

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 726**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

C01B 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2015 PCT/EP2015/072995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16058861**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2015 E 15774637 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3206787**

54 Título: **Composición fotocatalítica comprendiendo partículas metálicas y dos semiconductores, uno de los cuales está compuesto de óxido de cerio**

30 Prioridad:

14.10.2014 FR 1459846

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

14.06.2019

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (33.3%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LOFFICIAL, DINA;
FECANT, ANTOINE;
UZIO, DENIS;
PUZENAT, ERIC y
GEANTET, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 716 726 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

Composición fotocatalítica comprendiendo partículas metálicas y dos semiconductores, uno de los cuales está compuesto de óxido de cerio

5 El campo de invención es el de los materiales compuestos y su aplicación en la fotocatalisis. Por "material compuesto" se entiende un sólido formado por al menos dos compuestos de distinta naturaleza química.

10 A continuación, se indican los grupos de elementos químicos según la clasificación de la CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press editor, editor jefe D.R. Lide, 81ª edición, 2000-2001). Por ejemplo, el Grupo VIII según la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 según la nueva clasificación de la IUPAC.

15 Técnica anterior

En la bibliografía hay ejemplos de materiales compuestos conteniendo semiconductores, incluyendo materiales compuestos constituidos de partículas de tipo núcleo-capa en la superficie de un sustrato semiconductor. Este tipo de sólido ha sido especialmente desarrollado en aplicaciones fotocatalíticas.

20 C. Li et al. (J. Hydrogen Energy, 37, pp. 6431-6437, 2012) han reportado la síntesis de sólidos de nanotubos de TiO₂ en los que se depositan partículas de cobre metálico oxidado de forma fotoasistida en sus superficies.

H. Lin et al. (Catal. Comm., 21, p. 91-95, 2012) proponen un compuesto de coprecipitación compuesto de AgBr/Ag/Agl, AgBr y Agl siendo ambos semiconductores.

25 C. Wang et al. (Chem. Eng. J., 237, p. 29-37, 2014) prepararon mediante impregnaciones sucesivas un material que contenía contactos entre WO₃ y Pt por un lado y Pt y TiO₂ por otro lado preparados por coprecipitación.

30 Finalmente, H. Tada (Nature Materials, 5, p. 782-786, 2006) propone un sólido basado en partículas hemisféricas con una capa de CdS alrededor de un núcleo de Au, cuyas partículas se depositan en el semiconductor de TiO₂.

35 El objeto de la invención es proponer una composición conteniendo un primer semiconductor SC1 seleccionado entre TiO₂, Bi₂S₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, CuO, ZnFe₂O₄, MoS₂, e In(OH)₃, partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, oro, níquel, cobalto, cobalto, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas compuestas de uno o más elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con dicho segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, de manera que el segundo semiconductor SC2 cubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico, midiéndose la tasa de recubrimiento mediante espectrometría de fotoelectrones de rayos X, y en el que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, dicho soporte conteniendo partículas de tipo núcleo-capa en su superficie, dicha capa estando formada por dicho semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, dicho núcleo estando formado por dichas partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico.

45 El uso de óxido de cerio como componente del semiconductor SC2 permite obtener un fotocatalizador con un rendimiento fotocatalítico mejorado en comparación con los fotocatalizadores de última generación conocidos del estado de la técnica.

50 Según una variante, el óxido de cerio se compone principalmente de Ce₂O₃.

Según una variante, el contenido de óxido de cerio del semiconductor SC2, expresado como elemento Ce, está entre el 0,01 y el 50 % en peso en relación con el peso total de la composición.

55 Según una variante, el contenido de uno o más elementos M en estado metálico está entre el 0,001 y el 20 % en peso en relación con el peso total de la composición.

Según una variante, dichas partículas con uno o más elementos M en estado metálico se presentan en forma de partículas de tamaños entre 0,5 nm y 1000 nm.

60 Según una variante, la composición se encuentra en forma de polvo nanométrico.

Dependiendo de la variante, la capa tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm.

La invención también se refiere a su proceso de preparación, que incluye las siguientes etapas:

65

- a) se prepara una suspensión conteniendo un primer semiconductor SC1 agitando en una mezcla líquida compuesta de agua y/o uno o más compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y la suspensión se irradia con una fuente de irradiación tal que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta de fotones de energías superiores a la anchura de banda prohibida del semiconductor SC1,
- b) se introduce un precursor de cerio con un estado de oxidación +3 soluble en la suspensión obtenida en la etapa a) bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación,
- c) se introduce entonces un agente básico o ácido bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación de manera que se produzca la precipitación del óxido de cerio,
- d) entonces se separa la composición de la suspensión de la etapa c),
- e) la composición obtenida en la etapa d) se seca,
- f) en caso necesario, la composición desecada obtenida en la etapa e) se someterá a un tratamiento térmico.

