

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 494**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2008 E 08751468 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2254836**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dióxido de titanio con dimensiones nanométricas y forma controlada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2014

73 Titular/es:

**DAUNIA SOLAR CELL S.R.L. (100.0%)
S.S. 16 Zona Industriale Incoronata
71100 Foggia, IT**

72 Inventor/es:

**CICCARELLA, GIUSEPPE;
CINGOLANI, ROBERTO;
DE MARCO, LUISA;
GIGLI, GIUSEPPE;
MELCARNE, GIOVANNA;
MARTINA, FRANCESCA;
MATTEUCCI, FRANCESCO y
SPADAVECCHIA, JOLANDA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 439 494 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

Procedimiento para la preparación de dióxido de titanio con dimensiones nanométricas y forma controlada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento con aplicabilidad industrial para la preparación de materiales con dimensiones nanométricas y forma controlada, a base de dióxido de titanio. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de nanovarillas de dióxido de titanio con composición de fase anatasa, que son altamente adecuadas para aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente células solares sensibilizadas por colorante (DSSC, *dye sensitized solar cells*), células de fotoelectrólisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

10 Antecedentes de la invención

15 El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los óxidos metálicos más importantes en aplicaciones industriales, puesto que se usa en una serie de diferentes sectores, que van de la producción de papel a productos farmacéuticos, cosméticos, fotocatalizadores, células fotovoltaicas, células fotoeléctricas, sensores, tintas, recubrimientos, cubiertas y plástico, y que engloban incluso la fotocatalisis de contaminantes orgánicos. En particular, determinados tipos de TiO_2 son especialmente adecuados para aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), células de fotoelectrólisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

20 El TiO_2 tiene diversas formas cristalinas. Las fases cristalinas más comunes de TiO_2 , anatasa, rutilo y brookita, presenta diferentes propiedades químicas/físicas, tales como campo de estabilidad, índices de refracción, reactividades químicas y comportamiento frente a la irradiación con radiación electromagnético. El uso y el rendimiento del TiO_2 depende enormemente de su fase cristalina, de su morfología y de las dimensiones de las partículas, tal como notificaron, por ejemplo, X. Chen y S. S. Mao en J. Nanosci. Nanotechnol, 6 (4), 906-925, 2006. La composición de fase, la forma de los cristales y las dimensiones de las partículas ejercen una enorme influencia sobre las propiedades químicas/físicas, mecánicas, electrónicas, magnéticas y ópticas del producto final.

25 En cuanto a sus dimensiones, las partículas con dimensiones nanométricas tienen propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas que difieren de las de partículas más grandes. Las partículas de TiO_2 con dimensiones nanométricas, particularmente aquellas con un diámetro de entre 1 y 20 nanómetros, tienen propiedades similares a las de las moléculas, porque presentan efectos de cuantización y luminiscencia inusual (X. Chen y S. S. Mao, Chem. Rev., 107, 2891-2959, 2007).

30 El TiO_2 cristalino de fase anatasa es un óxido que se usa ampliamente como fotocatalizador, como pigmento blanco para recubrimientos y productos cosméticos, y en diversos tipos de sensores.

Los usos más recientes y más importantes del TiO_2 de tipo anatasa con dimensiones nanométricas se refieren a aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente DSSC, células de fotoelectrólisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

35 Basándose en estudios llevados a cabo sobre la aplicación específica de TiO_2 en células DSSC (X. Chen y S. S. Mao, Chem. Rev., 107, 2891-2959, 2007 y J. Nanosci. Nanotechnol, 6(4), 906-925, 2006), se ha demostrado que la forma más preferida son nanovarillas cristalinas de tipo anatasa.

40 En los últimos tiempos, la síntesis de nanomateriales de forma controlada a base de TiO_2 se ha convertido en el objeto de investigación muy intensa, y se han desarrollado nuevos métodos de síntesis que permiten que se controlen la composición de fase, la morfología y las dimensiones de las partículas (X. Chen e S. S. Mao, J. Nanosci. Nanotechnol, 6(4), 906-925, 2006).

Los principales métodos para producir nanovarillas para uso industrial son:

a) síntesis hidrotermal;

b) síntesis solvotermal;

45 c) síntesis de sol-gel.

Las síntesis hidrotermales, método a), usan disoluciones acuosas que contienen tetracloruro de titanio, generalmente en presencia de ácidos, sales inorgánicas y tensioactivos, a temperaturas de hasta 160°C (X. Feng *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 44, 5115-5118, 2005; S. Yang y L. Gao, Chem. Lett. 34, 964-5, 2005; *ibid.* 34, 972-3, 2005; *ibid.* 34, 1044-5, 2005). Preferiblemente, es la fase rutilo la que se obtiene, haciendo que estos métodos sean inadecuados para la formación de anatasa.

50 La síntesis solvotermal, método b), (C. S. Kim *et al.*, J. Cryst. Growth, 257, 309-15, 2003) hace posible obtener varillas de tamaño nanométrico con composición de fase anatasa. Estas reacciones se llevan a cabo en autoclave,

principalmente en condiciones anhidras, a altas temperaturas de aproximadamente 250°C, durante largos periodos, usando un disolvente aromático, tal como tolueno, y en presencia de un ácido orgánico tal como ácido oleico, que también funciona como tensioactivo. La razón de titanio/disolvente/tensioactivo de los reactivos ejerce una fuerte influencia sobre las dimensiones de las nanovarillas, haciendo que sea un procedimiento laborioso para llegar al resultado deseado. Además, el requisito de un tratamiento térmico prolongado hace que este método de síntesis sea una opción cara.

