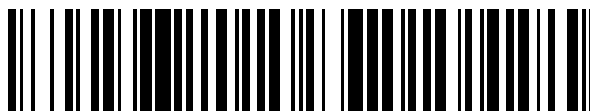


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 699**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C25B 1/00 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2010 E 10743019 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2454197**

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

30 Prioridad:

16.07.2009 IT MI20091269

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

01.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZAMA, ISABELLA;
MATTEUCCI, FRANCESCO;
MARTELLI, CHRISTIAN y
CICCARELLA, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 552 699 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 que tiene dimensiones nanométricas y forma controlada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento aplicable a escala 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 y nanocubos 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 fotoelectrolisis 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 (TiO₂) es uno de los óxidos metálicos más importantes en aplicaciones industriales, puesto que se usa en una serie de diferentes sectores, que van desde la producción de papel hasta 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 TiO₂ son especialmente adecuados para aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), células de fotoelectrolisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

20 El TiO₂ tiene diversas formas cristalinas. Las fases cristalinas más comunes de TiO₂, anatasa, rutilo y brookita, presentan diferentes propiedades químicas/físicas, tales como campo de estabilidad, índices de refracción, reactividades químicas y comportamiento frente a la irradiación con radiación electromagnética. El uso y el rendimiento de TiO₂ dependen en gran medida 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 influencia enorme 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ de tipo de anatasa con dimensiones nanométricas se refieren a aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente DSSC, células de fotoelectrolisis y células en tándem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

35 Un método para producir nanomateriales a base de TiO₂ se ha descrito por X. Chen y S. S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6(4), 906-925, 2006). Se ha realizado una investigación adicional dirigida a nuevos procedimientos que puedan obtener TiO₂ con forma y tamaño controlados, siendo tales productos altamente deseados desde el punto de vista de un rendimiento más reproducible y más eficaz. Estudios llevados a cabo sobre la aplicación de TiO₂ en células DSSC (X. Chen y S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959, 2007 y *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6(4), 906-925, 2006) han demostrado que la forma más preferida son nanovarillas de TiO₂; la eficacia de esta forma se debe probablemente a la elevada superficie específica, en oposición a las partículas comunes redondeadas, por ejemplo esféricas.

Los principales métodos para producir nanovarillas de TiO₂ para uso industrial son:

- 45 a) síntesis hidrotermal;
b) síntesis solvotermal;
c) síntesis por sol-gel.

50 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; *ibíd.* 34, 972-3, 2005; *ibíd.* 34, 1044-5, 2005). Preferiblemente, es la fase rutilo la que se obtiene, haciendo que estos métodos sean inadecuados para la formación de anatasa.

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,

en su mayor parte 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 alcanzar el 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 en su mayor parte esféricas en condiciones de reacción bastante drásticas.

La síntesis por 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 amina o sales de amonio cuaternario (Cozzoli, P. D., Kornowski, 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 están contaminadas con productos orgánicos, haciendo que sean inadecuadas para determinadas aplicaciones. Por tanto, la purificación de estas partículas requiere 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.

Ejemplos de métodos que dan como resultado TiO₂ con una forma no controlada son los siguientes. R. Parra *et al.*, en Chem. Mat., 20, 143-150, 2008, describen el uso combinado de ácidos orgánicos con bajo peso molecular, tal como ácido acético, y 2-propanol como disolvente, en ausencia de tensioactivos, para producir TiO₂ de fase anatasa a partir de tetraisopropóxido de titanio.

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 dióxido de titanio y un ácido orgánico, en presencia de un catalizador ácido (por ejemplo ácido nítrico) o un catalizador básico, en un disolvente que incluye agua y alcoholes con bajo peso molecular, calentando la disolución resultante hasta 50 ± 15°C.

Según la solicitud de patente US 20060034752, es posible, a través de la reacción de un precursor de dióxido de titanio, en presencia de un ácido (ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido acético o ácido oxálico), en agua y alcoholes con bajo peso molecular para 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, para producir TiO₂ de fase anatasa, que se transforma posteriormente en TiO₂ de fase rutilo a través de calentamiento hasta una temperatura de entre 650° y 950°C.

En la solicitud de patente WO 2006061367 se usan agua y polioles para preparar TiO₂ nanoparticulado.