Dependiendo de la variante, en la etapa c) el pH está entre 9 y 13 después de la introducción del agente básico o ácido.

La invención también se refiere al uso de la composición según la invención como fotocatalizador.

Descripción detallada de la invención

Composición según la invención

La invención se refiere a una composición conteniendo un primer semiconductor SC1 seleccionado entre TiO₂, Bi₂S₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, CuO, ZnFe₂O₄, MoS₂, e In(OH)₃, partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas compuestas de uno o más elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con dicho segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, de manera que el segundo semiconductor SC2 cubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico, midiéndose la tasa de recubrimiento mediante espectrometría de fotoelectrones de rayos X, y en el que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, dicho soporte conteniendo partículas de tipo núcleo-capa en su superficie, dicha capa estando formada por dicho semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, dicho núcleo estando formado por dichas partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico.

La composición consiste en un primer semiconductor SC1 seleccionado entre TiO₂, Bi₂S₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, CuO, ZnFe₂O₄, MoS₂ e In(OH)₃, partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio.

Según un aspecto importante de la invención, el primer semiconductor SC1 está en contacto directo con partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con un segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio.

El uso de óxido de cerio como componente de la capa de partículas de tipo núcleo-capa en su superficie de un sustrato semiconductor SC1 según la invención permite obtener un fotocatalizador con un rendimiento fotocatalítico mejorado en comparación con los fotocatalizadores de última generación conocidos que no contienen la arquitectura de tipo núcleo-capa soportada.

El segundo semiconductor SC2 cubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico, preferiblemente superior al 60 % y muy preferiblemente superior al 75 %. La tasa de recubrimiento se mide mediante XPS (espectrometría de fotoelectrones de rayos X o X-ray photoelectron spectrometry, en terminología anglosajona), por ejemplo, en un aparato ESCA KRATOS® Axis Ultra con una fuente monocromática de Al a 1486,6 eV, y una energía de paso de 40 eV, y expresa el recubrimiento de la superficie total de las partículas con uno o más elementos M en estado metálico.

La capa tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm, preferiblemente de 1 nm a 500 nm, y particularmente de 2 a 50 nm.

La composición contiene un primer semiconductor SC1. Los semiconductores SC1 utilizados según la invención incluyen al menos un semiconductor inorgánico. El ancho de banda prohibida del semiconductor inorgánico está generalmente entre 0,1 y 5,5 eV.

El semiconductor se selecciona entre TiO₂, Bi₂S₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, CuO, ZnFe₂O₄, MoS₂, e In(OH)₃.

El semiconductor SC1 se puede dopar opcionalmente con uno o más iones seleccionados entre iones metálicos, como por ejemplo V, Ni, Cr, Cr, Cr, Mo, Mo, Mo, Fe, Sn, Mn, Co, Re, Nb, Sb, La, Ce, Ta, Ti, iones no metálicos, como por ejemplo C, N, S, F, P, o con una mezcla de iones metálicos y no metálicos.

Según otra variante, el semiconductor SC1 puede sensibilizarse en su superficie con cualquier molécula orgánica que pueda absorber fotones.

5 El semiconductor SC1 puede presentarse en diferentes formas (polvo nanométrico, nanoobjetos con o sin cavidades, ...) o con forma (películas, monolitos, cuentas micrométricas o milimétricas, ...).

10 La composición contiene un segundo semiconductor SC2. El semiconductor SC2 contiene óxido de cerio. Preferiblemente, el elemento cerio se encuentra en estados de oxidación +3 y/o +4. De una manera muy preferida, el óxido de cerio está compuesto predominantemente de Ce_2O_3 . Por "compuesto predominantemente de Ce_2O_3 " se entiende un contenido de Ce_2O_3 superior al 50 % en peso, preferiblemente superior al 60 % en masa y particularmente superior al 70 % del peso total del semiconductor SC2. El semiconductor SC2 también puede contener hidróxidos de cerio. El semiconductor SC2 preferiblemente no contiene ningún otro elemento del grupo de metales que el cerio.

15 El contenido de óxido de cerio, expresado como elemento Ce, está entre el 0,01 y el 50 % en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 20 % en peso en relación con el peso total de la composición.

