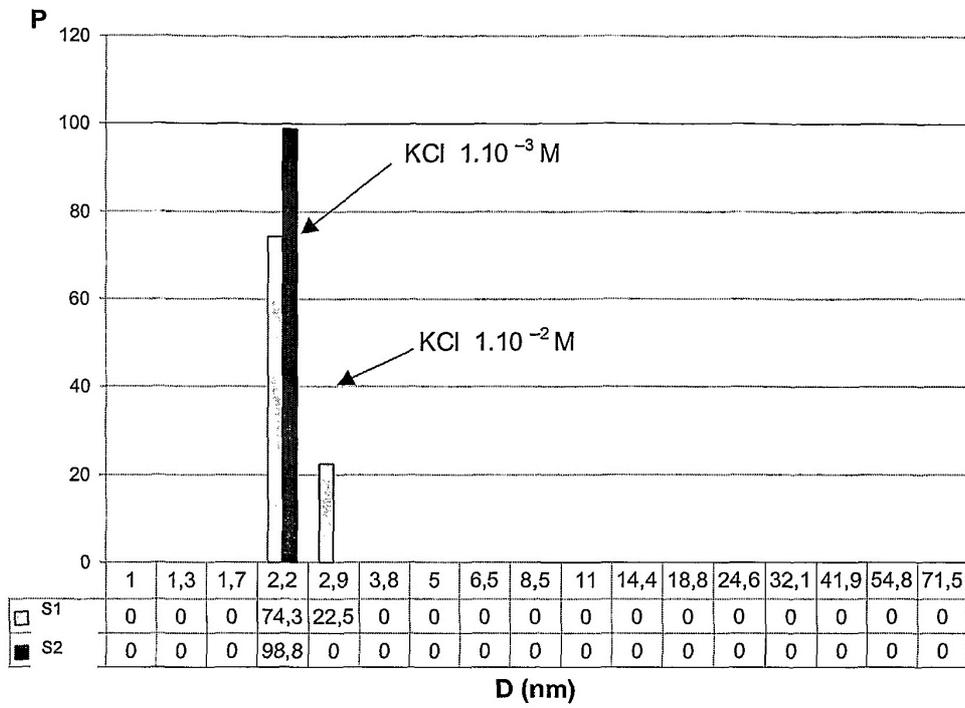


Fig. 4

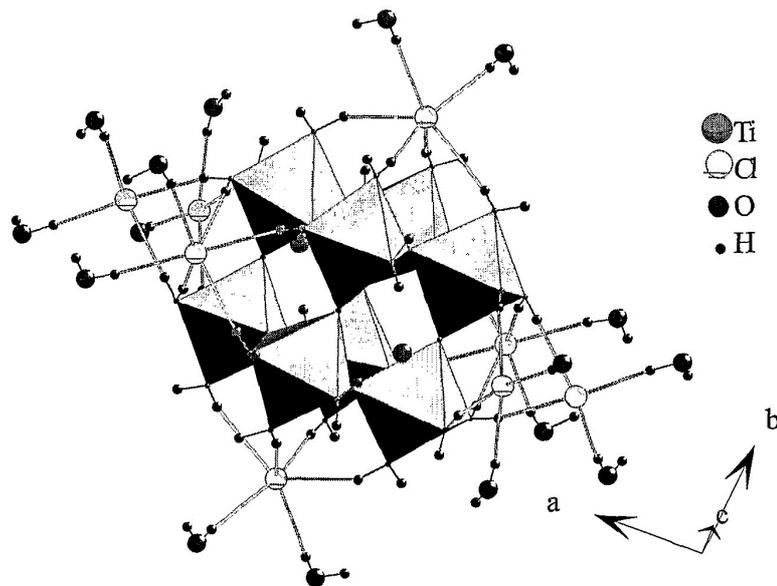


