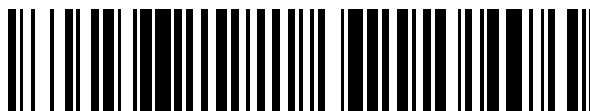


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 656**

51 Int. Cl.:

**C01G 41/00** (2006.01)

**C01G 41/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2014 PCT/EP2014/072523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014 E 14828450 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3060524**

54 Título: **Compuesto de tipo de óxido de tungsteno que tiene una estructura cristalina novedosa y procedimiento de preparación del mismo**

30 Prioridad:

**22.10.2013 FR 1302438**

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

**04.03.2019**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (33.3%)**

**25 rue de Clichy**

**75009 Paris, FR;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**

**SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y**

**UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**BUISSETTE, VALÉRIE;**

**LE MERCIER, THIERRY;**

**BESNARDIERE, JULIE;**

**CASSAIGNON, SOPHIE;**

**PORTEHAULT, DAVID y**

**WALLEZ, GILLES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 702 656 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

Compuesto de tipo de óxido de tungsteno que tiene una estructura cristalina novedosa y procedimiento de preparación del mismo

La presente invención se refiere a un compuesto de óxido de tungsteno que tiene una estructura cristalina novedosa y a su procedimiento de preparación.

Los óxidos de tungsteno se han descrito ampliamente en la literatura como compuestos estequiométricos o subestequiométricos  $WO_3$ , cristalizados o no. Los óxidos de tungsteno son útiles en muchas aplicaciones técnicas, como dispositivos electrocromáticos, supercondensadores, baterías o incluso fotocatalizadores en el rango visible.

Para estas aplicaciones, se considera importante que la estructura de estos óxidos pueda tener espacios entre los átomos constituyentes del óxido, permitiendo eventualmente la inserción, dentro de tal estructura, de cationes como el litio o el sodio.

Por ejemplo, el documento WO 02/096559 describe composiciones de óxido metálico que tienen la fórmula empírica:  $A_{x/n}[B_yM_{1-y}O_{3,\delta}]_nZH_2O$ , en la que M representa al menos un metal del grupo Vb o Vlb; A representa un catión seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, plata, amonio, hidrógeno y mezclas de los mismos; B representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Zr, Mo, V, Ti, Fe, Ce, Sb, Nb, Mn, Co, Cr, Fe, Ta, Sn y Cu, con la condición de que M y B sean diferentes; y es un número comprendido entre 0 y 3; y  $3+\delta$  indica la estequiometría del oxígeno, sirviendo estas composiciones para eliminar, al menos parcialmente, cationes de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cesio, estroncio, plomo, plata, metales de transición, lantánidos y actínidos, presentes en un líquido.

La invención tiene por objeto proporcionar un compuesto cuya estructura tenga espacios incluso más accesibles que los presentes en la estructura de óxidos de tungsteno conocidos.

A tal fin, el compuesto de la invención es un compuesto de fórmula (1)  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$  en la que A se selecciona del grupo que comprende los cationes Li, Na,  $NH_4$ , K y H, y se caracteriza por que x e y verifican las relaciones  $0 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y \leq 0,5$  y por que tiene una estructura cristalina hexagonal y basada en octaedros  $WO_6$ , teniendo dicha estructura túneles delimitados por 6, 4 y 3 de dichos octaedros y orientados a lo largo del eje c.

J. Zhan y col., Solid State Ionics, 126 (1999), 373-373 y Genin y col., Solid State Ionics, 53-56 (1992), 315-323 describen bronce de tungsteno hexagonal. No se describe la presencia de los túneles delimitados por 6, 4 y 3 octaedros  $WO_6$ , y orientados a lo largo del eje c en la estructura cristalina de los bronce.

Otras características, detalles y ventajas de la invención aparecerán aún más completamente al leer la siguiente descripción dada con referencia a los dibujos adjuntos y en los cuales:

- la figura 1 es un diagrama que ilustra la estructura cristalina de un producto de acuerdo con el estado de la técnica;
- la figura 2 es un diagrama que ilustra la estructura cristalina de un producto de acuerdo con la invención;
- la figura 3 es un diagrama de rayos X de un producto de acuerdo con la invención;
- la figura 4 es un diagrama de rayos X de un producto comparativo.