La solicitud de patente JP 2003267705 describe la producción de materiales recubiertos con un óxido metálico, particularmente óxido de zinc, en la que el material que va a recubrirse se sumerge en la mezcla de reacción; se hace referencia al uso de ácido acético, alcohol bencílico y n-butóxido de titanio como reactivos. La solicitud de patente US2006/104894 describe la preparación de dióxido de titanio de tamaño nanométrico con una composición de anatasa, haciendo reaccionar un precursor de titanio con un alcohol y un ácido orgánico en fase acuosa; el documento insinúa de forma general la posibilidad de obtener el producto en una variedad de formas. La publicación Journal of Crystal Growth, 264(1-3), 2004, págs. 246-252 describe la preparación de partículas de TiO₂ alargadas con dimensiones de 150-200 nm, que resultan de la agregación de unidades nanocristalinas que tienen una forma poligonal indistinta. La publicación Crystal Growth and Design, 8(6), 2008, págs. 1804-1807 describe la preparación de partículas de TiO₂ más bien grandes, con una longitud que oscila entre 250 y 600 nm. Aún no se dispone de la solución óptima para la producción a escala industrial, de bajo coste, de partículas de TiO₂ de fase anatasa con dimensiones nanométricas y forma controlada, que sean altamente adecuadas para aplicaciones que implican células fotovoltaicas, particularmente DSSC, células de fotoelectrolisis 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 y altos niveles de superficie específica.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, se descubrió que la reacción de un precursor de dióxido de titanio con agua, un éster adecuado y opcionalmente un alcohol adecuado, tal como se describe más adelante, sin la necesidad de usar tensioactivos o Templant adicionales, hace posible producir partículas de TiO₂ nanocristalinas, principalmente en forma de anatasa, con dimensiones y forma controladas.

Por tanto, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de partículas de TiO₂

nanocristalinas, principalmente en forma de anatasa, con dimensiones y forma controladas, a través de la hidrólisis controlada de un precursor de dióxido de titanio por medio de su reacción en un éster adecuado y opcionalmente un alcohol adecuado, tal como se describe más adelante.

5 En una realización, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 nanocristalinas, principalmente en forma de anatasa, en el que al menos el 50% en peso de dichas partículas de TiO_2 tienen una forma de nanovarilla o nanocubo, que comprende hacer reaccionar un precursor de dióxido de titanio con un éster adecuado, agua y opcionalmente un alcohol, tal como se describe más adelante.

10 En otra realización, la invención proporciona partículas de TiO_2 nanocristalinas, preparadas mediante el procedimiento según la presente invención, principalmente en forma de anatasa, con control sobre su forma y dimensiones, es decir, principalmente como nanovarillas o nanocubos que tienen una longitud, una profundidad y una anchura comprendidas entre 0,5 y 100 nm.

En otra realización, la invención proporciona el uso de dichas partículas de TiO_2 nanocristalinas, preparadas mediante el procedimiento según la presente invención, como fotocatalizadores, sensores, semiconductores, pigmentos, excipientes y colorantes.

15 La invención proporciona específicamente el uso de dichas partículas de TiO_2 nanocristalinas, preparadas mediante el procedimiento según la presente invención, para aplicaciones en los campos de las células fotovoltaicas, preferiblemente DSSC, células de fotoelectrolisis y células en tandem para la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno.

20 La presente invención proporciona un método sencillo, económico, que produce resultados altamente reproducibles, fácilmente a escala 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.

25 El producto obtenido con el procedimiento de la presente invención, sin recurrir a ningún tratamiento posterior, tiene un alto contenido en anatasa, dimensiones de partícula de escala nanocristalina y una forma controlada, es decir, nanovarillas y/o nanocubos. La capacidad de obtener TiO_2 con partículas de escala nanocristalina, con alto contenido en anatasa, y una forma selectiva en una sola etapa también reduce los gastos generales de producción. Además, el nuevo método de preparación puede llevarse 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 y la presencia de impurezas orgánicas.

Breve descripción de las figuras

30 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;
 La figura 3a muestra un XRPD de polvo de TiO_2 producido según el ejemplo 3;
 35 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;

Descripción detallada de la invención

40 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 se pretende que se apliquen tanto a la descripción como a las reivindicaciones.