Las reacciones a alta temperatura usando alcohol bencílico como disolvente, y en ausencia de acidez (A. P. Caricato et al., Appl. Surf. Sci. 253, 6471-6475, 2007), permiten la producción de partículas que son principalmente esféricas, aunque en condiciones de reacción bastante drásticas.

La síntesis de sol-gel, método c), implica la hidrólisis controlada de alcóxido de titanio con agua, en presencia de ácidos orgánicos grasos, tales como ácido oleico, que sirve como tensioactivo y agente estabilizante, y catalizadores tales como sales de amonio cuaternario o amina (Cozzoli, P. D., Komowski, A., Weller, H. J., J. Am. Chem. Soc., 125, 14539-14548, 2003). Estas reacciones se producen en condiciones relativamente suaves y proporcionan un control sobre las dimensiones de las partículas de forma cristalina, pero las partículas de TiO₂ obtenidas se contaminan con productos orgánicos, haciendo que sean inadecuadas para determinadas aplicaciones. La purificación de estas partículas requiere, por tanto, un procedimiento de calcinación tras el tratamiento prolongado, que, además de ser costoso, podría modificar significativamente las características del producto final, que pueden no coincidir con las características solicitadas.

R. Parra et al., en Chem. Mater, 20, 143-150, 2008, describe el uso combinado de ácidos orgánicos con bajo peso molecular, tales como ácido acético, y 2-propanol como disolvente, en ausencia de tensioactivos, para producir TiO₂ de fase anatasa a partir de tetraisopropóxido de titanio. Sin embargo, este procedimiento hace posible producir sólo aglomerados y no nanovarillas.

La solicitud de patente US 20060104894 describe la producción de nanocristales de TiO₂ de tipo anatasa a través de la reacción de un precursor de titanio y un ácido orgánico, en presencia de un catalizador ácido (por ejemplo, ácido nítrico) o un catalizador básico, en un disolvente incluyendo agua y alcoholes con bajo peso molecular, el calentamiento de la disolución resultante hasta 50 ± 15°C. Sin embargo, no se hace mención en esta solicitud de patente de la forma del producto obtenido usando este procedimiento.

Según la solicitud de patente US 20060034752, es posible, a través de la reacción de un precursor de titanio, en presencia de un ácido (ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido acético o ácido oxálico), en agua y alcoholes con bajo peso molecular producir un hidróxido de titanio que, sólo tras calcinación, se transforma él mismo en TiO₂, pero lo hace con una composición de anatasa/brookita de fase mixta.

Según la solicitud de patente WO 2007028972, es posible, a través de la reacción de un alcóxido de titanio en etanol o acetona y alcohol bencílico en presencia de agua o ácido acético, y sólo tras calcinación a 400°C, producir TiO₂ de fase anatasa, que se transforma posteriormente en TiO₂ de fase rutilo a través del calentamiento hasta una temperatura de entre 650° y 950°C.

Se usan agua y polioles en la solicitud de patente WO 2006061367, pero este procedimiento no es adecuado para producir nanovarillas de TiO₂ de fase anatasa.

En la patente JP 2003267705 sobre la producción de materiales recubiertos con un óxido metálico, particularmente óxido de zinc, en la que se sumerge el material que va a recubrirse en la mezcla de reacción, se hace referencia al uso de ácido acético, alcohol bencílico y *n*-butóxido de titanio como reactantes, pero no se proporciona información sobre la forma del dióxido de titanio obtenido, que, en cualquier caso, no se aísla como tal; más bien, se produce sólo en forma de un recubrimiento para otro material.

Aún no se dispone de ninguna solución óptima para la producción de bajo coste, a escala industrial de partículas de TiO₂ de fase anatasa con dimensiones nanométricas y forma controlada, que son altamente adecuadas para aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente DSSC, células de fotoelectrólisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno. Existe entonces la necesidad de un procedimiento mediante el cual sea posible producir partículas de TiO₂ de fase anatasa nanocristalinas con forma controlada.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de partículas de TiO₂ nanocristalinas con forma y dimensiones controladas, una composición de fase anatasa, a través de la hidrólisis controlada de un precursor de titanio por medio de una reacción entre un alcohol y un ácido carboxílico, tal como se da a conocer en la reivindicación 1.

En una realización, la invención proporciona partículas nanocristalinas de TiO₂, preparadas mediante el procedimiento según la presente invención, con un contenido en fase anatasa de ≥ 95%, preferiblemente ≥ 98%, y con control sobre sus dimensiones. Las partículas de TiO₂ nanocristalinas preparadas mediante el procedimiento

según la presente invención son: ≤ 30 nm de largo, preferiblemente ≤ 20 nm; ≤ 5 nm de ancho, preferiblemente ≤ 4 nm.

Las partículas en cuestión vienen predominantemente en forma de nanovarillas, donde "predominantemente" se toma como que significa $> 75\%$, lo más preferiblemente $> 80\%$.

- 5 La presente invención puede caracterizarse como un método sencillo, económico que produce resultados altamente reproducibles, fácil de ampliar a escala de manera industrial y proporciona la oportunidad de controlar la morfología y las dimensiones de partículas de TiO_2 de fase anatasa, nanométricas en una sola etapa.