Tal como se indicó anteriormente, el compuesto de la invención tiene la fórmula química (1)  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$ . Esta fórmula debe interpretarse en el sentido de que abarca también compuestos de oxígeno ligeramente subestequiométricos.

En esta fórmula, A se selecciona entre los cationes Li, Na,  $NH_4$ , K y H. A puede ser más concretamente Na o Li.

Además, x e y verifican las relaciones  $0 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y \leq 0,5$ . Los compuestos de fórmula (1) para los cuales y no es cero corresponden a productos en los cuales el molibdeno es un sustituto del tungsteno.

De acuerdo con realizaciones particulares, x puede verificar las siguientes relaciones  $0 \leq x \leq 0,2$  y  $0,5 \leq x \leq 1$  y, en el caso en el que x verifique la última relación, A puede ser más concretamente Na o Li.

De acuerdo con otras tres realizaciones particulares, x es igual a 0, y es igual a 0 y x e y son iguales a 0, respectivamente.

Los valores de x e y se miden mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en el caso de que A = H,  $NH_4$  o Li, y mediante la técnica de análisis de energía dispersiva de rayos X en otros casos.

En términos generales, el compuesto de la invención tiene una estructura cristalina de parámetros de malla a: 10,0(1) Å y c: 3,9(1) Å y grupo espacial P6/mmm. La estructura contiene 6 unidades de  $WO_3$  por malla.

En el caso particular en el que  $x = 0,2$  y  $A = H$ , el compuesto tiene una estructura cristalina de parámetros de malla  $a: 9,9973 \text{ \AA}$  y  $c: 3,9205 \text{ \AA}$  y grupo espacial  $P6/mmm$ .

5 Para la descripción en su conjunto, las características cristalográficas se obtuvieron mediante análisis de rayos X con anticátodo de cobre.

10 La estructura cristalina de  $WO_3$  (todas las estructuras combinadas, es decir, las conocidas y la de la invención) se basa en octaedros  $WO_6$  enlazados entre sí por los vértices. La estructura hexagonal clásica tiene, en particular, túneles con 3 y 6 octaedros (Figura 1). La estructura cristalina del compuesto de la invención se basa en octaedros  $WO_6$  que se ensamblan para formar túneles de 3, 4 y 6 octaedros (Figura 2). Las figuras 1 y 2 muestran estas estructuras hexagonales que consisten en disposiciones de octaedros (1)  $WO_6$ .

15 Según una característica novedosa de los compuestos de la invención, la estructura tiene un conjunto de tres tipos de túneles, es decir, túneles delimitados, respectivamente, por 6, 4 y 3 octaedros  $WO_6$ . La presencia de estos tres tipos de túneles aparece en la Figura 2 que muestra los túneles (2), (3) y (4) que están delimitados, respectivamente, por 6, 3 y 4 octaedros.

La Figura 1 muestra solo los túneles (2) y (3) delimitados por solo 6 o 3 octaedros.

20 La nueva estructura tiene el efecto de añadir túneles a 4 octaedros (4), manteniendo los túneles a 3 y 6 octaedros. Por ejemplo, el diámetro de los túneles a 6 octaedros es de  $2,6 (1) \text{ \AA}$ , valor que se calcula teniendo en cuenta el tamaño de los aniones de oxígeno.

25 Según otra característica del producto de la invención, el mismo está compuesto por partículas con forma de plaquetas de 50 a 500 nm, más particularmente de 50 a 100 nm de diámetro, y de 2 a 50 nm, más particularmente de 5 a 10 nm de espesor. Esta forma y tamaño de partícula pueden determinarse mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).

30 Cabe señalar también que los túneles, orientados a lo largo del eje  $c$ , están situados en el espesor de las plaquetas (perpendiculares a la cara basal de las partículas).

El compuesto tiene una superficial específica entre 10 y 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , más concretamente al menos 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y que puede ser, por ejemplo, 55  $\text{m}^2/\text{g}$ .

35 Por superficie específica se entiende la superficie específica B.E.T. determinada por adsorción de nitrógeno de acuerdo con ASTM D 3663-78 establecida a partir del procedimiento BRUNAUER-EMMETT-TELLER descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

A continuación, se describirá el procedimiento para preparar el compuesto de la invención.

