

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 132**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03	(2006.01)
B01J 37/34	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 23/08	(2006.01)
B01J 23/62	(2006.01)
B01J 23/66	(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/EP2015/072997**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16058863**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2015 E 15775205 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3206789**

54 Título: **Composición fotocatalítica que comprende partículas metálicas y dos semiconductores, uno de los cuales está compuesto por óxido de indio**

30 Prioridad:

14.10.2014 FR 1459849

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2019

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 2 722 132 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 que comprende partículas metálicas y dos semiconductores, uno de los cuales está compuesto por óxido de indio

5 El campo de la invención es el de los materiales compuestos y su aplicación en la fotocatalisis. Por material compuesto se entiende un sólido constituido por al menos dos compuestos de naturalezas químicas diferentes.

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

15 Técnica anterior

En la literatura existen ejemplos de materiales compuestos que contienen semiconductores, en especial materiales compuestos que están constituidos por partículas de tipo núcleo-envuelta sobre la superficie de un soporte semiconductor. Este tipo de sólido se ha desarrollado en particular en aplicaciones de fotocatalisis.

20 C. Li et al (*J. Hydrogen Energy*, 37, págs. 6431-6437, 2012) han desvelado la síntesis de sólidos a base de nanotubos de TiO₂ sobre los que se efectúa la deposición fotoasistida de partículas de cobre metálico oxidadas en su superficie.

25 H. Lin et al. (*Catal. Comm.*, 21, págs. 91-95, 2012) proponen un material compuesto preparado mediante coprecipitación compuesto por AgBr/Ag/Agl, siendo el AgBr y el Agl semiconductores.

C. Wang et al. (*Chem. Eng. J.*, 237, págs. 29-37, 2014) han preparado mediante impregnaciones sucesivas un material que comprende contactos entre WO₃ y Pt por un lado, y Pt y TiO₂ por otro.

30 Por último, H. Tada (*Nature Materials*, 5, págs. 782-786, 2006) proponen un sólido a base de partículas semiesféricas que presentan una envuelta de CdS alrededor de un núcleo de Au, estando depositadas dichas partículas sobre el semiconductor TiO₂. El objeto de la invención es proponer una composición que contiene un primer semiconductor SC1 seleccionado entre TiO₂, Bi₂S₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, CuO, ZnFe₂O₄, MoS₂ e In(OH)₃, partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio y que no contiene ningún otro elemento del grupo de los metales aparte del indio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con el segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio de modo que el segundo semiconductor SC2 recubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando medida la tasa de revestimiento mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X, y en la que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, conteniendo dicho soporte en su superficie partículas de tipo núcleo-envuelta, estando formada dicha envuelta por dicho semiconductor SC2 que comprende óxido de indio, estando formado dicho núcleo por dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico.

45 El empleo de óxido de indio que constituye el semiconductor SC2 permite obtener de modo sorprendente un fotocatalizador que presenta rendimientos fotocatalíticos mejorados con respecto a los fotocatalizadores conocidos del estado de la técnica.

50 De acuerdo con una variante, el óxido de indio está compuesto fundamentalmente por In₂O₃.

De acuerdo con una variante, el contenido de óxido de indio del semiconductor SC2, expresado en términos del elemento In, está comprendido entre un 0,01 y un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.

55 De acuerdo con una variante, el contenido del elemento o elementos M en estado metálico está comprendido entre un 0,001 y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

De acuerdo con una variante, dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico se presentan en forma de partículas con tamaños comprendidos entre 0,5 nm y 1000 nm.

60 De acuerdo con una variante, la composición se presenta en forma de polvo nanométrico.

De acuerdo con una variante, la envuelta tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm.