10 El producto obtenido directamente con el procedimiento de la presente invención, sin recurrir a ningún tratamiento posterior, tiene un alto contenido en anatasa, dimensiones de partícula de escala nanocrystalina y una forma predominante. La capacidad para obtener partículas de TiO_2 con alto contenido en anatasa, a escala nanocrystalina y una forma predominante en una sola etapa también reduce los gastos generales de producción. Además, el nuevo método de preparación se lleva a cabo en ausencia de tensioactivos, Templant adicionales u otros aditivos, reduciendo por tanto la posibilidad de que se produzcan varios problemas, tales como reacciones no deseadas, precipitaciones o separaciones de fases, presencia de impurezas orgánicas.

15 **Breve descripción de las figuras**

- La figura 1a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 1;
 la figura 1b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 1;
 la figura 2a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 2;
 la figura 2b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 2;
 20 la figura 3a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 3;
 la figura 3b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 3;
 la figura 4a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 4;
 la figura 4b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 4;
 la figura 5a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 5;
 25 la figura 5b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 5;
 la figura 6a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 6;
 la figura 6b muestra una imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 6.

Descripción detallada de la invención

- 30 A menos que se especifique de otro modo, todos los términos usados en esta solicitud deben interpretarse según sus significados aceptados en el lenguaje técnico común. Otras definiciones, más específicas, para determinados términos usados en la solicitud se destacan a continuación y pretenden aplicarse tanto a la descripción como a las reivindicaciones, a menos que otra definición, expresada en diferentes términos, proporcione una definición más amplia.

El término "nanocrystalino" se refiere a productos cuyas partículas tienen dimensiones nanométricas.

- 35 El término "precursor de titanio" se refiere a compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen titanio. Los ejemplos no limitativos de precursor de titanio incluyen por ejemplo: alcóxido de titanio, haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio, sulfato de titanilo, bis(acetilacetato) de titanilo.

40 El término "alcóxido de titanio" se refiere al compuesto $\text{Ti}(\text{OR})_4$, en la que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, tal como se define a continuación. Los ejemplos no limitativos de alcóxido de titanio incluyen por ejemplo: tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetra-i-butóxido de titanio y similares. Se prefiere particularmente tetraisopropóxido de titanio.

45 El término "alcohol" se refiere a un compuesto de tipo R_1OH , o a mezclas de compuestos de tipo R_1OH , en la que R_1 es un alquilo lineal o ramificado; un arilo; un arilo sustituido con uno o más grupos donadores de electrones, tales como un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un alcóxido que contiene un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; un arilo sustituido con uno o más halógenos; un arilalquilo, posiblemente sustituido en el anillo de arilo con uno o más grupos donadores de electrones, tales como un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un alcóxido que contiene un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. El R_1OH usado en el procedimiento reivindicado contiene entre 6 y 12 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos de estos alcoholes incluyen por ejemplo: hexan-1-ol, heptan-1-ol, octan-1-ol, 2-etilhexan-1-ol, nonan-1-ol, decan-1-ol, undecan-1-ol,

dodecan-1-ol, alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico y similares, o sus mezclas. Se prefieren particularmente alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico, octan-1-ol o 2-etil-hexan-1-ol.

5 El término "ácido orgánico" se refiere a un compuesto de tipo R_2COOH , o a mezclas de compuestos de tipo R_2COOH en la que R_2 es un alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, un arilo o un heteroarilo, estando sustituido dicho grupo R_2 con uno o más grupos halógeno, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, carboalcoxilo, arilo o heterarilo, y teniendo dicho ácido R_2COOH entre 1 y 18 átomos de carbono. Si el compuesto de tipo R_2COOH contiene dos grupos carboxilo, es esencial que estén separados uno de otro en al menos 4 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos de estos ácidos incluyen por ejemplo: ácido acético, ácido pivalico, ácido trifluoroacético, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido p-metoxibenzoico, ácido 4-piridilcarboxílico, ácido oleico, ácido adípico, y similares o sus mezclas. Ácidos preferidos son ácido acético, ácido benzoico, ácido oleico y ácido adípico o sus mezclas. Se prefiere particularmente ácido acético.

10 El término "alquilo C_1-C_4 " se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática, lineal o ramificada, saturada con entre 1 y 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo típicos incluyen por ejemplo, pero no se limitan a: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo y similares.

15 El término "alquilo C_1-C_6 " se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática, lineal o ramificada, saturada con entre 1 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo típicos incluyen por ejemplo, pero no se limitan a: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares.

20 El término "alcoxilo, que contiene un radical alquilo C_1-C_4 " se refiere a éteres que contienen hasta cuatro átomos de carbono. Los grupos alcoxilo típicos incluyen por ejemplo, pero no se limitan a: metoxilo, etoxilo, iso-propoxilo, terc-butoxilo y similares.

El término "arilo" se refiere a un radical aromático con entre 6 y 10 átomos de carbono, o bien con un solo anillo (por ejemplo, fenilo) o con múltiples anillos condensados (por ejemplo, naftilo).

25 El término "heteroarilo" se refiere a un grupo aromático heterocíclico con uno o más heteroátomos en el anillo, elegidos de O, S o N. Los grupos típicos incluyen por ejemplo, pero no se limitan a: piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, tienilo, furilo, imidazolilo, pirrolilo, oxazolilo (por ejemplo, 1,3-oxazolilo y 1,2-oxazolilo), tiazolilo (por ejemplo, 1,2-tiazolilo y 1,3-tiazolilo), pirazolilo, triazolilo (por ejemplo, 1,2,3-triazolilo y 1,2,4-triazolilo), oxadiazolilo (por ejemplo, 1,2,3-oxadiazolilo), tiadiazolilo (por ejemplo, 1,3,4-tiadiazolilo), quinolilo, isoquinolilo, benzotienilo, benzofurilo, indolilo, benzotiazolilo y similares.