Los términos “precursor de dióxido de titanio” o “precursor”, usados de manera indiferente en el presente documento, se refieren a tetraisopropóxido de titanio.

45 El término “éster” o “éster adecuado” usado en el presente documento se refiere a acetato de butilo, en el que el butilo es lineal o ramificado, acetato de bencilo, y el alcohol, cuando está presente es alcohol bencílico. Los términos “ TiO_2 ” y “dióxido de titanio” se usan de manera indiferente en la presente solicitud. La expresión “ TiO_2 principalmente en forma de anatasa” indica que más del 70%, preferiblemente más del 90%, incluso más preferiblemente más del 95%, lo más preferiblemente más del 98% en peso de dicho TiO_2 está en la forma cristalina de anatasa.

50 El prefijo “nano” usado en el presente documento hace referencia a partículas que tienen dimensiones generalmente

nanométricas; cuando hace referencia al producto de la presente invención, se refiere a partículas que tienen una longitud, anchura, profundidad comprendidas entre 0,5 y 100 nm, preferiblemente entre 0,5 y 50 nm, más preferiblemente entre 1 y 20 nm, lo más preferiblemente entre 3 y 15 nm.

5 El término “nanovarillas” se refiere a partículas alargadas, no esféricas, que tienen una sección rectangular típica cuando se observan mediante TEM, en las que la razón de longitud/anchura de partícula es de al menos aproximadamente 3/2. El término “nanocubos” se refiere a partículas no esféricas, que tienen una sección cuadrada típica cuando se observan mediante TEM, en las que la longitud/anchura de partícula es de aproximadamente 1/1.

10 La expresión “principalmente como nanovarilla” o “principalmente como nanocubo” indica que > 50%, preferiblemente > 75%, más preferiblemente > 80%, lo más preferiblemente > 90% en peso de las partículas de TiO₂ están en forma de nanovarillas o, respectivamente, nanocubos.

Las partículas de TiO₂ nanocristalinas producidas mediante el procedimiento de la invención, en particular sus formas y dimensiones, se caracterizan usando difracción de rayos X de polvo (XRPD, *X-ray power diffraction*) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*).

15 En una realización, la presente invención proporciona un método para controlar la forma de partículas de TiO₂ nanocristalinas durante su fase de crecimiento. El método según la invención permite de hecho orientar la cristalización de TiO₂ hacia la forma de nanovarilla o nanocubo, controlando el pH del agua que se usa en el procedimiento. En particular, el uso de agua neutra o ácida conduce a la formación frecuente de nanovarillas; el uso de agua básica conduce a la formación frecuente de nanocubos. Aunque el procedimiento conlleva la ventaja de obtener partículas con una forma específica (nanovarillas o nanocubos) con un alto grado de selectividad (es decir > 20 90%), la invención no se limita a esto: de hecho, mezclas de estas dos formas en diversas proporciones, incluso equitativas, también tienen una actividad fotocatalítica valiosa.

25 El presente procedimiento incluye la etapa de añadir una cantidad adecuada de agua (opcionalmente de pH controlado, tal como se describe más adelante) a una mezcla inicial que contiene el precursor de dióxido de titanio, el éster, y opcionalmente el alcohol tal como se definió anteriormente; entonces se permite que la mezcla resultante reaccione, a una temperatura adecuada, durante un tiempo suficiente para permitir la conversión del precursor en TiO₂.

30 La mezcla inicial se obtiene preferiblemente añadiendo el precursor al éster (opcionalmente en combinación con el alcohol), seguido por la homogeneización a una temperatura de 30-50°, más preferiblemente 40°C; entonces, al producto homogeneizado se le añade la cantidad mencionada anteriormente de agua, mantenida preferiblemente a una temperatura de 30-50°, más preferiblemente 40°C. En una realización útil, la cantidad total de agua se añade en total de una sola vez (es decir, no por etapas o gota a gota): se descubrió que este modo de adición mejora la homogeneidad de forma de las partículas de TiO₂ obtenidas.

El precursor de TiO₂ está presente preferiblemente a concentraciones del 10-30% en peso, con respecto a la mezcla de reacción global (éster, agua y, cuando está presente, alcohol).