20 La composición contiene partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio. Dichas partículas conteniendo uno o más elementos M están en contacto directo con dichos semiconductores SC1 y SC2, respectivamente. Dichas partículas pueden estar compuestas de un solo elemento en estado metálico o de varios elementos en estado metálico que pueden formar una aleación.

25 Un "elemento metálico" se define como un elemento perteneciente a la familia de los metales, estando dicho elemento en el estado de oxidación cero (y por lo tanto en forma de metal).

Dichas partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico se encuentran preferiblemente en forma de partículas de tamaños entre 0,5 nm y 1000 nm, muy preferiblemente entre 0,5 nm y 100 nm.

30 El contenido de uno o más elementos M en estado metálico está entre el 0,001 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 0,01 y el 10 % en masa en relación con el peso total de la composición.

35 La composición según la invención puede adoptar diferentes formas (polvo nanométrico, nanoobjetos con o sin cavidades, ...) o moldeados (películas, monolitos, cuentas micrométricas o milimétricas, ...). La composición según la invención de forma ventajosa se encuentra en forma de polvo nanométrico.

Preparación del sólido

40 La composición según la invención se puede preparar según cualquier método conocido por el experto en la materia. Según una realización, la composición se obtiene por fotodeposición del uno o más elementos metálicos M que forman las partículas metálicas (y por lo tanto el núcleo en una arquitectura de núcleo-capa soportada), y a continuación por condensación inducida por precipitación bajo irradiación de un precursor de cerio en estado de oxidación +3 (que forma la capa en una arquitectura de núcleo-capa soportada) sobre un semiconductor SC1 (que forma el soporte en una arquitectura de núcleo-capa soportada) conteniendo las partículas metálicas en su superficie.

50 Cabe señalar que una preparación por la técnica de impregnación en seco (generalmente buscando una alta dispersión del metal en el soporte) de un precursor de cobre no produce una composición según la invención en la cual el segundo semiconductor SC2 conteniendo óxido de cobre cubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico.

Más específicamente, el proceso para preparar la composición según la invención incluye las siguientes etapas:

- 55 a) se prepara una suspensión conteniendo un primer semiconductor SC1 agitando en una mezcla líquida compuesta de agua y/o uno o más compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y la suspensión se irradia con una fuente de irradiación tal que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta de fotones de energías superiores a la anchura de banda prohibida del semiconductor SC1,
- 60 b) se introduce un precursor de cerio con un estado de oxidación +3 soluble en la suspensión obtenida en la etapa a) bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación,
- c) se introduce entonces un agente básico o ácido bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación de manera que se produzca la precipitación del óxido de cerio,
- d) entonces la composición de la suspensión se separa de la etapa c),
- 65 e) la composición obtenida en la etapa d) se seca,
- f) en caso necesario, la composición desecada obtenida en la etapa e) se someterá a un tratamiento térmico.