Fig. 5

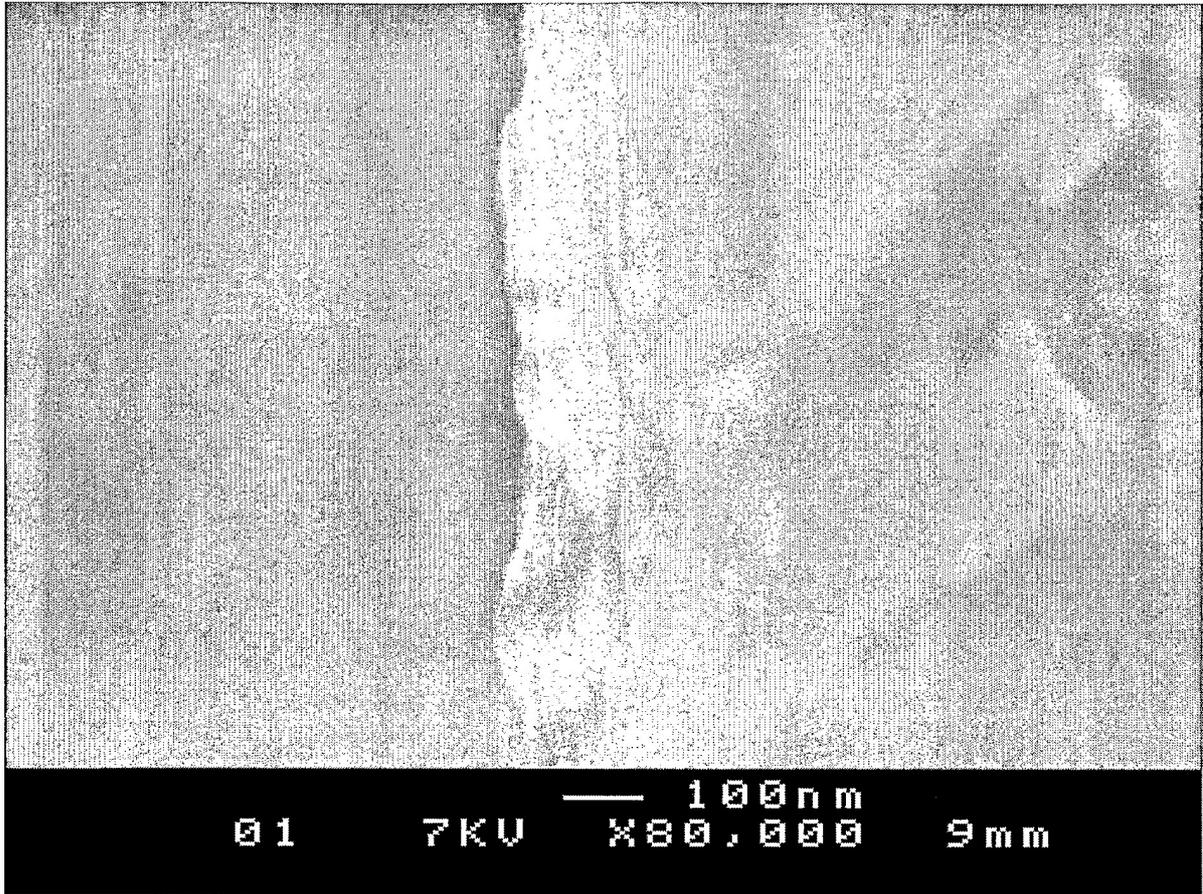


Fig. 6

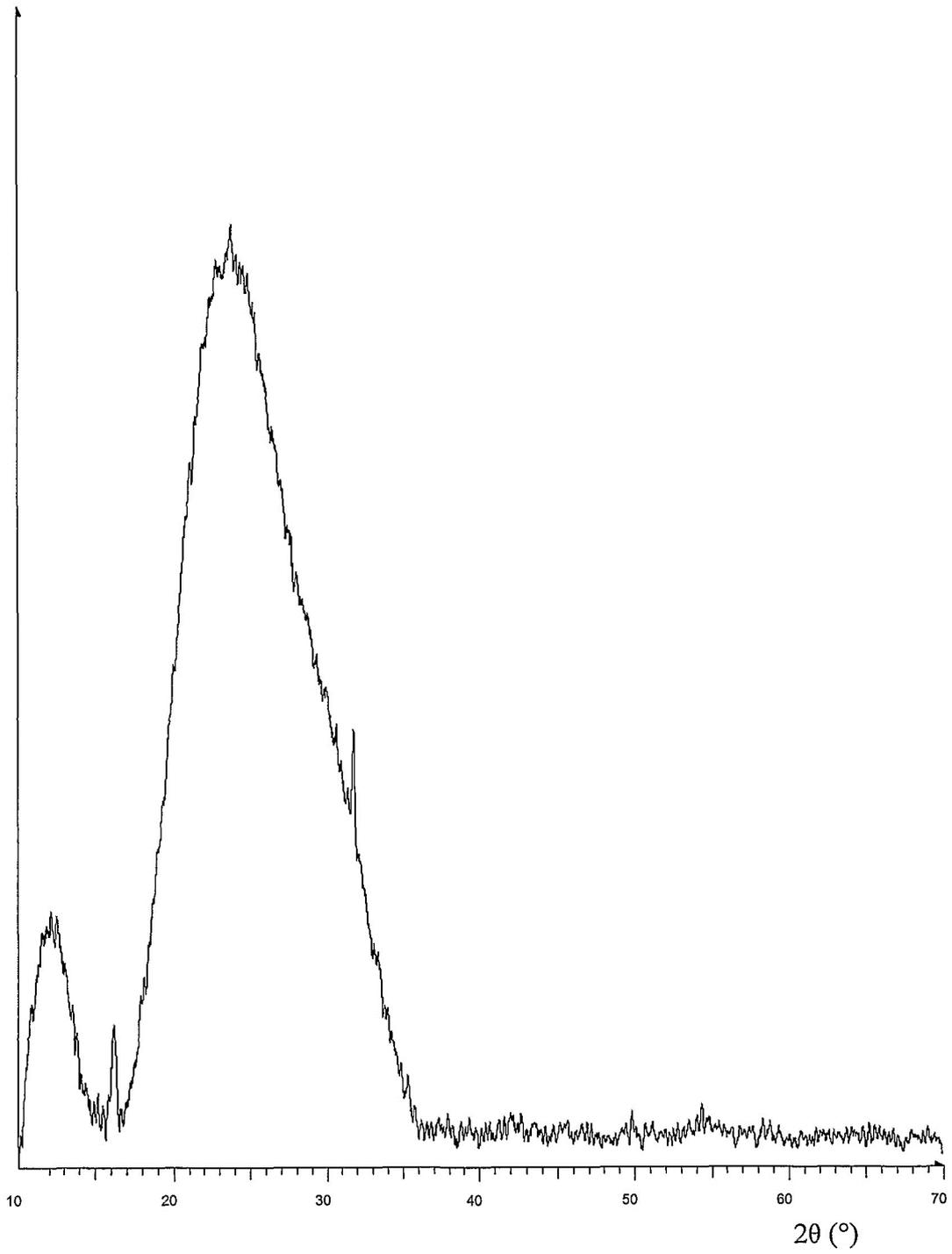