35 Cuando se usa el alcohol como correactivo, la razón molar de éster/precursor debe estar comprendida entre 1/1 y 5/1, preferiblemente entre 2/1 y 4/1, y lo más preferiblemente entre 2,5/1 y 3,5/1. La razón molar de alcohol/precursor debe estar comprendida entre 2/1 y 13/1, preferiblemente entre 4/1 y 11/1, y lo más preferiblemente entre 6/1 y 9/1.

40 Cuando no se usa el alcohol como correactivo, la razón molar de éster/precursor debe estar comprendida entre 12/1 y 4/1, preferiblemente entre 10/1 y 6/1, y lo más preferiblemente entre 7,5/1 y 9/1.

Con el fin de obtener partículas de TiO₂ principalmente de una forma (nanovarillas o nanocubos), el agua añadida es de pH controlado. En particular, el uso de agua neutra o ácida conduce a la formación de nanovarillas de TiO₂; el uso de agua básica conduce a la formación de nanocubos de TiO₂.

45 El agua ácida se obtiene preferiblemente mediante la adición de un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico. Preferiblemente, el agua añadida es muy ácida, es decir, su pH es ≤ 2, más preferiblemente de entre 0 y 1.

El agua básica se obtiene preferiblemente mediante la adición de una base fuerte, por ejemplo NaOH. Preferiblemente, el agua añadida es muy básica, es decir, su pH es ≥ 9, más preferiblemente de entre 12 y 14.

50 El agua opcionalmente de pH controlado se añade a la mezcla de reacción, preferiblemente en una razón molar estequiométrica con respecto al precursor de TiO₂ (por ejemplo, una razón molar de 4/1 cuando isopropóxido de titanio es el precursor).

La mezcla de reacción así formada se calienta entonces a temperatura de reflujo, preferiblemente no por encima de los 120°C, durante un tiempo suficiente para completar la reacción de conversión de precursor, generalmente comprendido entre 12 y 36 horas, por ejemplo 24 horas.

Tras completarse la reacción, la mezcla se enfría de manera adecuada, preferiblemente $\leq 50^{\circ}\text{C}$, y en la mayor parte de los casos preferiblemente $25\pm 15^{\circ}\text{C}$.

El tratamiento final de la mezcla que se ha hecho reaccionar puede llevarse a cabo de una de las siguientes maneras:

- 5 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;
- 10 c) uso de secado por pulverización o turbosecado directamente en la mezcla al final de la reacción o en ese caso como alternativa a la fase de secado usada en los métodos a) y b).

Los ejemplos no limitativos de disolventes orgánicos apropiados usados en los procedimientos de tratamiento final incluyen: alcoholes, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *i*-butanol, *sec*-butanol; cetonas alifáticas, tales como acetona, metil etil cetona, metil butil cetona, ciclohexanona; éter alifáticos o cicloalifáticos, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano, diisopropil éter, metil *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.

Las partículas de TiO_2 nanocristalinas producidas usando la presente invención, es decir, nanovarillas y/o nanocubos, permanecen estables cuando se almacenan y son altamente útiles para varias aplicaciones.

Aunque la presente invención se ha descrito en cuanto a sus realizaciones específicas, determinadas modificaciones y equivalentes resultarán evidentes para los expertos en la técnica y están incluidos dentro del alcance de la presente invención. A continuación, la presente invención se ilustrará por medio de algunos ejemplos, que no deben interpretarse como 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).

Parte experimental

Ejemplo 1

30 Preparación de nanovarillas TiO_2 (éster / alcohol / agua neutra)

Se añaden secuencialmente alcohol bencílico (81,1 g; 0,75 moles), acetato de bencilo (43,25 g; 0,29 moles) y tetraisopropóxido de titanio [TIP] (28,43 g; 0,10 moles) a temperatura ambiente a un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con sistemas de calentamiento y enfriamiento, y un agitador magnético. La adición de TIP provoca una reacción ligeramente exotérmica y la mezcla de reacción se calienta hasta 40°C . Se inicia la agitación y se aplica calentamiento. Tras alcanzar la temperatura de 80°C , se añaden 7,2 ml de agua desionizada. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo (aproximadamente 100°C) durante 24 horas. Entonces, tras enfriar hasta temperatura ambiente, se recupera la mezcla de reacción, se somete adicionalmente a secado por pulverización (temperatura de atomización 230°C ; velocidad de alimentación de mezcla 250 ml/h; velocidad de alimentación de nitrógeno de secado: 670 l/h; velocidad de aspiración $90\text{ m}^3/\text{h}$) y finalmente se calcina a 400°C durante 5 min. El producto de TiO_2 así obtenido, que tiene un área de superficie BET de $60\text{ m}^2/\text{g}$, se caracteriza mediante XRPD (figura 1a) y TEM (figura 1b). La formación selectiva de nanovarillas es claramente visible. Los parámetros cristalinos del producto son los siguientes.