65 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación que comprende las etapas siguientes:

- a) se prepara con agitación una suspensión que contiene un primer semiconductor SC1 en una mezcla líquida compuesta por agua y/o uno o varios compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y se irradia la suspensión con una fuente de irradiación de modo que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor SC1,
- b) se introduce con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un precursor de indio con un grado de oxidación de +3 que es soluble en la suspensión obtenida en el etapa a),
- c) se introduce después con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un agente básico a fin de provocar la precipitación del óxido de indio,
- d) a continuación se separa la composición de la suspensión de la etapa c),
- e) se seca la composición obtenida en la etapa d),
- f) opcionalmente, la composición secada obtenida en la etapa e) se somete a un tratamiento térmico.

De acuerdo con una variante, en la etapa c) el pH está comprendido entre 5 y 13 tras la introducción del agente básico.

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

Descripción detallada de la invención

Composición de acuerdo con la invención

La invención se refiere a una composición que contiene 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 que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio y que no contiene ningún otro elemento del grupo de los metales aparte del indio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con el segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio de modo que el segundo semiconductor SC2 recubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando medida la tasa de revestimiento mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X, y en la que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, conteniendo dicho soporte en su superficie partículas de tipo núcleo-envuelta, estando formada dicha envuelta por dicho semiconductor SC2 que comprende óxido de indio, estando formado dicho núcleo por dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico.

La composición está constituida por 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 que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio y que no contiene ningún otro elemento del grupo de los metales aparte del indio.

De acuerdo con un aspecto importante de la invención, el primer semiconductor SC1 está en contacto directo con partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con un segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio.

El empleo de óxido de indio que constituye la envuelta de partículas de tipo núcleo-envuelta sobre la superficie de un soporte semiconductor SC1 de acuerdo con la invención permite obtener de modo sorprendente un fotocatalizador que presenta rendimientos fotocatalíticos mejorados con respecto a los fotocatalizadores conocidos del estado de la técnica que no contienen la estructura de tipo núcleo-envuelta soportada.

El segundo semiconductor SC2 recubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, una superficie preferentemente superior al 60 % y, más preferentemente superior al 75 %. La tasa de revestimiento se determina mediante XPS (espectrometría fotoelectrónica de rayos X, o "X-ray Photoelectron Spectrometry" según la terminología inglesa), 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 revestimiento de la superficie total de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico.

La envuelta tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm, preferentemente de 1 nm a 500 nm y, de manera particularmente preferente, de 2 a 50 nm.

La composición contiene un primer semiconductor SC1. Los semiconductores SC1 usados de acuerdo con la invención comprenden al menos un semiconductor orgánico. La anchura de la banda prohibida del semiconductor inorgánico es generalmente de entre 0,1 y 5,5 eV.

El semiconductor se selecciona entre TiO_2 , Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , CuO , ZnFe_2O_4 , MoS_2 e $\text{In}(\text{OH})_3$.

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

5 De acuerdo con otra variante, el semiconductor SC1 se puede sensibilizar en su superficie con todas las moléculas orgánicas capaces de absorber fotones.

El semiconductor SC1 se puede presentar en diferentes formas (polvo nanométrico, nano-objetos que comprenden o no cavidades...) o conformados (películas, monolitos, bolitas micrométricas o milimétricas...).

10 La composición contiene un segundo semiconductor SC2. El semiconductor SC2 comprende óxido de indio. Preferentemente, el elemento indio está en el grado de oxidación +3. Más preferentemente, el óxido de indio está compuesto fundamentalmente por In_2O_3 . Por "compuesto fundamentalmente por In_2O_3 " se entiende un contenido de In_2O_3 superior al 50 % en peso, preferentemente superior al 60 % en peso y, de forma particularmente preferente, superior al 70 % en peso del peso total del semiconductor SC2. Opcionalmente, el semiconductor SC2 puede contener además hidróxidos de indio. El semiconductor SC2 no contiene ningún otro elemento del grupo de los metales aparte del indio.

20 El contenido de óxido de indio, expresado en términos del elemento In, está comprendido entre un 0,01 y un 50 % en peso, preferentemente comprendido entre un 0,5 y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

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

30 Por "elemento en estado metálico" se entiende un elemento que pertenece a la familia de los metales, estando dicho elemento en el grado de oxidación cero (y, por tanto, en forma de metal).

Dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico se presentan preferentemente en forma de partículas con tamaños comprendidos entre 0,5 nm y 1000 nm, preferentemente entre 0,5 nm y 100 nm.

35 El contenido del elemento o elementos M en estado metálico está comprendido entre un 0,001 y un 20 % en peso, preferentemente entre un 0,01 y un 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

40 La composición de acuerdo con la invención se puede presentar en diferentes formas (polvo nanométrico, nano-objetos que comprenden o no cavidades...) o conformados (películas, monolitos, bolitas micrométricas o milimétricas...). La composición de acuerdo con la invención se presenta ventajosamente en forma de polvo nanométrico.

Preparación del sólido

45 La composición de acuerdo con la invención se puede preparar mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica. De acuerdo con una realización, la composición se obtiene mediante fotodeposición del elemento o elementos metálicos M que forman las partículas metálicas (y, por tanto, el núcleo en una estructura de núcleo-
50 envuelta soportada), después mediante condensación inducida por precipitación con irradiación de un precursor de indio con un grado de oxidación +3 (que forma la envuelta en una estructura de núcleo-
envuelta soportada) sobre un semiconductor SC1 (que forma el soporte en una estructura de núcleo-
envuelta soportada) que contiene las partículas metálicas en su superficie.

55 Cabe señalar que una preparación mediante la técnica de impregnación seca (buscando generalmente una alta dispersión del metal sobre el soporte) de un precursor de cobre no permite obtener una composición de acuerdo con la invención en la que el segundo semiconductor SC2 que comprende el óxido de cobre recubra al menos el 50 % de la superficie de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico.

Más en particular, el procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con la invención comprende las etapas siguientes:

60 a) se prepara con agitación una suspensión que contiene un primer semiconductor SC1 en una mezcla líquida compuesta por agua y/o uno o varios compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y se irradia la suspensión con una fuente de irradiación de modo que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor SC1,

65 b) se introduce con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un precursor de indio con un grado de oxidación de +3 que es soluble en la suspensión obtenida en el etapa a),

- c) se introduce después con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un agente básico a fin de provocar la precipitación del óxido de indio,
 d) a continuación se separa la composición de la suspensión de la etapa c),
 e) se seca la composición obtenida en la etapa d),
 5 f) opcionalmente, la composición secada obtenida en la etapa e) se somete a un tratamiento térmico.

Así, en la etapa a) se prepara con agitación una suspensión que contiene un semiconductor SC1, preferentemente en forma de polvo nanométrico, en una mezcla líquida compuesta por agua y/o uno o varios compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y se irradia la suspensión con una fuente de irradiación de modo que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor SC1.

El porcentaje de compuestos orgánicos contenidos en la suspensión varía de un 0 a un 100 % en volumen. Los compuestos orgánicos son por lo general alcoholes primarios o secundarios, preferentemente los compuestos orgánicos son metanol, etanol o isopropanol, por separado o mezclados.

El precursor metálico se introduce en la mezcla en forma de polvo soluble o en solución, preferentemente en solución acuosa. El precursor metálico se basa por lo general en un acetato, acetilacetato, cloruro, nitrato o sulfato. Preferentemente, el precursor metálico se basa en un cloruro o un nitrato.

El precursor es un precursor de platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio.

Las cantidades del precursor metálico introducidas en la suspensión se seleccionan de modo que el contenido del elemento o elementos M en estado metálico esté comprendido entre un 0,001 y un 20 % en peso, preferentemente entre un 0,01 y un 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

El semiconductor SC1 introducido en la etapa a) es uno de los semiconductores descritos previamente.

La mezcla se efectúa preferentemente a temperatura ambiente con agitación, preferentemente mecánica o mediante burbujeo.

La mezcla se irradia con una fuente de modo que al menos una parte del espectro de emisión esté compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor empleado. Preferentemente, la fuente emite a al menos un intervalo de longitud de onda superior a 280 nm, preferentemente 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, tal como la luz natural del sol, una lámpara de tipo Hg, una lámpara de tipo Xe, una lámpara de tipo LED.