- 5 Así, en la etapa a), se prepara una suspensión conteniendo un semiconductor SC1, preferiblemente en forma de polvo nanométrico, agitando en una mezcla líquida compuesta de agua y/o uno o más compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y la suspensión se irradia con una fuente de irradiación tal que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente está compuesta de fotones de energías superiores a la anchura de banda prohibida del semiconductor SC1.
- 10 El porcentaje de compuestos orgánicos contenidos en la suspensión varía del 0 al 100 % en volumen. Los compuestos orgánicos generalmente son alcoholes primarios o secundarios, preferiblemente metanol, etanol o isopropanol, solos o en una mezcla.
- 15 El precursor metálico se introduce en la mezcla como polvo soluble o en solución, preferiblemente en solución acuosa. El precursor metálico generalmente es a base de acetato, acetilacetato, cloruro, nitrato o sulfato. Preferiblemente, el precursor del metal es a base de cloruro o nitrato.
- 20 El precursor es un precursor de platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio.
- Las cantidades de precursor metálico introducidas en la suspensión se seleccionan de tal forma que el contenido de uno o más elementos M en estado metálico se sitúa entre el 0,001 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 0,01 y el 10 % en masa en relación con el peso total de la composición.
- 25 El semiconductor SC1 introducido en la etapa a) es uno de los semiconductores descritos anteriormente.
- La mezcla se realiza preferiblemente a temperatura ambiente bajo agitación, preferiblemente mecánica o por burbujeo.
- 30 La mezcla se irradia con una fuente tal que al menos una parte del espectro de emisión está compuesta de fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor utilizado. Preferiblemente la fuente emite al menos en un rango de longitud de onda superior a 280 nm, muy preferiblemente de 315 nm a 800 nm, que incluye el espectro UV y/o el espectro visible. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente de radiación electromagnética artificial o natural, como la luz solar natural, una lámpara de tipo Hg, una lámpara de tipo Xe, o una lámpara de tipo LED.
- 35 La duración de esta etapa es preferiblemente de entre 1 minuto y 20 horas bajo irradiación, preferiblemente entre 1 minuto y 5 horas.
- 40 En la etapa a), los iones metálicos M^{n+} del precursor se reducen a partículas metálicas M^0 en la superficie del semiconductor SC1 por la acción de electrones generados por la absorción de fotones por dicho semiconductor. Cuando la composición está en forma de una arquitectura de núcleo-capa soportada, estas partículas metálicas forman el núcleo de la composición según la invención.
- 45 En la etapa b), se introduce un precursor de cerio con un estado de oxidación +3 soluble en la suspensión obtenida en la etapa a) bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación.
- El precursor de cerio generalmente es a base de cloruro, sulfato, acetato, bromuro, fluoruro, acetilacetato, nitrato, hidróxido y carbonato. Preferiblemente, el precursor es cloruro o nitrato de cerio.
- 50 El precursor de cerio puede solubilizarse antes de su introducción en agua o en una mezcla líquida compuesta de agua y uno o más compuestos orgánicos como alcoholes primarios o secundarios, y preferiblemente metanol, etanol o isopropanol, solos o en una mezcla.
- 55 Eventualmente, y para asegurar la solubilidad del precursor de cerio, se puede añadir un agente ácido a la mezcla para modular el pH de la solución. El agente ácido se selecciona preferiblemente entre ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácidos orgánicos como el ácido carboxílico o sulfónico. El pH de la solución es inferior a 7, preferiblemente inferior a 5.
- 60 Las cantidades de precursor de cerio introducidas en la suspensión se seleccionan de tal manera que el contenido de óxido de cerio, expresado como Ce elemental, se sitúa entre el 0,01 y el 50 % en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 20 % en peso en relación con el peso total de la composición.
- 65 Las condiciones de agitación e irradiación son las descritas en la etapa a), las condiciones de agitación e irradiación son preferiblemente idénticas a las de la etapa a). La duración de esta etapa es preferiblemente de entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente entre 1 minuto y 5 horas.
- En la etapa c), se introduce un agente básico o ácido bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación para precipitar el óxido de cerio, en particular el Ce_2O_3 . Preferiblemente, el pH se modifica añadiendo un agente básico o ácido de tal manera que se encuentre en un rango entre 9 y 13 después de la adición del agente.

Cuando se introduce un agente básico, preferiblemente se selecciona entre hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, bases orgánicas como aminas o amoníaco. Cuando se introduce un agente ácido, se selecciona preferiblemente entre ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico o ácidos orgánicos como ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos.

5 Las condiciones de agitación e irradiación de la etapa c) son las descritas para la etapa a). Las condiciones de agitación e irradiación son preferiblemente idénticas a las de la etapa a). La duración de esta etapa es preferiblemente de entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente entre 1 minuto y 5 horas.

10 En la etapa c), los iones metálicos Ce^{3+} precipitan como una capa de óxido metálico Ce_2O_3 en la superficie de las partículas metálicas M depositadas en la etapa a), bajo la acción del agente básico o ácido introducido. La interfaz M/semiconductor SC1 promueve la localización de electrones foto-generados por absorción de fotones en dicho semiconductor SC1 en la superficie de las partículas metálicas M y, por lo tanto, induce una carga parcial negativa en la superficie de dichas partículas metálicas M, de ahí la localización preferencial de la capa de óxido de Ce_2O_3 en las partículas metálicas debido a la atracción electrostática entre Ce^{3+} y $M^{(6-)}$.

15 En la etapa d), la composición de la suspensión se separa de la etapa c). La separación puede realizarse por filtración o centrifugación. Se realiza preferiblemente por centrifugación. Generalmente, esta centrifugación se realiza durante 10 a 60 minutos de 2000 a 10.000 rpm. Preferiblemente, a continuación se realizan de uno a tres lavados con agua.

20 En la etapa e), se seca la composición obtenida en la etapa d). El secado se realiza entre 30 °C y 200 °C, generalmente de 1 a 48 horas, preferiblemente al aire libre. Si es necesario, este secado puede realizarse en una atmósfera inerte. El secado se puede realizar en una estufa de secado o en un evaporador rotativo. La fase de secado puede llevarse a cabo bajo vacío parcial.