Muestra	% en peso de anatasa	Tamaño de unidad cristalina promedio de anatasa (nm)	Tamaño de unidad cristalina de anatasa a lo largo [001] (nm)	Relación de aspecto de anatasa	% en peso de brookita
C-O3 normal	100,00	4,61	8,12	1,8	--

Ejemplo 2

Preparación de nanovarillas de TiO_2 (éster / alcohol / agua ácida)

45 Se añaden secuencialmente alcohol bencílico (81,1 g; 0,75 moles), acetato de bencilo (43,25 g; 0,29 moles) y tetraisopropóxido de titanio [TIP] (28,43 g; 0,10 moles) a temperatura ambiente a un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con sistemas de calentamiento y enfriamiento, y un agitador magnético. La adición de TIP provoca una reacción ligeramente exotérmica, y la mezcla de reacción se calienta hasta 40°C . Entonces se añaden 7,2 ml de HCl

- 5 1 M de una vez. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo (aproximadamente 100°C) durante 24 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se recupera la mezcla de reacción, se somete adicionalmente a secado por pulverización (temperatura de atomización 230°C; velocidad de alimentación de mezcla 250 ml/h; velocidad de alimentación de nitrógeno de secado: 670 l/h; velocidad de aspiración 90 m³/h) y finalmente se calcina a 450°C durante 30 min. El producto de TiO₂ así obtenido, que tiene un área de superficie BET de 114,8 m²/g, se caracteriza mediante XRPD (figura 2a) y TEM (figura 2b). La formación selectiva de nanovarillas es claramente visible. Los parámetros cristalinos del producto son los siguientes.

Muestra	% en peso de anatasa	Tamaño de unidad cristalina promedio de anatasa (nm)	Tamaño de unidad cristalina de anatasa a lo largo [001] (nm)	Relación de aspecto de anatasa	% en peso de brookita
C-O3 ácida	100,00	5,08	8,70	1,7	--

Ejemplo 3

Preparación de nanovarillas de TiO₂ (éster / agua ácida)

- 10 Se añaden secuencialmente acetato de bencilo (123 g; 0,82 moles) y tetraisopropóxido de titanio [TIP] (28,43 g; 0,10 moles) a temperatura ambiente a un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con sistemas de calentamiento y enfriamiento, y un agitador magnético. La adición de TIP provoca una reacción ligeramente exotérmica, y la mezcla de reacción se calienta hasta 40°C. Entonces se añaden 7,2 ml de HCl 1 M de una vez. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo (109°C) (vértice a 115°C) y se mantiene con agitación durante 24 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se recupera la mezcla de reacción, se somete adicionalmente a secado por pulverización (temperatura de atomización 245°C; velocidad de alimentación de mezcla 250 ml/h; velocidad de alimentación de nitrógeno de secado: 670 l/h; velocidad de aspiración 90 m³/h) y finalmente se calcina a 450°C durante 30 min. El producto de TiO₂ así obtenido, que tiene un área de superficie BET de 123,4 m²/g, se caracteriza mediante XRPD (figura 3a) y TEM (figura 3b). La formación selectiva de nanovarillas es claramente visible.