La duración de esta etapa está preferentemente comprendida entre 1 minuto y 20 horas durante la irradiación, preferentemente comprendida entre 1 minuto y 5 horas.

Durante la etapa a), los iones metálicos M^{5+} del precursor se reducen en forma de partículas metálicas M^0 sobre la superficie del semiconductor SC1 debido a la acción de los electrones generados por la absorción de fotones por dicho semiconductor. Cuando la composición está en forma de una estructura de tipo núcleo-envuelta soportada, estas partículas metálicas formarán el núcleo de la composición de acuerdo con la invención.

En la etapa b) se introduce con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un precursor de indio con un grado de oxidación de +3 que es soluble en la suspensión obtenida en la etapa a).

El precursor de indio se basa por lo general en un cloruro, yoduro, bromuro, fluoruro, acetato, acetilacetato, nitrato, sulfato, hidróxido. Preferentemente, el precursor es el nitrato de indio o el cloruro de indio.

El precursor de indio se puede solubilizar antes de su introducción en el agua o en una mezcla líquida compuesta por agua y uno o varios compuestos orgánicos tales como alcoholes primarios o secundarios y, preferentemente metanol, etanol o isopropanol, por separado o mezclados.

Opcionalmente, y a fin de asegurar la solubilidad del precursor de indio, se puede añadir un agente ácido a la mezcla para regular el pH de la solución. El agente ácido se selecciona preferentemente entre los ácidos inorgánicos tales como el ácido nítrico, sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, bromhídrico, o los ácidos orgánicos tales como ácidos carboxílicos o sulfónicos. El pH es inferior a 7, preferentemente inferior a 5.

Las cantidades del precursor de indio introducidas en la suspensión se seleccionan de modo que el contenido de óxido de indio, expresado en términos del elemento In, esté comprendido entre un 0,01 y un 50 % en peso, preferentemente comprendido entre un 0,5 y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Las condiciones de agitación y de irradiación son las descritas para la etapa a). Las condiciones de agitación y de irradiación son preferentemente idénticas a las de la etapa a). La duración de esta etapa está preferentemente comprendida entre 1 minuto y 20 horas, preferentemente comprendida entre 1 minuto y 5 horas.

5 En la etapa c) se introduce con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un agente básico para provocar la precipitación del óxido de indio, en particular del In_2O_3 . Preferentemente, el pH se modifica mediante la adición de un agente básico de manera que se encuentre en un intervalo de entre 5 y 13 tras la adición del agente.

10 El agente básico se selecciona preferentemente entre los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, y las bases orgánicas tales como aminas o el amoníaco.

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

15 Durante la etapa c), los iones metálicos In^{3+} precipitan en forma de una envuelta de óxido metálico In_2O_3 sobre la superficie de las partículas metálicas M depositadas en la etapa a), debido a la acción del agente básico introducido. La interfaz M/semiconductor SC1 favorece la localización de los electrones fotogenerados por la absorción de fotones en dicho semiconductor SC1 sobre la superficie de las partículas metálicas M e induce así una carga parcial negativa sobre la superficie de dichas partículas metálicas M y, por ello, la localización preferente de la envuelta de óxido In_2O_3 sobre las partículas metálicas debido a la atracción electrostática entre In^{3+} y $\text{M}^{(6-)}$.

20

25 En la etapa d), se separa la composición de la suspensión de la etapa c). La separación se puede efectuar mediante filtración o mediante centrifugación. Preferentemente se efectúa mediante centrifugación. Generalmente esta centrifugación se efectúa durante un periodo de 10 a 60 minutos a una velocidad de 2000 a 10 000 r.p.m. Preferentemente, se efectúan a continuación de uno a tres lavados con agua.