30 Sorprendentemente, se encontró que la reacción de un precursor de titanio con un alcohol y un ácido orgánico, en ausencia de tensioactivos o Templant adicionales, hace posible producir partículas de TiO_2 nanocristalinas de fase anatasa, con control sobre las dimensiones y la forma de las partículas.

El procedimiento de la presente invención permite la producción directa de partículas de TiO_2 nanocristalinas con un contenido en anatasa de $\geq 95\%$, preferiblemente $\geq 98\%$, y con control sobre sus dimensiones.

35 Las partículas de TiO_2 nanocristalinas producidas por medio del procedimiento de la invención son: ≤ 30 nm de largo, preferiblemente ≤ 20 nm; ≤ 5 nm de ancho, preferiblemente ≤ 4 nm.

Las partículas en cuestión vienen predominantemente en forma de nanovarillas, donde "predominantemente" se toma como que significa $> 75\%$ y lo más preferiblemente $> 80\%$.

40 Las partículas de TiO_2 nanocristalinas producidas mediante el procedimiento de la invención se caracterizan usando difracción de rayos X de polvo (XRPD, *X-Ray Power Diffraction*) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

45 La invención proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 nanocristalinas, con forma y dimensiones controladas, una composición de fase anatasa y un contenido en nanovarillas de $> 75\%$, que comprende la reacción de un precursor de titanio con un alcohol y un ácido orgánico, tal como se da a conocer en la reivindicación 1.

Preferiblemente, aunque no de manera exclusiva, el precursor de titanio es alcóxido de titanio, por ejemplo tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio y tetra-i-butóxido de titanio. Se prefiere particularmente tetraisopropóxido de titanio.

50 El alcohol debe contener entre 6 y 12 átomos de carbono. Alcoholes preferidos son: hexan-1-ol, heptan-1-ol, octan-1-ol, 2-etilhexan-1-ol, nonan-1-ol, decan-1-ol, undecan-1-ol, dodecan-1-ol, alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico o sus mezclas. Se prefieren particularmente alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico, octan-1-ol o 2-etil-hexan-1-ol.

Preferiblemente, el ácido orgánico debe contener entre 1 y 18 átomos de carbono. Los ácidos preferidos incluyen:

ácido acético, ácido pivalico, ácido trifluoroacético, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido p-metoxibenzoico, ácido 4-piridilcarboxílico, ácido oleico y adípico o sus mezclas. Ácidos particularmente preferidos son: ácido acético, ácido benzoico, ácido oleico, ácido adípico o sus mezclas. El más preferido particularmente es ácido acético.

5 El precursor de titanio, el alcohol y el ácido se mezclan juntos a temperatura ambiente. Las razones molares de precursor de titanio/alcohol están comprendidas entre 1/8 y 1/20, preferiblemente entre 1/9 y 1/15, y lo más preferiblemente entre 1/9,5 y 1/12.

Las razones molares de precursor de titanio/ácido molar ratios están comprendidas entre 1/2 y 1/10, preferiblemente entre 1/3 y 1/7, y lo más preferiblemente entre 1/3,5 y 1/6.

10 Se calienta la mezcla de reacción, con agitación, hasta una temperatura comprendida entre 80-200°C, preferiblemente entre 90-160°C, y lo más preferiblemente entre 90-140°C, y entonces se mantiene dentro de ese intervalo de temperatura durante un periodo comprendido entre 10 y 30 horas, preferiblemente entre 16 y 24 horas, con el fin de permitir la formación del producto con las características deseadas.

Se enfría la mezcla de reacción hasta una temperatura de $\leq 80^\circ\text{C}$, preferiblemente $\leq 50^\circ\text{C}$, y lo más preferiblemente de $25 \pm 15^\circ\text{C}$.

15 El procesamiento de la mezcla de reacción puede llevarse a cabo de una de las siguientes maneras:

a) centrifugación del producto con el fin de eliminar el sobrenadante, aclarado del sólido con disolventes orgánicos apropiados y secado en un horno, en ese caso a baja presión;

b) concentración de la mezcla de reacción a baja presión, dilución del residuo con un disolvente orgánico apropiado, filtración, aclarado del filtrado con el mismo disolvente y secado en un horno, en ese caso a baja presión;

20 c) uso de secado por pulverización o turbossecado directamente en la mezcla al final de la reacción o en el caso como una alternativa a la fase de secado usada en los métodos a) y b).

Los ejemplos no limitativos de disolventes orgánicos adecuados incluyen: alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol; cetonas alifáticas, tales como acetona, metilacetona, metilbutilcetona, ciclohexanona; éteres alifáticos o cicloalifáticos, tales como tetrahydrofurano, 2-metil-tetrahydrofurano, dioxano, diisopropil éter, metilo t-butil éter, dimetoxietano, dietoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol; hidrocarburos clorados, tales como diclorometano, tricloroetileno; ésteres alifáticos, tales como formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, propionato de etilo; hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como pentano y sus mezclas, hexano y sus mezclas, heptano y sus mezclas, ligroína, éter de petróleo, tolueno, xileno; nitrilos alifáticos, tales como acetonitrilo, propionitrilo; o sus mezclas en diferentes razones.