20 Ejemplo 4

Preparación de nanocubos de TiO₂ (éster / agua básica)

- 25 Se añaden secuencialmente alcohol bencilico (81,1 g; 0,75 mol), acetato de bencilo (43,25 g; 0,29 moles) y tetraisopropóxido de titanio [TIP] (28,43 g; 0,10 moles) a temperatura ambiente a un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con sistemas de calentamiento y enfriamiento, y un agitador magnético. La adición de TIP provoca una reacción ligeramente exotérmica, y la mezcla de reacción se calienta hasta 40°C. Entonces se añaden 7,2 ml de NaOH 1 M de una vez. Se calienta la mezcla hasta la temperatura de reflujo (90°C-100°C) durante 24 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se recupera la mezcla de reacción, se somete adicionalmente a secado por pulverización (temperatura de atomización 230°C; velocidad de alimentación de mezcla 250 ml/h; velocidad de alimentación de nitrógeno de secado: 670 l/h; velocidad de aspiración 90 m³/h) y finalmente se calcina a 450°C durante 30 min. El producto de TiO₂ así obtenido, que tiene un área de superficie BET de 89,1 m²/g, se caracteriza mediante XRPD (figura 4a) y TEM (figura 4b). La formación selectiva de nanocubos es claramente visible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de partículas de TiO₂ nanocristalinas de forma controlada, principalmente en forma de anatasa, en el que al menos el 50% en peso de dichas partículas de TiO₂ tienen forma de nanovarilla o nanocubo, que comprende la reacción de un precursor de dióxido de titanio con un éster, agua y opcionalmente un alcohol, en el que el precursor es tetraisopropóxido de titanio, el éster es acetato de butilo, en el que el butilo es lineal o ramificado, o acetato de bencilo, y el alcohol, cuando está presente, es alcohol bencílico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón de éster/precursor está comprendida entre 1/1 y 5/1 en presencia de dicho alcohol, o entre 12/1 y 4/1 en ausencia de dicho alcohol.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en el que la razón de éster/precursor está comprendida entre 2/1 y 4/1 en presencia de dicho alcohol, o entre 10/1 y 6/1 en ausencia de dicho alcohol.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que la razón de éster/precursor está comprendida entre 2,5/1 y 3,5/1 en presencia de dicho alcohol, o entre 7,5/1 y 9/1 en ausencia de dicho alcohol.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, en el que el agua se añade en una cantidad estequiométrica con respecto al precursor.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, para preparar partículas de TiO₂ principalmente con forma de nanovarilla, en el que el agua que se va a hacer reaccionar con el éster y alcohol opcional tiene un pH que oscila entre 0 y 7.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el agua tiene un pH que oscila entre 0 y 2.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, para preparar partículas de TiO₂ principalmente con forma de nanocubo, en el que el agua que se va a hacer reaccionar con el éster y alcohol opcional tiene un pH superior a 7.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el agua tiene un pH que oscila entre 12 y 14.
10. TiO₂ nanocristalino de forma controlada obtenido mediante el procedimiento según las reivindicaciones 6-7, en el que el TiO₂ nanocristalino se selecciona de nanovarillas y nanocubos que tienen una longitud, profundidad, anchura comprendidas entre 0,5 y 100 nm.
11. Uso del TiO₂ nanocristalino según la reivindicación 10 para aplicaciones industriales como fotocatalizador.