30 En la etapa e) se seca la composición obtenida en la etapa d). El secado se efectúa a una temperatura de entre 30 °C y 200 °C, generalmente durante un periodo de 1 a 48 horas, preferentemente al aire. Opcionalmente, este secado se puede llevar a cabo en atmósfera inerte. El secado se puede efectuar opcionalmente en una estufa o un evaporador rotativo. La etapa de secado se puede efectuar opcionalmente en vacío parcial.

35 En una realización, se puede efectuar entre las etapas a) y b) una etapa de separación, preferentemente mediante centrifugación, una etapa opcional de lavado y una etapa de secado en las condiciones previamente descritas.

Opcionalmente, la composición secada obtenida en la etapa e) se somete a un tratamiento térmico (etapa f). El tratamiento térmico se efectúa en una corriente de aire, de nitrógeno, de hidrógeno o en vacío parcial, generalmente a una temperatura de entre 50 °C y 500 °C, preferentemente durante un periodo de entre 1 y 16 horas.

40 Uso en fotocatalisis

La invención se refiere también al uso de la composición de acuerdo con la invención como fotocatalizador, y particularmente como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos tales como, por ejemplo, el ácido fórmico.

45 El procedimiento fotocatalítico de degradación de compuestos orgánicos tal como, por ejemplo, la degradación fotocatalítica del ácido fórmico, se implementa poniendo en contacto una corriente que contiene un compuesto orgánico con dicha composición de acuerdo con la invención. A continuación la composición se irradia con al menos una fuente de irradiación que produce al menos una longitud de onda adecuada para la activación de dicha composición de forma que degrade el compuesto orgánico, por ejemplo el ácido fórmico a hidrógeno y CO_2 .

50

La composición se puede usar en un procedimiento fotocatalítico en medio líquido o gaseoso. La implementación del procedimiento fotocatalítico se puede llevar a cabo en un lecho fijo de flujo cruzado, en un lecho fijo de flujo de arrastre o en suspensión (denominado también "slurry" según la terminología inglesa). Asimismo se puede llevar a cabo en reactores totalmente de vidrio o que disponen de ventanas ópticas no absorbentes a fin de permitir que la radiación alcance la superficie del sólido. El tipo de tecnología de reactor para el uso del sólido es generalmente adecuado para una suspensión. Este tipo de tecnología se denomina también "slurry" según la terminología inglesa. El tipo de tecnología de reactor puede ser también de tipo panel solar con un lecho de flujo de arrastre o de flujo cruzado sobre un soporte poroso o no poroso. El fotocatalizador también se puede depositar directamente sobre fibras ópticas.

55

60

Cualquier fuente de irradiación que emita al menos una longitud de onda adecuada para la activación de dicha composición, es decir, que puede ser absorbida por la composición, se puede usar de acuerdo con la invención. La irradiación de la fuente, por tanto, es tal que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente está compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida de la composición de acuerdo con la invención. Preferentemente, la fuente emite al menos una gama de longitud de onda superior a 280 nm,

65

preferentemente 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, tal como la luz natural del sol, una lámpara de tipo Hg, una lámpara de tipo Xe, una lámpara de tipo LED.

- 5 El uso de la composición está condicionado por la provisión de fotones adecuados al sistema fotocatalítico para la reacción prevista y por ello no está limitado a un intervalo de presión o de temperatura específica aparte de los que permiten asegurar la estabilidad del producto o productos. El intervalo de temperatura empleado para el uso de la composición es por lo general de -10 °C a + 200 °C, preferentemente de 0 a 150 °C y, más preferentemente, de 0 a 50 °C. El intervalo de presión empleado para el uso de la composición es por lo general de 0,01 MPa a 70 MPa (0,1 a 700 bar), preferentemente de 0,1 MPa a 2 MPa (1 a 20 bar).

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes que no presentan, en ningún caso, un carácter limitante.

Ejemplos

- 15 Ejemplo 1: Sólido A (de acuerdo con la invención) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Se añaden 0,0712 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37,5 % en masa de metal) a 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble pared de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y después 250 mg de TiO_2 (P25, Degussa®) con agitación para formar una suspensión.