25 Dependiendo del método de realización, se puede realizar una etapa de separación, preferiblemente por centrifugación, una etapa de lavado opcional y una etapa de secado entre las etapas a) y b) en las condiciones descritas anteriormente.

30 En caso necesario, la composición seca obtenida en la etapa e) se someterá a un tratamiento térmico [etapa f)]. El tratamiento térmico se realiza bajo flujo de aire, nitrógeno, hidrógeno o vacío parcial, generalmente a una temperatura entre 50 °C y 500 °C, preferiblemente durante un periodo de 1 a 16 horas.

35 Uso en fotocatalisis

La invención también se refiere al uso de la composición según la invención como fotocatalizador, y en particular como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos, como ácido fórmico.

40 El proceso fotocatalítico para degradar compuestos orgánicos, como por ejemplo la degradación fotocatalítica de ácido fórmico, se lleva a cabo mediante el contacto de un flujo conteniendo un compuesto orgánico con dicha composición según la invención. Entonces la composición se irradia con al menos una fuente de irradiación produciendo al menos una longitud de onda adaptada para la activación de dicha composición para degradar el compuesto orgánico, por ejemplo ácido fórmico, a hidrógeno y CO_2 .

45 La composición puede utilizarse en un proceso fotocatalítico en medios líquidos o gaseosos. El proceso fotocatalítico puede llevarse a cabo en un lecho fijo cruzado, en un lecho fijo fluidizado o en suspensión (también denominada "slurry" en la terminología anglosajona). También se puede hacer en reactores hechos enteramente de vidrio o con ventanas ópticas no absorbentes para permitir que la radiación llegue a la superficie del sólido. El tipo de tecnología de reactor para el procesamiento de sólidos generalmente es adecuado para la suspensión. Este tipo de tecnología también se llama "slurry" en la terminología anglosajona. El tipo de tecnología de reactor puede seguir siendo del tipo de panel solar con un lecho fluidizado o cruzado sobre un soporte poroso o no poroso. El fotocatalizador también puede depositarse directamente sobre las fibras ópticas.

50 Según la invención se puede utilizar cualquier fuente de irradiación que emita al menos una longitud de onda adaptada a la activación de dicha composición, es decir, absorbible por la composición. La irradiación de la fuente por tanto es tal que al menos parte del espectro de emisión de la fuente está compuesto de fotones de energías superiores a la anchura de la banda prohibida de la composición según la invención. Preferiblemente, la fuente emite al menos en un rango de longitud de onda superior a 280 nm, muy preferiblemente de 315 nm a 800 nm, que incluye el espectro UV y/o el espectro visible. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente de radiación electromagnética artificial o natural, como la luz solar natural, una lámpara de tipo Hg, una lámpara de tipo Xe, o una lámpara de tipo LED.

55 El uso de la composición está condicionado por el suministro de fotones adaptados al sistema fotocatalítico para la reacción prevista y, por lo tanto, no se limita a un intervalo de presión o temperatura específico distinto de los necesarios para garantizar la estabilidad del producto o productos. El rango de temperatura utilizado para el uso de

la composición generalmente es de -10 °C a +200 °C, preferiblemente de 0 a 150 °C, y muy preferiblemente de 0 a 50 °C. El rango de presión utilizado para el uso de la composición generalmente es de 0,01 MPa a 70 MPa (0,1 a 700 bar), preferiblemente 0,1 MPa a 2 MPa (1 a 20 bar).

5 La invención se ilustra por los ejemplos siguientes, los cuales no son restrictivos en ningún caso.

Ejemplos

Ejemplo 1: Sólido A (de acuerdo con la invención) Ce₂O₃/Pt/TiO₂

10 Se introducen 0,0712 g de H₂PtCl₆·6H₂O (37,5 % en masa de metal) en 500 ml de agua destilada. Se recogen 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble camisa de vidrio. Se añaden 3 ml de metanol y 250 mg de TiO₂ (P25, Degussa™) bajo agitación para formar una suspensión.

15 La mezcla se deja entonces bajo agitación y radiación UV durante dos horas. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio de 125W.

20 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene el sólido A' Pt/TiO₂. El contenido de Pt elemental se mide mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) con una espectrometría del 0,93 % de masa.

25 Se prepara una solución de Ce(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich™, 99 %) en 50 ml de H₂O, dando una concentración de Ce³⁺ de 2,3 mmol/l.

30 En el reactor se introdujeron 0,10 g de A' sólido, 25 ml de agua destilada y 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad bajo un flujo de argón (100 ml/min) durante 2 horas. El reactor se termostatiza a 25 °C durante toda la síntesis.