40 Este procedimiento se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- (a) se pone en contacto una solución acuosa de una sal de  $W(VI)$  y, opcionalmente, una sal de  $Mo(VI)$ , con un agente reductor;
- 45 – (b) se ajusta el pH del medio obtenido después de la etapa anterior a un valor máximo de 7, por lo que se obtiene una suspensión, introduciéndose un catión A en una de las etapas (a) o (b);
- (c) se madura la suspensión obtenida después de la etapa (b);
- (d) se calienta el medio obtenido después de la etapa (c);
- (e) se separa el sólido del medio resultante de la etapa anterior y se seca, por lo que se obtiene un compuesto  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$  para el cual  $x > 0$ ;
- 50 – (f) opcionalmente, se elimina el catión A del compuesto obtenido después de la etapa (e), por lo que se obtiene el compuesto  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$ .

55 La primera etapa del procedimiento de la invención consiste en formar una mezcla de una solución acuosa de una sal de tungstato VI con un agente reductor. Esta sal puede ser un tungstato alcalino, tal como el tungstato de sodio.

En el caso de la preparación de un compuesto de acuerdo con la fórmula (1) en la que, y no es cero, la mezcla de la etapa (a) comprende además una sal de molibdeno que también puede ser un molibdato alcalino.

60 El agente reductor puede seleccionarse entre la hidracina, los azúcares tales como la glucosa y los ascorbatos, por ejemplo, ascorbato de sodio. La cantidad de agente reductor introducido es al menos el doble de la cantidad de iones metálicos ( $W(VI)+Mo(VI)$ ).

65 En una segunda etapa del procedimiento, la etapa (b), el pH del medio o mezcla obtenido al final de la etapa anterior se ajusta a un valor máximo de 7. Este valor puede ser, más concretamente, de 2 como máximo y puede ser, incluso

más concretamente, de 1 y 2. Este ajuste del pH se puede realizar añadiendo un ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico.

5 Se debe introducir un catión A en una de las etapas (a) y (b). Cuando A es Li, Na, K o NH<sub>4</sub>, este catión puede introducirse en la etapa (a) a través de la sal de tungsteno y/o molibdeno, utilizando una sal de este y/o estos elementos y el catión A, por ejemplo, tungstato de potasio. Cuando A es Li, Na, K o NH<sub>4</sub>, el catión A también se puede introducir a través del agente reductor, por ejemplo, ascorbato de sodio, o a través de una sal que contiene A cuando A es H.

10 El catión A también se puede introducir en la etapa (b) del procedimiento mediante el protón del ácido utilizado para ajustar el pH.

15 La tercera etapa del procedimiento es una etapa de maduración de la suspensión obtenida al final de la etapa anterior (b).

Generalmente esta maduración se realiza a una temperatura máxima de 80 °C. La duración de esta maduración es tanto más corta cuanto mayor es la temperatura. De acuerdo con una realización preferida, esta maduración se realiza a temperatura ambiente (20 °C-25 °C), por ejemplo, durante un período de 12 horas.

20 En la siguiente etapa del procedimiento, la etapa (d), el medio obtenido después de la maduración se calienta a una temperatura de al menos 95 °C, más concretamente al menos 120 °C e incluso más concretamente al menos 200 °C, en particular en el caso de que el agente reductor se seleccione entre los azúcares. La duración del calentamiento es generalmente mayor cuanto menor sea la temperatura de calentamiento. Por ejemplo, la duración puede ser de al menos 12 horas para una temperatura de 120 °C y de al menos 3 días para una temperatura de 95 °C.

Este calentamiento se realiza generalmente bajo aire.

30 Después del calentamiento, el sólido se separa del medio obtenido por cualquier medio conocido. Este sólido se seca al vacío o bajo aire, opcionalmente después del lavado.

Después del secado, se obtiene un compuesto de acuerdo con la invención en forma reducida, es decir, un compuesto de fórmula (1) en donde  $x > 0$  y, por lo tanto, un compuesto que comprende el catión A.

35 El procedimiento de preparación de la invención comprende una etapa adicional para obtener el compuesto en forma estequiométrica, es decir, un compuesto de fórmula (1) en el que  $x = 0$  y, por lo tanto, un compuesto sin catión A.

Esta etapa adicional, etapa (f), puede realizarse de acuerdo con diferentes variantes.

40 La etapa (f) puede ser primero un calentamiento bajo aire, en particular a una temperatura entre 70 °C y 400 °C durante al menos 2 horas, en el caso de que A sea NH<sub>4</sub> o H.