30 Las partículas de TiO_2 nanocristalinas producidas usando la presente invención permanecen estables cuando se almacenan y son sumamente útiles para varias aplicaciones.

Las partículas de TiO_2 nanocristalinas, preparadas mediante el procedimiento de la presente invención, pueden usarse como fotocatalizadores, sensores, semiconductores, pigmentos, excipientes y materias colorantes.

35 El TiO_2 nanocristalino, preparado mediante el procedimiento de la presente invención, puede usarse para aplicaciones en los campos de las células fotovoltaicas, preferiblemente DSSC, células de fotoelectrólisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

40 Aunque se ha descrito la presente invención en cuanto a sus realizaciones específicas, resultarán evidentes determinadas modificaciones y equivalentes a los expertos en la técnica y están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

A continuación, se ilustrará la presente invención por medio de algunos ejemplos, que no debe interpretarse que se considera que limitan el alcance de la invención.

Se usan las siguientes abreviaturas a continuación:

h (horas); XRPD (difracción de rayos X de polvo); TEM (microscopía electrónica de transmisión).

45 Ejemplo 1

50 Se mezclan juntos alcohol bencílico (403 g; 3,88 moles), ácido acético (90 g; 1,51 moles) y tetraisopropóxido de titanio (106,7 g; 0,375 moles) mediante agitación mecánica, a temperatura ambiente, en un matraz de 1000 ml equipado con un condensador de burbujas. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo de aproximadamente 110°C . Tras 5 horas, la disolución se vuelve turbia y tiende a espesar gradualmente. Se aumenta la velocidad de agitación y se deja la mezcla a reflujo durante aproximadamente 24 horas. La suspensión se vuelve fluida y presenta un color blanco intenso. Se transfiere la mezcla a un matraz y se concentra a vacío (0,5 mm Hg) a

una temperatura de aproximadamente 70°C hasta que se produce una pasta viscosa. Se filtra entonces el residuo obtenido con etanol, y posteriormente con diisopropil éter, y se seca a baja presión, produciendo TiO₂ (26,5 g), caracterizado mediante XRPD (figura 1a) y TEM (figura 1b).

Ejemplo 2

- 5 Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero usando ácido benzoico (184 g, 1,51 moles) en lugar de ácido acético, se produce TiO₂, caracterizado mediante XRPD (figura 2a) y TEM (figura 2b).

Ejemplo 3

Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero usando ácido oleico (76,26 g, 0,27 moles) en lugar de ácido acético, se produce TiO₂, caracterizado mediante XRPD (figura 3a) y TEM (figura 3b).

10 Ejemplo 4

Se mezclan juntos octan-1-ol (106,8 g; 0,82 moles), ácido acético (15,6 g; 0,26 moles) y tetraisopropóxido de titanio (19,3 g; 0,068 moles) mediante agitación mecánica, a temperatura ambiente, en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de burbujas. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo de aproximadamente 110-125°C. Tras 5 horas, la disolución se vuelve turbia y tiende a espesar gradualmente. Se aumenta la velocidad de agitación y se deja la mezcla a reflujo durante aproximadamente 20 horas. La suspensión se vuelve blanca lechosa y el polvo se deposita como un sedimento. Se transfiere la mezcla a un matraz y se concentra a vacío (0,5 mm Hg) a una temperatura de aproximadamente 70°C hasta que se obtiene un polvo blanquecino. Se produce TiO₂ (5 g), caracterizado mediante XRPD (figura 4a) y TEM (figura 4b).

15

Ejemplo 5

- 20 Se mezclan juntos 2-etil-hexan-1-ol (106,8 g; 0,82 moles), ácido acético (15,6 g; 0,26 moles), tetraisopropóxido de titanio (19,3 g; 0,068 moles) mediante agitación mecánica, a temperatura ambiente, en un matraz de 250 ml de 4 bocas equipado con un condensador de burbujas. Se calienta la reacción hasta la temperatura de reflujo de aproximadamente 115-125°C. Tras aproximadamente 4 horas, la disolución se vuelve ligeramente turbia y adquiere un matiz azul claro. Se deja la reacción a 115°C durante aproximadamente 20 horas. Entonces se permite que se enfríe hasta temperatura ambiente. La suspensión se vuelve blanca lechosa y el polvo se deposita como un sedimento. Se transfiere la mezcla a un matraz y se concentra a vacío (0,5 mm Hg) a una temperatura de aproximadamente 70°C hasta que se obtiene un polvo blanquecino, pulverulento con agregados fácilmente separables. Se produce TiO₂ (5,1 g), caracterizado mediante XRPD (figura 5a) y TEM (figura 5b).