35 A continuación, el flujo de argón se ralentiza a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio HPK™ de 125 W. A continuación, se añaden 5 ml de la solución de nitrato de cerio a la mezcla. La mezcla se deja durante 1 hora bajo agitación e irradiación. A continuación se añaden 1 ml de una solución al 30 % de NH₃. La mezcla se deja de nuevo durante 1 hora bajo agitación e irradiación.

40 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

45 Se obtiene el sólido A Ce₂O₃/Pt/TiO₂. El contenido de Ce elemental se mide por ICP-AES al 1,7 % en masa. Con la medición XPS (Espectrometría de Fotoelectrones de Rayos X), se mide un recubrimiento de partículas de platino superior al 83 % y fases de óxido de cerio al 74 % de Ce₂O₃ y al 26 % de CeO₂. Por microscopía electrónica de transmisión, se mide un espesor medio de capa de óxido de cerio de 4 nm alrededor de las partículas metálicas.

Ejemplo 2: Sólido B (de acuerdo con la invención) Ce₂O₃/Pt/TiO₂

50 Se introducen 0,0710 g de H₂PtCl₆·6H₂O (37,5 % en masa de metal) en 500 ml de agua destilada. Se recogen 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble camisa de vidrio. Se añaden 3 ml de metanol y 250 mg de TiO₂ (P25, Degussa™) bajo agitación para formar una suspensión.

55 La mezcla se deja entonces bajo agitación y radiación UV durante dos horas. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio de 125W.

La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

60 Se obtiene el sólido B' Pt/TiO₂. El contenido de Pt elemental se mide por ICP-AES al 0,92 % en masa.

Se prepara una solución de Ce(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich™, 99 %) en 50 ml de H₂O, dando una concentración de Ce³⁺ de 2,3 mmol/l.

En el reactor se introdujeron 0,10 g de sólido B', 25 ml de agua destilada y 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad bajo un flujo de argón (100 ml/min) durante 2 horas. El reactor se termostatiza a 25 °C durante toda la síntesis.

5 A continuación, el flujo de argón se ralentiza a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio HPK™ de 125 W. A continuación, se añaden 10 ml de la solución de nitrato de cerio a la mezcla. La mezcla se deja durante 1 hora bajo agitación e irradiación. A continuación se añaden 1 ml de una solución al 30 % de NH₃. La mezcla se deja de nuevo durante 1 hora bajo agitación e irradiación.

10 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

15 Se obtiene el sólido B Ce₂O₃/Pt/TiO₂. El contenido de Ce elemental se mide por ICP-AES al 3,8 % en masa. Con la medición XPS, medimos un recubrimiento de partículas de platino superior al 90 % y fases de óxido de cerio al 77 % de Ce₂O₃ y al 23 % de CeO₂. Por microscopía electrónica de transmisión, se mide un espesor medio de capa de 11 nm de óxido de cerio alrededor de las partículas metálicas.

20 Ejemplo 3: Sólido C (de acuerdo con la invención) Ce₂O₃/Pt/ZnO

Se introducen 0,0710 g de H₂PtCl₆·6H₂O (37,5 % en masa de metal) en 500 ml de agua destilada. Se recogen 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble camisa de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y 250 mg de ZnO (Lotus Synthesis™, superficie específica 50 m²/g) con agitación para formar una suspensión.

25 La mezcla se deja entonces bajo agitación y radiación UV durante dos horas. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio de 125W.

30 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

Esto da el sólido C' Pt/ZnO. El contenido de Pt elemental se mide por ICP-AES al 0,80 % en masa.

35 Se prepara una solución de Ce(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich™, 99 %) en 50 ml de H₂O, dando una concentración de Ce³⁺ de 2,3 mmol/l.

40 En el reactor se introdujeron 0,10 g de sólido C', 25 ml de agua destilada y 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad bajo un flujo de argón (100 ml/min) durante 2 horas. El reactor se termostatiza a 25 °C durante toda la síntesis.

45 A continuación, el flujo de argón se ralentiza a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio HPK™ de 125 W. A continuación, se añaden 10 ml de la solución de nitrato de cerio a la mezcla. La mezcla se deja durante 1 hora bajo agitación e irradiación. A continuación se añaden 1 ml de una solución al 30 % de NH₃. La mezcla se deja de nuevo durante 1 hora bajo agitación e irradiación.