Fig. 7

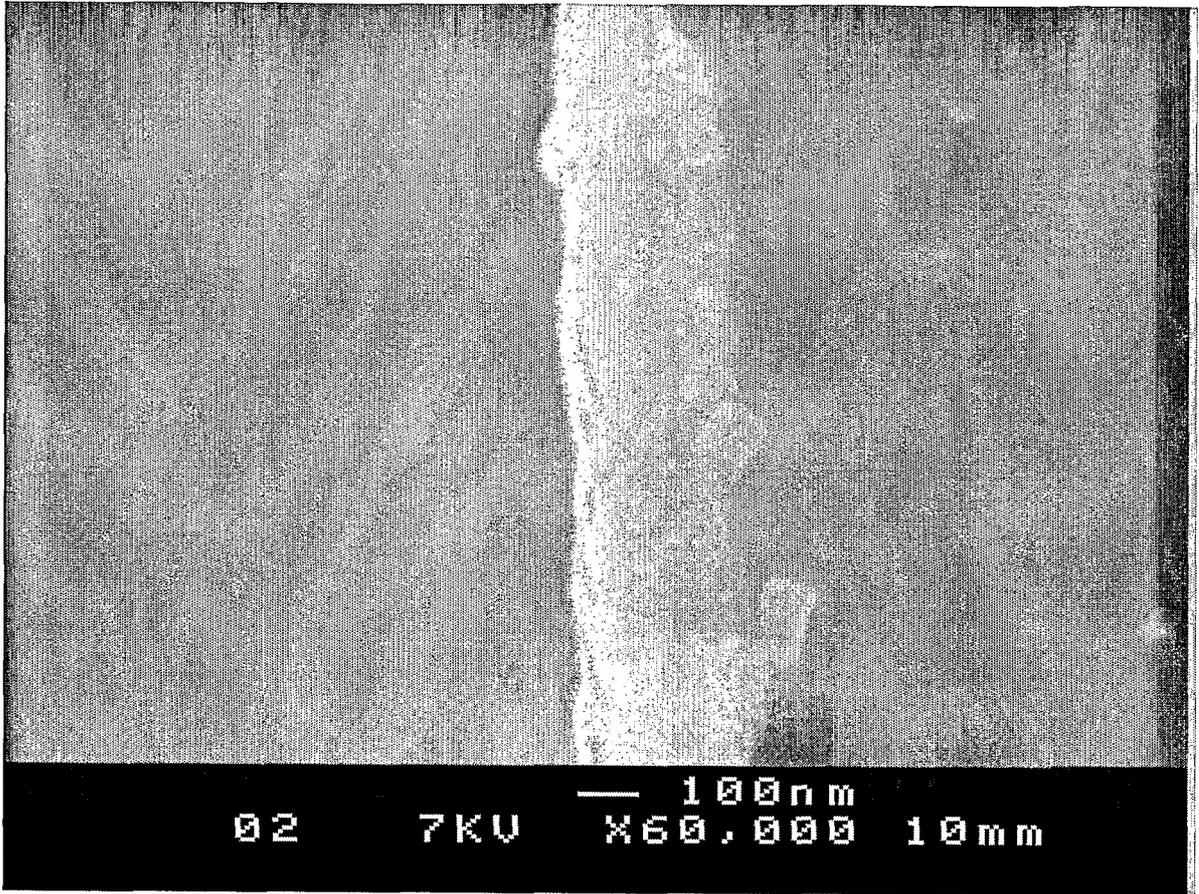


Fig. 8

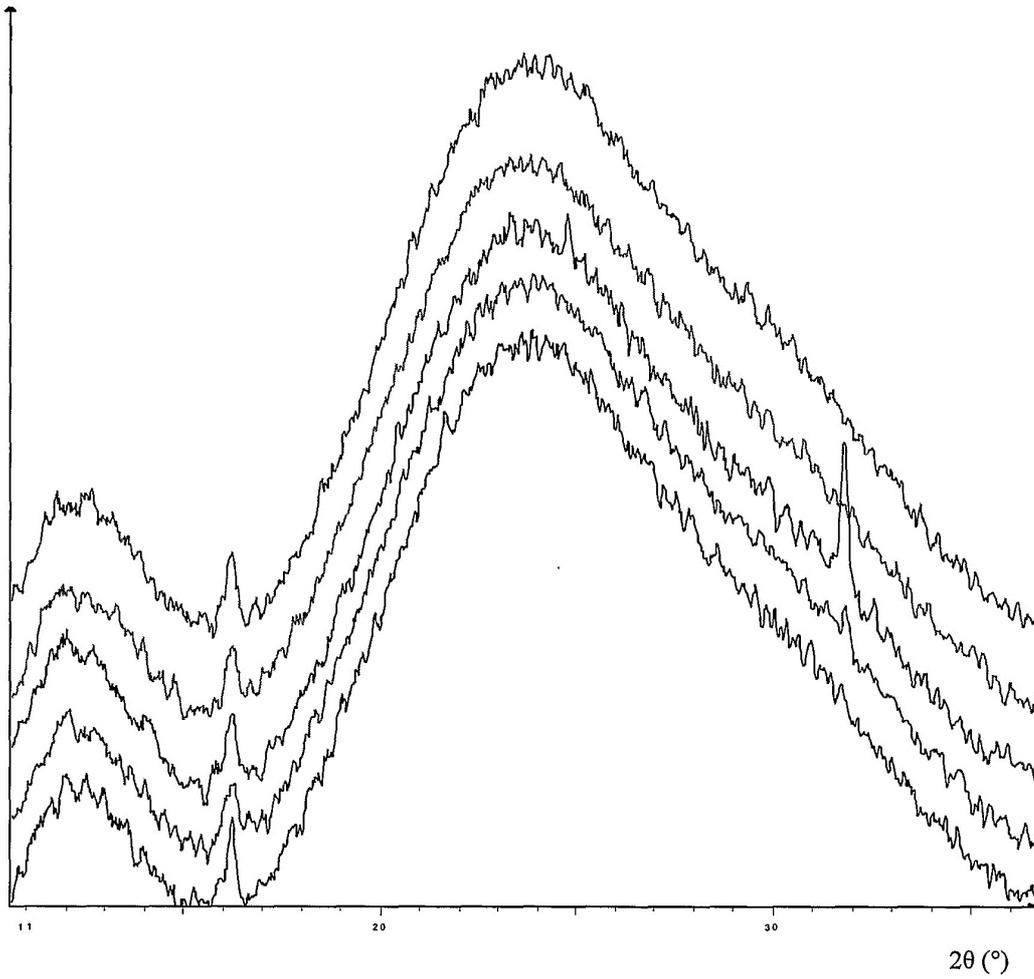