25

Ejemplo 6

- 30 Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 5, pero usando alcohol 4-metoxibencílico (113,3 g; 0,82 moles) en lugar de alcohol bencílico, se produce TiO₂, caracterizado mediante XRPD (figura 6a) y TEM (figura 6b).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 nanocristalinas con forma y dimensiones controladas, una composición de fase anatasa, un contenido en nanovarillas $> 75\%$ (preferiblemente $> 80\%$), longitud ≤ 30 nm, (preferiblemente ≤ 20 nm), anchura ≤ 5 nm, (preferiblemente ≤ 4 nm), que comprende la reacción de un precursor de titanio con un alcohol y un ácido orgánico, en el que:
- 5
- (i) el alcohol contiene entre 6 y 12 átomos de carbono;
 - (ii) la razón molar de precursor de titanio/alcohol está comprendida entre 1/8 y 1/20; (preferiblemente entre 1/9 y 1/15; más preferiblemente entre 1/9,5 y 1/12);
 - 10 (iii) la razón molar de precursor de titanio/ácido está comprendida entre 1/2 y 1/10; (preferiblemente entre 1/3 y 1/7; más preferiblemente entre 1/3,5 y 1/6);
 - (iv) la temperatura de reacción está comprendida entre 80-200°C; (preferiblemente entre 90-160°C; más preferiblemente entre 90-140°C).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en fase anatasa es $\geq 95\%$ (preferiblemente $\geq 98\%$).
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el precursor de titanio es alcóxido de titanio; (preferiblemente tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetra-i-butóxido de titanio, más preferiblemente tetraisopropóxido de titanio).
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol se selecciona de: hexan-1-ol, heptan-1-ol, octan-1-ol, 2-etil-hexan-1-ol, nonan-1-ol, decan-1-ol, undecan-1-ol, dodecan-1-ol, alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico o sus mezclas; (preferiblemente alcohol bencílico, alcohol p-metoxibencílico, octan-1-ol o 2-etil-hexan-1-ol).
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico contiene entre 1 y 18 átomos de carbono; (preferiblemente, el ácido orgánico se selecciona de ácido acético, ácido pivalico, ácido trifluoroacético, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido p-metoxibenzoico, ácido 4-piridilcarboxílico, ácido oleico, ácido adípico o sus mezclas; más preferiblemente ácido acético, ácido benzoico, ácido oleico, ácido adípico o sus mezclas: todavía más preferiblemente ácido acético).