50 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

55 Se obtiene el sólido C Ce₂O₃/Pt/ZnO. El contenido de Ce elemental se mide por ICP-AES al 3,7 % en masa. Con la medición XPS, medimos un recubrimiento de partículas de platino superior al 89 % y de fases de óxido de cerio al 81 % de Ce₂O₃ y al 19 % de CeO₂. Por microscopía electrónica de transmisión, se mide un espesor medio de capa de 12 nm de óxido de cerio alrededor de las partículas metálicas.

Ejemplo 4: Sólido D (de acuerdo con la invención) Ce₂O₃/Au/TiO₂

60 Se introducen 0,0472 g HAuCl₄·xH₂O (52 % en masa de metal, Aldrich™) en 500 ml de agua destilada. Se recogen 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble camisa de vidrio. Se añaden 3 ml de metanol y 250 mg de TiO₂ (P25, Degussa™) con agitación para formar una suspensión.

La mezcla se deja entonces bajo agitación y radiación UV durante dos horas. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio de 125W.

65

ES 2 716 726 T3

La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

Esto da como resultado un sólido D' Au/TiO₂. El contenido de Au elemental se mide por ICP-AES al 0,95 % en masa.

5 Se prepara una solución de Ce(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich™, 99 %) en 50 ml de H₂O, dando una concentración de Ce³⁺ de 2,3 mmol/l.

10 En el reactor se introdujeron 0,10 g de sólido D', 25 ml de agua destilada y 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad bajo un flujo de argón (100 ml/min) durante 2 horas. El reactor se termostatiza a 25 °C durante toda la síntesis.

15 A continuación, el flujo de argón se ralentiza a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio HPK™ de 125 W. A continuación, se añaden 10 ml de la solución de nitrato de cerio a la mezcla. La mezcla se deja durante 1 hora bajo agitación e irradiación. A continuación se añaden 1 ml de una solución al 30 % de NH₃. La mezcla se deja de nuevo durante 1 hora bajo agitación e irradiación.

20 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

25 Se obtiene el sólido D Ce₂O₃/Au/TiO₂. El contenido de Ce elemental se mide por ICP-AES al 3,6 % en masa. Con la medición XPS, medimos un recubrimiento de partículas de oro superior al 90 % y fases de óxido de cerio al 75 % de Ce₂O₃ y al 25 % de CeO₂. Por microscopía electrónica de transmisión, se mide un espesor medio de la capa de óxido de cerio de 14 nm alrededor de las partículas metálicas.

Ejemplo 5: Sólido E (no según la invención) Ce₂O₃/Pt/TiO₂

30 Se introducen 0,0710 g de H₂PtCl₆·6H₂O (37,5 % en masa de metal, Aldrich™) en 500 ml de agua destilada. Se recogen 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble camisa de vidrio. Se añaden 3 ml de metanol y 250 mg de TiO₂ (P25, Degussa™) bajo agitación para formar una suspensión.

35 La mezcla se deja entonces bajo agitación y radiación UV durante dos horas. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara de vapor de mercurio HPK™ de 125 W.

40 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene un sólido E' Pt/TiO₂. El contenido de Pt elemental se mide por ICP-AES al 0,94 % en masa.

45 Se prepara una solución de Ce(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich™, 99 %) en 50 ml de H₂O, dando una concentración de Ce³⁺ de 2,3 mmol/l.

En el reactor se introdujeron 0,10 g de sólido E', 25 ml de agua destilada y 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad bajo un flujo de argón (100 ml/min) durante 2 horas. El reactor se termostatiza a 25 °C durante toda la síntesis.

50 El flujo de argón se reduce a 30 ml/min. A continuación, se añaden 10 ml de la solución de nitrato de cerio a la mezcla. La mezcla se deja reposar durante 1 hora bajo agitación y sin irradiar. A continuación se añaden 1 ml de una solución al 30 % de NH₃. La mezcla se deja de nuevo durante 1 hora bajo agitación y sin irradiación.

55 La mezcla se centrifuga durante 10 minutos a 3000 rpm para recuperar el sólido. A continuación se realizan dos lavados con agua, cada uno de los cuales va seguido de una centrifugación. El polvo recuperado se pone finalmente en un horno a 70 °C durante 24 horas.

60 Se obtiene el sólido E Ce₂O₃/Pt/TiO₂. El contenido de Ce elemental se mide por ICP-AES al 3,8 % en masa. Con la medición XPS, medimos un recubrimiento de partículas de platino de aproximadamente el 21 % y de fases de óxido de cerio al 76 % de Ce₂O₃ y al 24 % de CeO₂. Por microscopía electrónica de transmisión, a veces se distingue una capa de óxido de cerio alrededor de las partículas metálicas sin poder medir su espesor medio debido a la falta de homogeneidad de la distribución.