45 En el caso de que A sea Li, Na, K, NH<sub>4</sub> o H, esta etapa adicional puede consistir en someter el compuesto obtenido previamente a oxidación electroquímica.

50 Esta oxidación se puede llevar a cabo depositando el compuesto en forma reducida y en forma de polvo sobre un sustrato conductor que sirve como electrodo. Este electrodo se sumerge en un electrolito en el que también se sumerge un contraelectrodo, por ejemplo, de platino. A continuación, se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos, de manera que el potencial del electrodo sobre el que se ha depositado el compuesto sea superior a 0V en relación con el electrodo de hidrógeno estándar.

55 De acuerdo con una tercera variante de esta etapa adicional y en el caso de que A sea Li, Na, K o NH<sub>4</sub>, se puede realizar un intercambio de iones, en particular redispersando el compuesto en forma reducida en un medio ácido acuoso a  $\text{pH} \leq 1$ , para reemplazar Li, Na, K o NH<sub>4</sub> por H. El compuesto así obtenido es de fórmula (1) en la que A es H. Este compuesto se trata luego por uno de los procedimientos mencionados anteriormente, a saber, el calentamiento bajo aire o la oxidación electroquímica.

A continuación, se proporcionan ejemplos.

60 Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto de acuerdo con la invención en forma reducida y para el cual  $A = H$  y en forma estequiométrica.

65

## ES 2 702 656 T3

5 Se forma una mezcla de una solución estable de tungstato de sodio  $\text{Na}_2\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,15 mol/L) con hidracina (2,5 equivalentes). El pH se ajusta a 1,3 con ácido clorhídrico. Se obtiene una suspensión de un compuesto blanco que se mantiene a temperatura ambiente (25 °C) durante 12 horas para su maduración. A continuación, la suspensión se calienta a 95 °C, con lo que se obtiene una suspensión de un producto azul oscuro. El calentamiento se mantiene a esta temperatura durante 3 días. El producto sólido se lava luego con agua destilada por centrifugación y se seca. Corresponde a la fórmula  $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$ .

10 El producto seco se calienta luego a 100 °C bajo aire durante 12 horas. Se obtiene así un compuesto de fórmula  $\text{WO}_3$ .

Los dos productos después del secado y después del calentamiento tienen el mismo diagrama de rayos X que se muestra en la Figura 3. Este diagrama de rayos X resalta la estructura con los tres tipos de túneles descritos anteriormente.

### 15 Ejemplo 2

El procedimiento es como en el ejemplo 1, pero el calentamiento de la suspensión se realiza a 120 °C durante 12 horas. Se obtienen los mismos productos que en el ejemplo 1.

### 20 Ejemplo 3

El procedimiento es como en el ejemplo 1 pero utilizando ascorbato de sodio (3 equivalentes) como agente reductor. Además, el calentamiento de la suspensión se realiza a 220 °C durante 12 horas. Se obtienen los mismos productos que en el ejemplo 1.

### 25 Ejemplo 4

El procedimiento es como en el ejemplo 1 pero usando glucosa (3 equivalentes) como agente reductor. Se obtienen los mismos productos que en el ejemplo 1.