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

- 25 La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

30 Se obtiene así el sólido A' Pt/TiO_2 . El contenido del elemento Pt se determina mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma (o "inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy ICP-AES" según la terminología inglesa) en un 0,93 % en masa.

Se prepara un solución de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ disolviendo 0,05 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®, 99,9 %) en 50 ml de H_2O .

- 35 En el reactor se introducen: 0,10 g del sólido A', 25 ml de agua destilada y, por último, 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad en una corriente de argón (100 ml/min) durante 2 h. El reactor se regula termostáticamente a 25 °C a lo largo de toda la síntesis.

40 La corriente de argón se ralentiza después a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara HPK® de vapor de mercurio de 125 W. Seguidamente se añaden 5 ml de la solución de nitrato de indio a la mezcla. La mezcla se deja 1 hora con agitación e irradiación. Se añade después 1 ml de una solución de NH_3 al 30 %. La mezcla se deja otra vez 1 hora con agitación e irradiación.

- 45 La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

50 Se obtiene entonces el sólido A $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. El contenido del elemento In se determina mediante ICP-AES en un 1,9 % en masa. Mediante XPS ("X-Ray Photoelectron Spectrometry" según la terminología inglesa), se mide un revestimiento de las partículas de platino superior a un 79 %. Mediante microscopía electrónica de transmisión se mide un espesor medio de envuelta de óxido de indio de 5 nm alrededor de las partículas metálicas.

- 55 Ejemplo 2: Sólido B (de acuerdo con la invención) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$

Se añaden 0,0710 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37,5 % en masa de metal) a 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble pared de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y después 250 mg de TiO_2 (P25, Degussa®) con agitación para formar una suspensión.

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

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

- 65

Se obtiene así el sólido B' Pt/TiO₂. El contenido del elemento Pt se determina mediante ICP-AES en un 0,92 % en masa.

Se prepara un solución de In(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de In(NO₃)₃ · xH₂O (Sigma-Aldrich®, 99,9 %) en 50 ml de H₂O.

En el reactor se introducen: 0,10 g del sólido B', 25 ml de agua destilada y, por último, 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad en una corriente de argón (100 ml/min) durante 2 h. El reactor se regula termostáticamente a 25 °C a lo largo de toda la síntesis.

La corriente de argón se ralentiza después a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara HPK® de vapor de mercurio de 125 W. Seguidamente se añaden 10 ml de la solución de nitrato de indio a la mezcla. La mezcla se deja 1 hora con agitación e irradiación. Se añade después 1 ml de una solución de NH₃ al 30 %. La mezcla se deja otra vez 1 hora con agitación e irradiación.

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene entonces el sólido B In₂O₃/Pt/TiO₂. El contenido del elemento In se determina mediante ICP-AES en un 3,7 % en masa. Mediante XPS se mide un revestimiento de las partículas de platino superior a un 89 %. Mediante microscopía electrónica de transmisión se mide un espesor medio de envuelta de óxido de indio de 10 nm alrededor de las partículas metálicas.

Ejemplo 3: Sólido C (de acuerdo con la invención) In₂O₃/Pt/ZnO

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

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

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene así el sólido C' Pt/ZnO. El contenido del elemento Pt se determina mediante ICP-AES en un 0,80 % en masa.

Se prepara un solución de In(NO₃)₃ disolviendo 0,05 g de In(NO₃)₃ · xH₂O (Sigma-Aldrich®, 99,9 %) en 50 ml de H₂O.

En el reactor se introducen: 0,10 g del sólido C', 25 ml de agua destilada y, por último, 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad en una corriente de argón (100 ml/min) durante 2 h. El reactor se regula termostáticamente a 25 °C a lo largo de toda la síntesis.

La corriente de argón se ralentiza después a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara HPK® de vapor de mercurio de 125 W. Seguidamente se añaden 10 ml de la solución de nitrato de indio a la mezcla. La mezcla se deja 1 hora con agitación e irradiación. Se añade después 1 ml de una solución de NH₃ al 30 %. La mezcla se deja otra vez 1 hora con agitación e irradiación.