Fig. 9

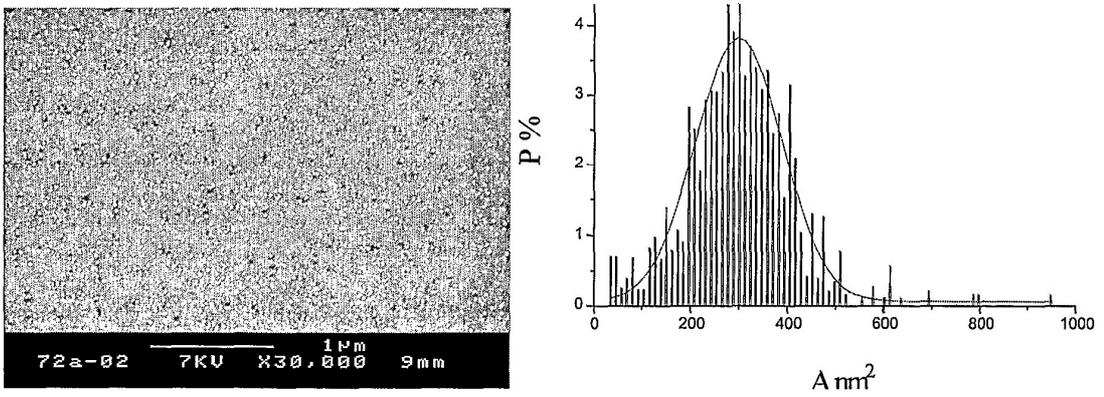


Fig. 10