### 30 Ejemplo comparativo 5

35 El procedimiento es como en el Ejemplo 1. Sin embargo, la suspensión obtenida después del ajuste del pH se calienta directamente a 95 °C durante 3 días sin curar. Después del secado, se obtiene un producto de fórmula  $(\text{NH}_4)_{0,1}\text{WO}_3$  de estructura hexagonal cuyo diagrama de difracción de rayos X en la longitud de onda  $\lambda$  del cobre se muestra en la figura 4, descrita en el estado de la técnica, cuyos parámetros de mallas son  $a = 7,3(1)$  y  $c = 3,9(1)$  y corresponden a una estructura que tiene los dos tipos de túneles (2) y (3) de la figura 1. Se observa que la ausencia de maduración conduce a la presencia de  $\text{NH}_4$  en el producto obtenido.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuesto de fórmula (1)  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$  en la que A se selecciona del grupo que consiste en los cationes Li, Na,  $NH_4$ , K y H, y caracterizado por que x e y verifican las relaciones  $0 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y \leq 0,5$  y por que tiene una estructura cristalina de tipo hexagonal y basada en octaedros  $WO_6$ , teniendo dicha estructura túneles delimitados por 6, 4 y 3 de dichos octaedros y orientados a lo largo del eje c.
- 10 2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula (1) en la que x verifica la relación  $0 \leq x \leq 0,2$ .
- 15 3. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que corresponde a la fórmula (1) en la que x verifica la relación  $0,5 \leq x \leq 1$ .
4. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que corresponde a la fórmula (1) en la que x y/o y = 0.
- 20 5. Compuesto de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por que presenta una estructura cristalina con parámetros de malla a: 10,0(1) Å y c: 3,9(1) Å y grupo espacial P6/mmm.
6. Compuesto de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por que está compuesto por partículas en forma de plaquetas de 50 a 500 nm de diámetro y de 2 a 50 nm de espesor.
- 25 7. Procedimiento de preparación de un compuesto de acuerdo con una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- (a) se pone en contacto una solución acuosa de una sal de W (VI) y, opcionalmente, una sal de Mo (VI), con un agente reductor;
  - (b) se ajusta el pH del medio obtenido después de la etapa anterior a un valor máximo de 7, por lo que se obtiene una suspensión, introduciéndose un catión A en una de las etapas (a) o (b);
  - (c) se somete a maduración la suspensión obtenida después de la etapa (b);
  - (d) se calienta el medio obtenido después de la etapa (c);
  - (e) se separa el sólido del medio resultante de la etapa anterior y se seca, por lo que se obtiene un compuesto  $A_xW_{1-y}Mo_yO_3$  para el cual  $x > 0$ ;
  - (f) opcionalmente, se elimina el catión A del compuesto obtenido después de la etapa (e), por lo que se obtiene el compuesto  $W_{1-y}Mo_yO_3$ .
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que para la etapa (a) se utiliza una sal de tungsteno y del catión A.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que, durante la etapa (b), el pH se ajusta a un valor de como máximo 2, más concretamente de entre 1 y 2.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la maduración de la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura máxima de 80 °C, más concretamente a temperatura ambiente.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que la etapa (d) se lleva a cabo calentando a una temperatura de al menos 95 °C, más concretamente de al menos 120 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que en la etapa (a) se usa un agente reductor seleccionado entre hidracina, azúcares y ascorbatos.
- 55 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que A es  $NH_4$  o H y por que la etapa (f) es una etapa de calentamiento bajo aire.
- 60 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que A es Li, Na, K,  $NH_4$  o H y por que la etapa (f) es una oxidación electroquímica.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que A es Li, Na, K o  $NH_4$  y por que la etapa (f) comprende un intercambio iónico para reemplazar Li, Na, K o  $NH_4$  por H y después un calentamiento bajo aire o una oxidación electroquímica del compuesto resultante del intercambio iónico.