Fig.1a - XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 1

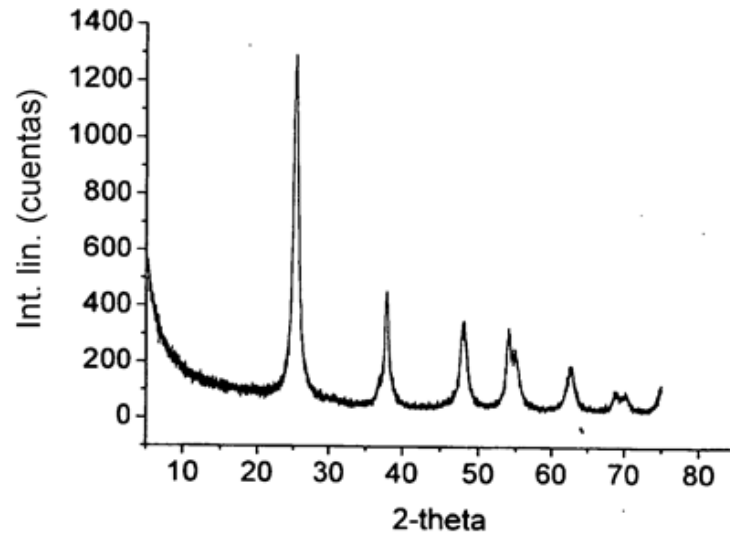


Fig. 1b - Imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 1

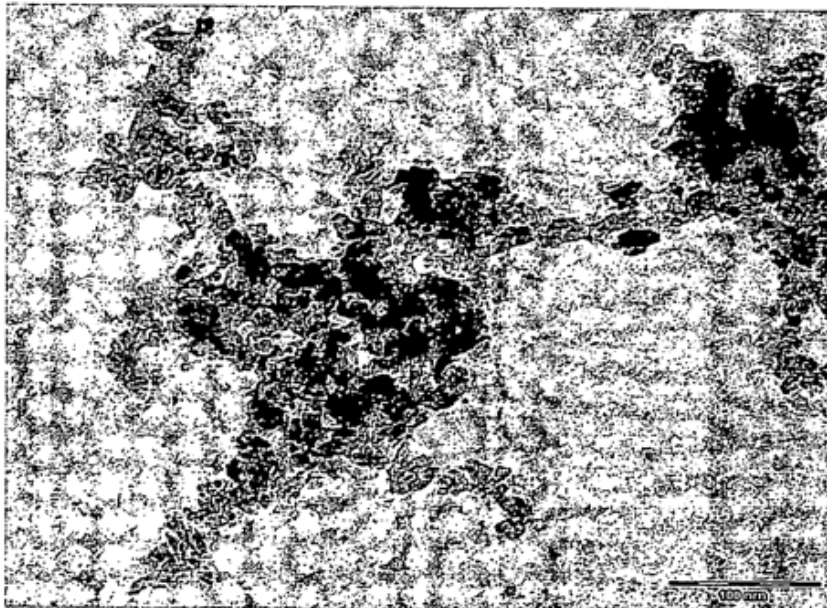


Fig. 2a - XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 2

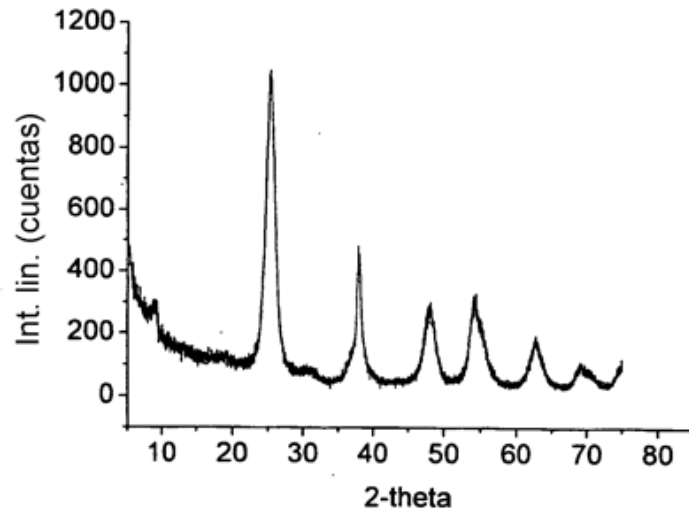


Fig. 2b - Imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 2



Fig. 3a - XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 3

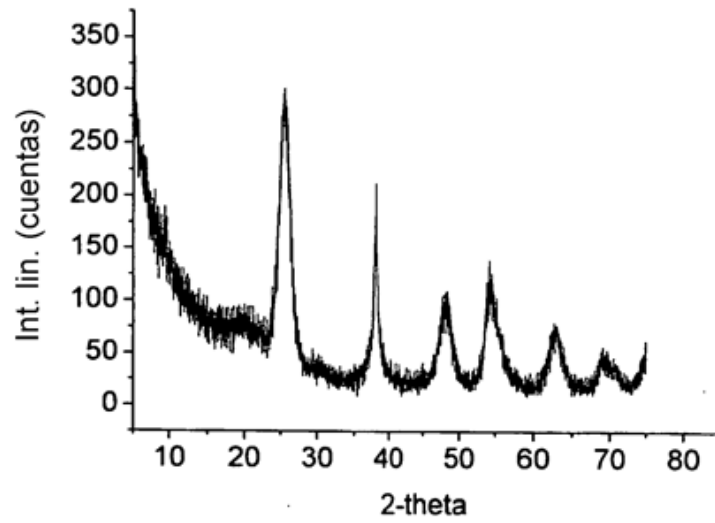


Fig. 3b - Imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 3

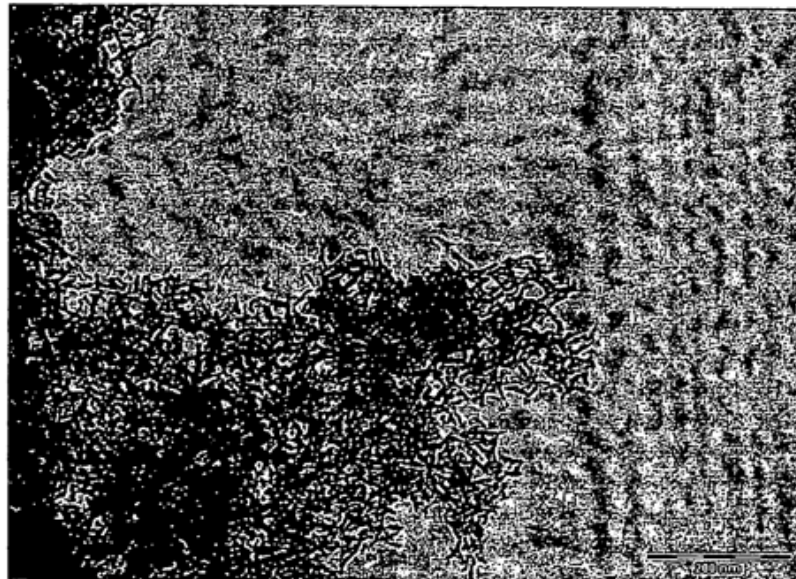