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene entonces el sólido C In₂O₃/Pt/ZnO. El contenido del elemento In se determina mediante ICP-AES en un 3,9 % en masa. Mediante XPS se mide un revestimiento de las partículas de platino superior a un 92 %. Mediante microscopía electrónica de transmisión se mide un espesor medio de envuelta de óxido de indio de 12 nm alrededor de las partículas metálicas.

Ejemplo 4: Sólido D (de acuerdo con la invención) In₂O₃/Au/TiO₂

Se añaden 0,0470 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (52 % en masa de metal, Aldrich®) a 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble pared de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y después 250 mg de TiO_2 (P25, Degussa®) con agitación para formar una suspensión.

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

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene entonces un sólido D' Au/TiO_2 . El contenido del elemento Au se determina mediante ICP-AES en un 0,95 % en masa.

15 Se prepara un solución de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ disolviendo 0,05 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®, 99,9 %) en 50 ml de H_2O .

En el reactor se introducen: 0,10 g del sólido D', 25 ml de agua destilada y, por último, 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad en una corriente de argón (100 ml/min) durante 2 h. El reactor se regula termostáticamente a 25 °C a lo largo de toda la síntesis.

20 La corriente de argón se ralentiza después a 30 ml/min y comienza la irradiación de la mezcla de reacción. La lámpara utilizada para proporcionar la radiación UV es una lámpara HPK® de vapor de mercurio de 125 W. Seguidamente se añaden 10 ml de la solución de nitrato de indio a la mezcla. La mezcla se deja 1 hora con agitación e irradiación. Se añade después 1 ml de una solución de NH_3 al 30 %. La mezcla se deja otra vez 1 hora con agitación e irradiación.

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

30 Se obtiene entonces el sólido D $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au/TiO}_2$. El contenido del elemento In se determina mediante ICP-AES en un 3,8 % en masa. Mediante XPS se mide un revestimiento de las partículas de oro superior a un 86 %. Mediante microscopía electrónica de transmisión se mide un espesor medio de envuelta de óxido de indio de 11 nm alrededor de las partículas metálicas.

35 Ejemplo 5: Sólido E (no de acuerdo con la invención) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt/TiO}_2$

Se añaden 0,0710 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37,5 % en masa de metal, Aldrich®) a 500 ml de agua destilada. Se toman 50 ml de esta solución y se introducen en un reactor de doble pared de vidrio. A continuación se añaden 3 ml de metanol y después 250 mg de TiO_2 (P25, Degussa®) con agitación para formar una suspensión.

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

45 La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

Se obtiene entonces un sólido E' Pt/TiO_2 . El contenido del elemento Pt se determina mediante ICP-AES en un 0,94 % en masa.

Se prepara un solución de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ disolviendo 0,05 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®, 99,9 %) en 50 ml de H_2O .

55 En el reactor se introducen: 0,10 g del sólido E', 25 ml de agua destilada y, por último, 25 ml de isopropanol. El sistema se purga en la oscuridad en una corriente de argón (100 ml/min) durante 2 h. El reactor se regula termostáticamente a 25 °C a lo largo de toda la síntesis.

La corriente de argón se ralentiza después a 30 ml/min. Seguidamente se añaden 10 ml de la solución de nitrato de indio a la mezcla. La mezcla se deja 1 hora con agitación y sin irradiación. Se añade después 1 ml de una solución de NH_3 al 30 %. La mezcla se deja otra vez 1 hora con agitación y sin irradiación.

La mezcla se centrifuga después durante 10 minutos a 3000 r.p.m. a fin de recuperar el sólido. Seguidamente se efectúan dos lavados con agua, estando seguido cada lavado de una centrifugación. El polvo recuperado se dispone finalmente en una estufa a 70 °C durante 24 horas.