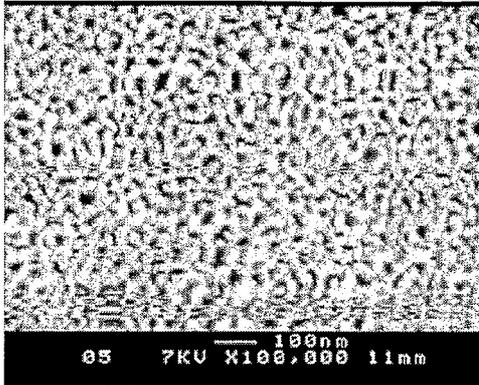


Fig. 11

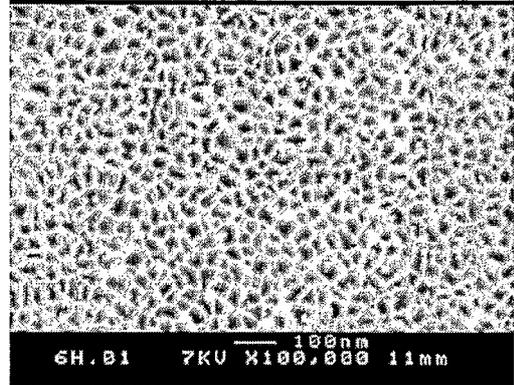


Fig. 12