Ejemplo 6: Sólido F (no según la invención) TiO₂

65 El Sólido F es dióxido de titanio comercial TiO₂ P25, Degussa™.

Ejemplo 7: Evaluación de sólidos en la degradación fotocatalítica del ácido fórmico

5 Los sólidos A, B, C, D, E y F se someten a un ensayo fotocatalítico para la producción de dihidrógeno por degradación del ácido fórmico en un reactor de pirex agitado semiabierto con una ventana óptica de cuarzo y una camisa doble para regular la temperatura de ensayo.

10 Se suspenden 100 mg de sólidos en 60 ml de solución acuosa de ácido fórmico 0,5 mol/l. Los ensayos se realizan a 25 °C bajo presión atmosférica con un caudal de argón de 5 ml/min para arrastrar el gas dihidrógeno producido, que se analiza mediante cromatografía de gases. La fuente de irradiación UV-Visible es proporcionada por una lámpara de Xe-Hg (Asahi™, MAX302™). La potencia de irradiación se mantiene siempre al 100 %. La duración del ensayo es de 20 horas.

15 Las actividades fotocatalíticas se expresan en μmol de dihidrógeno producido por hora y por gramo de fotocatalizador. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Los valores de actividad muestran que los sólidos de acuerdo con la invención tienen sistemáticamente el mejor rendimiento fotocatalítico.

Tabla 1: Rendimiento de los sólidos en la actividad inicial para la producción de dihidrógeno por degradación del ácido fórmico

Fotocatalizador SC2/M/SC1		Actividad inicial ($\mu\text{mol/h/g}$)
Sólido A (según la invención)	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	1027
Sólido B (según la invención)	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	1232
Sólido C (según la invención)	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{ZnO}$	793
Sólido D (según la invención)	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{TiO}_2$	912
Sólido E (no según la invención)	$\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	234
Sólido F (no según la invención)	TiO_2	12

REIVINDICACIONES

1. Una composición conteniendo un primer semiconductor SC1 seleccionado entre TiO_2 , Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , CuO , ZnFe_2O_4 , MoS_2 e $\text{In}(\text{OH})_3$, partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con dicho segundo semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, de manera que el segundo semiconductor SC2 cubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico, midiéndose la tasa de recubrimiento mediante espectrometría de fotoelectrones de rayos X, y en el que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, dicho soporte conteniendo partículas de tipo núcleo-capa en su superficie, dicha capa estando formada por dicho semiconductor SC2 compuesto de óxido de cerio, dicho núcleo estando formado por dichas partículas comprendiendo uno o más elementos M en estado metálico.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el óxido de cerio está compuesto predominantemente de Ce_2O_3 .
3. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el contenido de óxido de cerio del semiconductor SC2, expresado como elemento Ce, está comprendido entre el 0,01 y el 50 % en peso sobre la base del peso total de la composición.
4. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido de uno o más elementos M en estado metálico está comprendido entre el 0,001 y el 20 % en peso sobre la base del peso total de la composición.
5. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichas partículas conteniendo uno o más elementos M en estado metálico se presentan en forma de partículas de tamaños entre 0,5 nm y 1000 nm.
6. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta la forma de un polvo nanométrico.
7. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm.
8. Un proceso para preparar la composición según las reivindicaciones 1 a 7 comprendiendo las siguientes etapas:
- a) se prepara una suspensión conteniendo el primer semiconductor SC1 agitando en una mezcla líquida compuesta de agua y/o uno o más compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y la suspensión se irradia con una fuente de irradiación de tal manera que al menos parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesto de fotones de energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor SC1,
 - b) se introduce un precursor de cerio con un estado de oxidación +3 soluble en la suspensión obtenida en la etapa a) bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación,
 - c) se introduce entonces un agente básico o ácido bajo agitación e irradiación de dicha fuente de irradiación de manera que se produzca la precipitación del óxido de cerio,
 - d) entonces la composición de la suspensión se separa de la etapa c),
 - e) la composición obtenida en la etapa d) se seca,
 - f) en caso necesario, la composición desecada obtenida en la etapa e) se someterá a un tratamiento térmico.
9. Un proceso para la preparación según la reivindicación 8, en el que en la etapa c) el pH está entre 9 y 13 después de la introducción del agente básico o ácido.
10. Utilización de la composición según las reivindicaciones 1 a 7 como fotocatalizador.