65

Se obtiene entonces el sólido E $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. El contenido del elemento In se determina mediante ICP-AES en un 3,6 % en masa. Mediante XPS se mide un revestimiento de las partículas de platino del orden del 16 %. Mediante microscopía electrónica de transmisión se distingue a veces una envuelta de óxido de indio alrededor de las partículas metálicas sin conseguir medir un espesor medio debido a la no homogeneidad de la distribución.

5 Ejemplo 6: Sólido F (no de acuerdo con la invención) TiO_2

El sólido F es el dióxido de titanio comercial TiO_2 P25, Degussa®.

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

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

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

20 Las actividades fotocatalíticas se expresan en μmol de dihidrógeno producido por hora y por gramo de fotocatalizador. Los resultados se dan en la Tabla 1. Los valores de actividad muestran que los sólidos de acuerdo con la invención presentan sistemáticamente los mejores rendimientos fotocatalíticos.

25 Tabla 1: Rendimientos de los sólidos en cuanto a la actividad inicial para la producción de dihidrógeno por degradación de ácido fórmico

Fotocatalizador SC2/M/SC1		Actividad inicial ($\mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$)
Sólido A (de acuerdo con la invención)	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	1141
Sólido B (de acuerdo con la invención)	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	1345
Sólido C (de acuerdo con la invención)	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{ZnO}$	905
Sólido D (de acuerdo con la invención)	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{TiO}_2$	1023
Sólido E (no de acuerdo con la invención)	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$	172
Sólido F (no de acuerdo con la invención)	TiO_2	12

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que contiene 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 que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico seleccionados entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y un segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio y que no contiene ningún otro elemento del grupo de los metales aparte del indio, estando dicho primer semiconductor SC1 en contacto directo con dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando dichas partículas en contacto directo con dicho segundo semiconductor SC2 que comprende óxido de indio de modo que el segundo semiconductor SC2 recubre al menos el 50 % de la superficie de las partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico, estando medida la tasa de revestimiento mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X, y en la que dicho primer semiconductor SC1 forma un soporte, conteniendo dicho soporte en su superficie partículas de tipo núcleo-envuelta, estando formada dicha envuelta por dicho semiconductor SC2 que comprende óxido de indio, estando formado dicho núcleo por dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico.
- 15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el óxido de indio está compuesto fundamentalmente por In_2O_3 .
- 20 3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el contenido de óxido de indio del semiconductor SC2, expresado en términos del elemento In, está comprendido entre un 0,01 y un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 25 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido del elemento o elementos M en estado metálico está comprendido entre un 0,001 y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 30 5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichas partículas que comprenden uno o varios elementos M en estado metálico se presentan en forma de partículas con tamaños comprendidos entre 0,5 nm y 1000 nm.
- 35 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que se presenta en forma de polvo nanométrico.
7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la envuelta tiene un espesor de 1 nm a 1000 nm.
- 35 8. Procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las etapas siguientes:
- 40 a) se prepara con agitación una suspensión que contiene el primer semiconductor SC1 en una mezcla líquida compuesta por agua y/o uno o varios compuestos orgánicos y al menos un precursor metálico seleccionado entre platino, paladio, oro, níquel, cobalto, rutenio, plata, cobre, renio o rodio, y se irradia la suspensión con una fuente de irradiación de modo que al menos una parte del espectro de emisión de dicha fuente esté compuesta por fotones con energías superiores a la anchura de la banda prohibida del semiconductor SC1,
- 45 b) se introduce con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un precursor de indio con un grado de oxidación de +3 que es soluble en la suspensión obtenida en el etapa a),
- c) se introduce después con agitación y con irradiación de dicha fuente de irradiación un agente básico a fin de provocar la precipitación del óxido de indio,
- d) a continuación se separa la composición de la suspensión de la etapa c),
- e) se seca la composición obtenida en la etapa d),
- 50 f) opcionalmente, la composición secada obtenida en la etapa e) se somete a un tratamiento térmico.
9. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 8, en el que, en la etapa c), el pH está comprendido entre 5 y 13 tras la introducción del agente básico.
- 55 10. Uso de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 como fotocatalizador.