Fig. 4a - XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 4

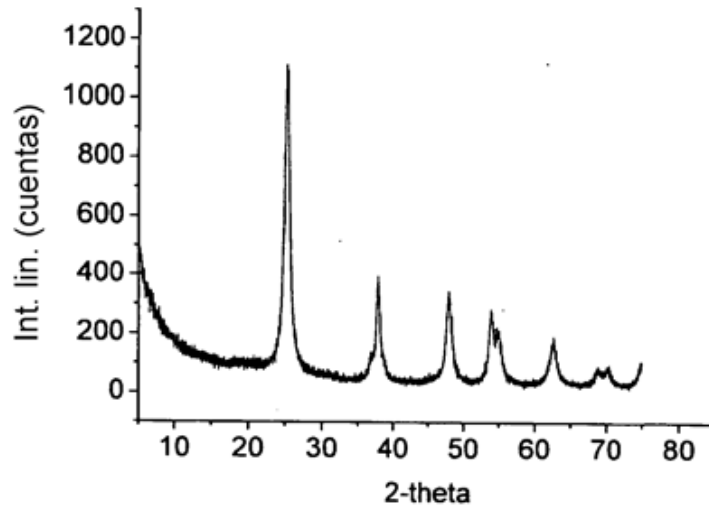


Fig. 4b - Imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 4

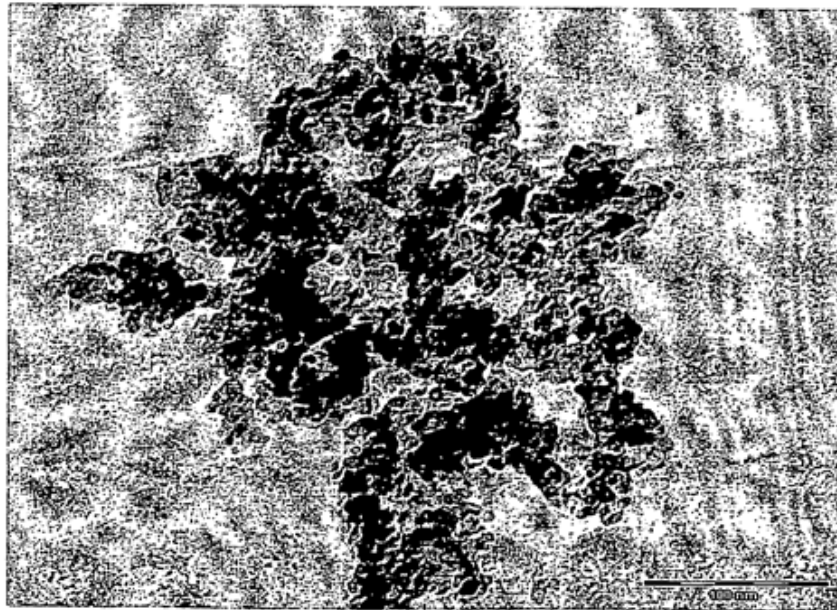


Fig. 5a - XRPD de polvo de TiO₂ producido según el ejemplo 5

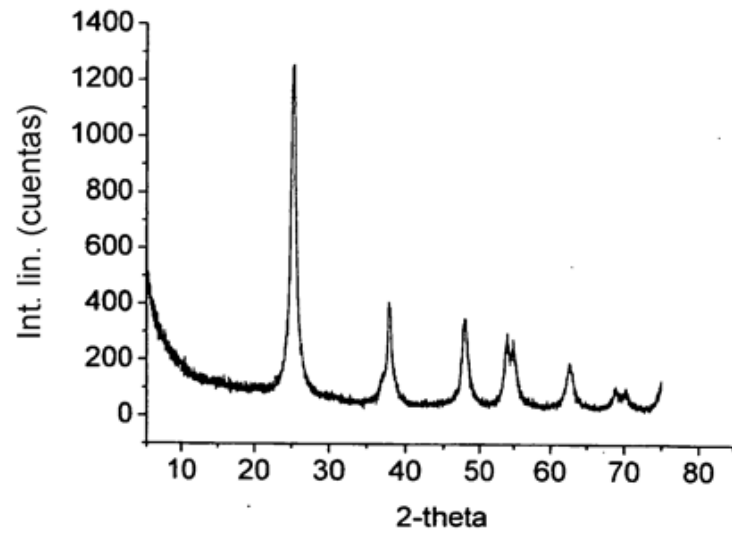


Fig. 5b - Imagen de TEM de TiO₂ producido según el ejemplo 5

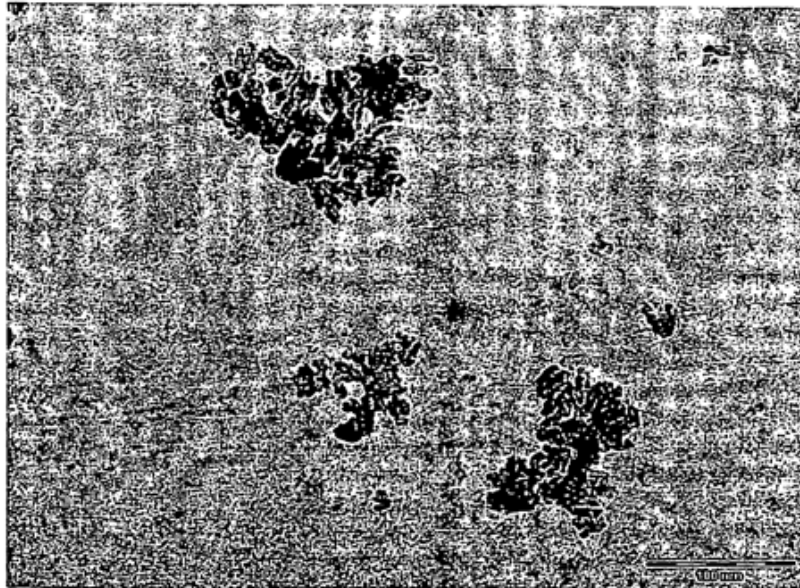


Fig. 6a - XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 6

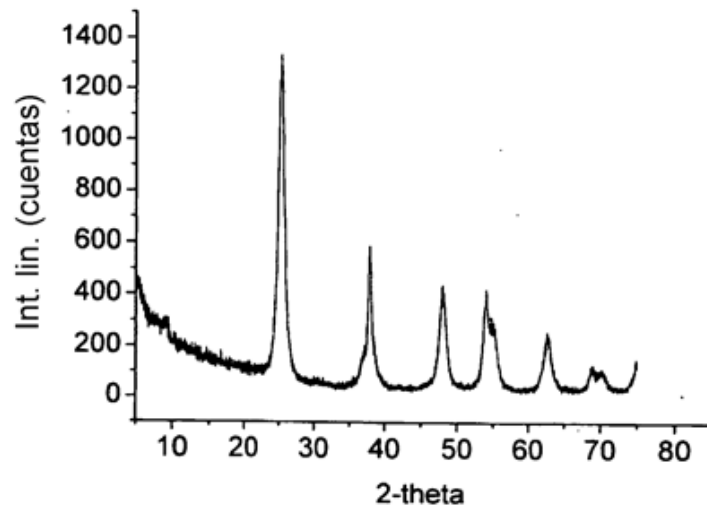


Fig. 6b - Imagen de TEM de TiO_2 producido según el ejemplo 6