Figura 1

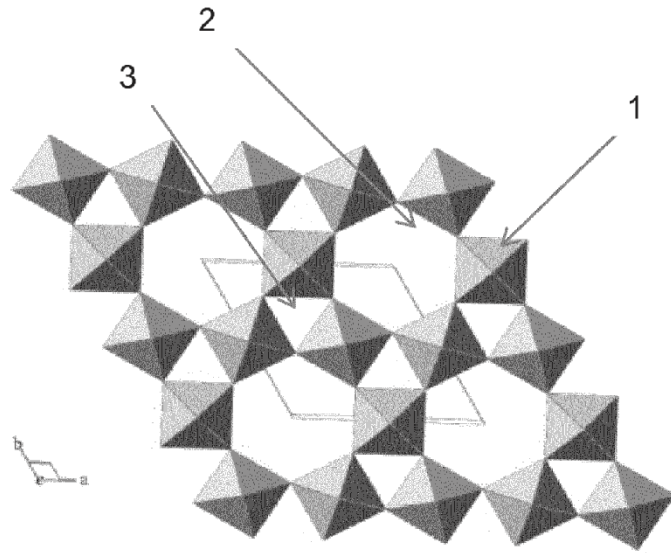


Figura 2

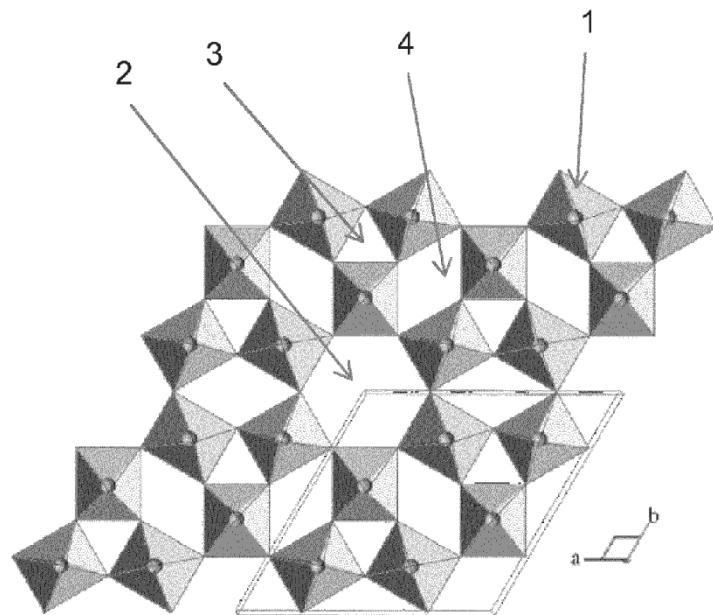


Figura 3

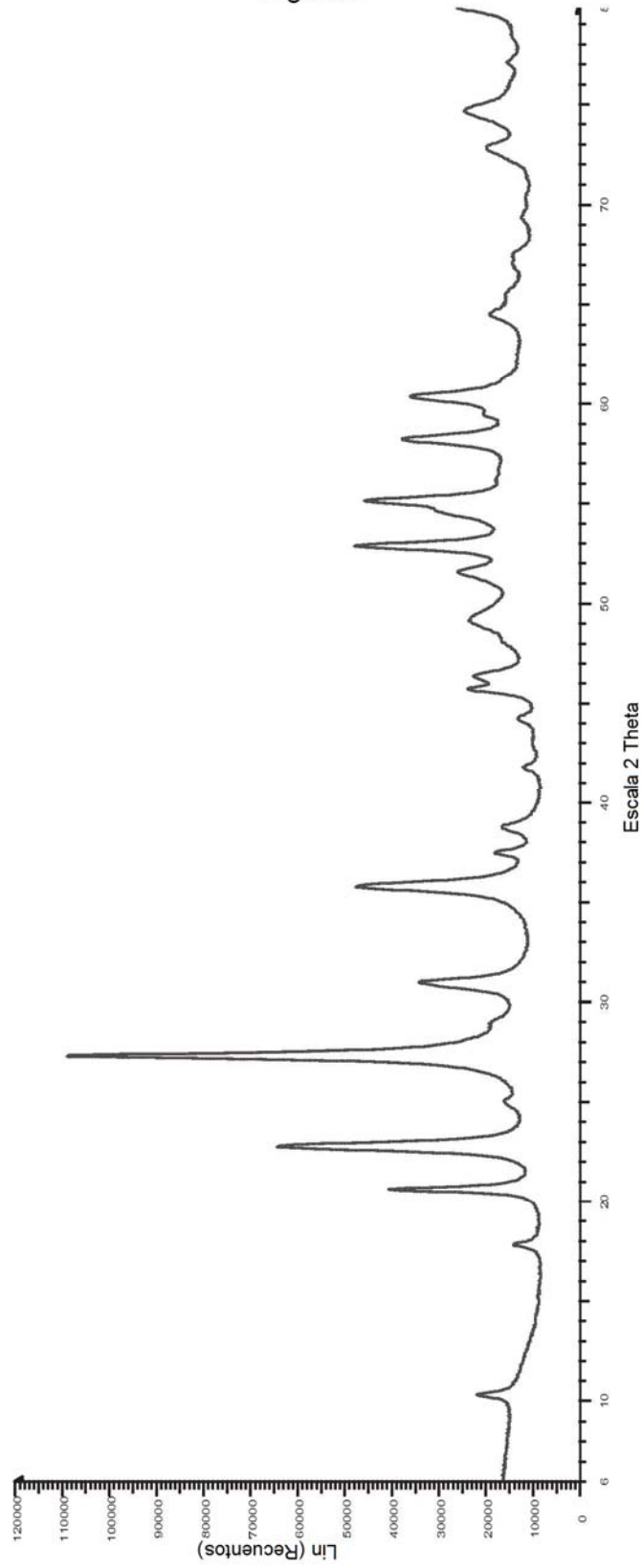




Figura 4