FIGURA 1A

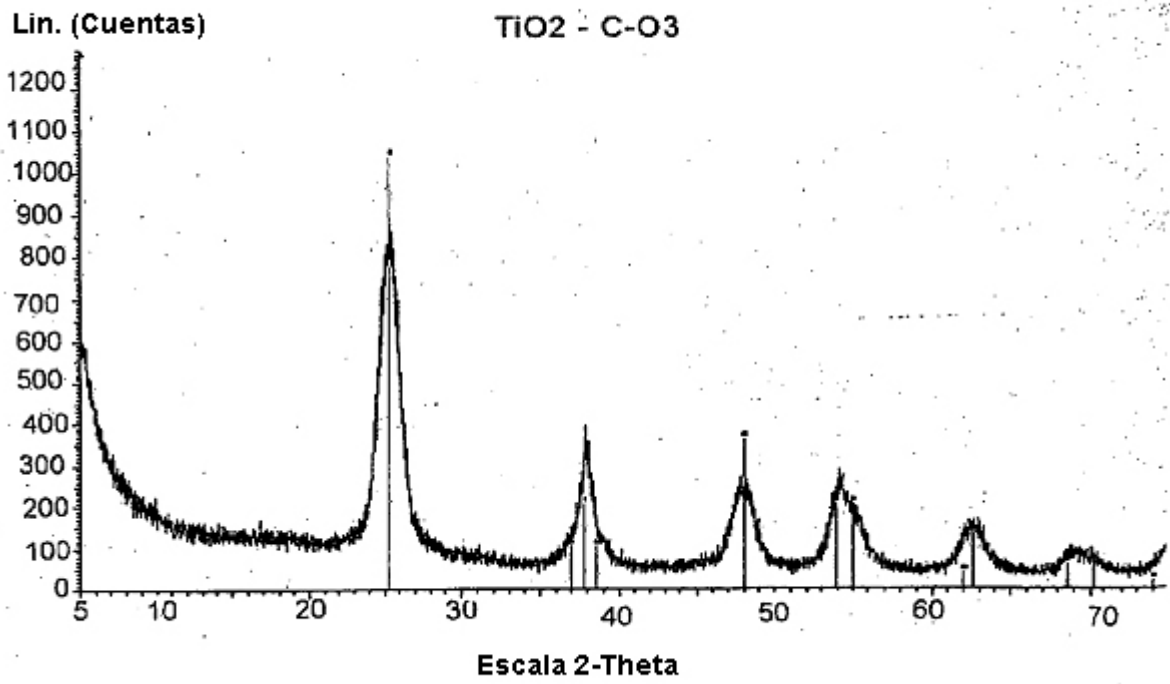


FIGURA 1B

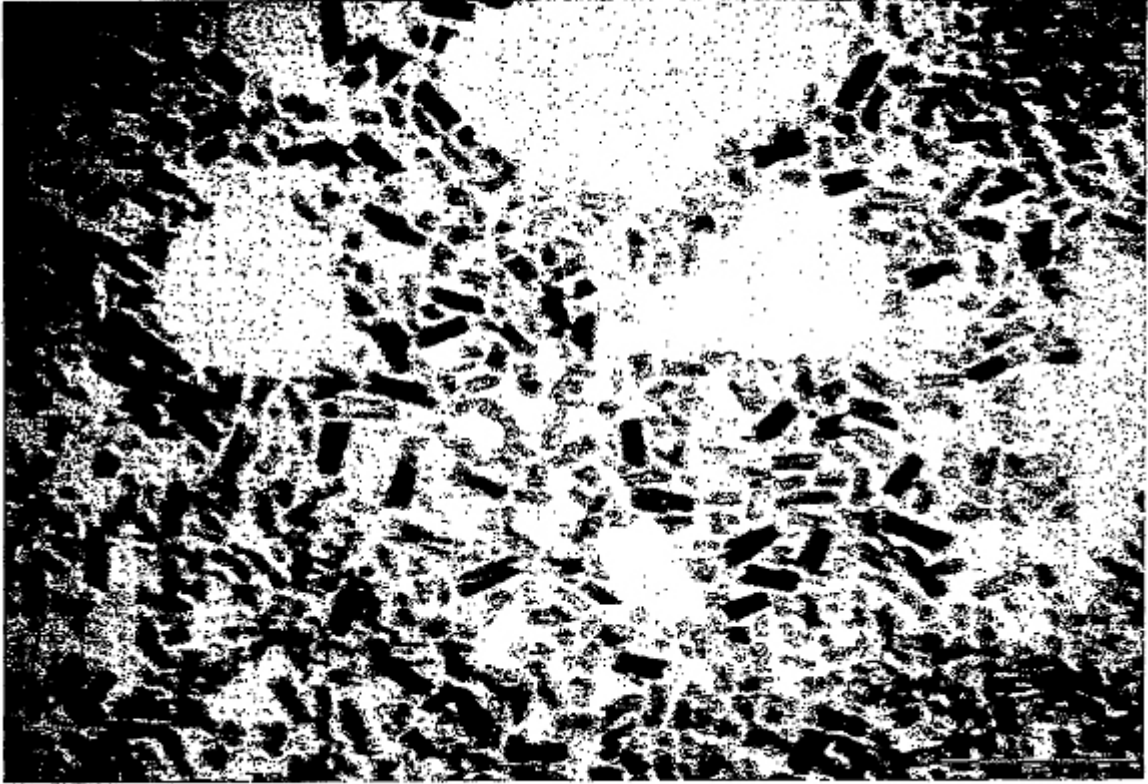


FIGURA 2A

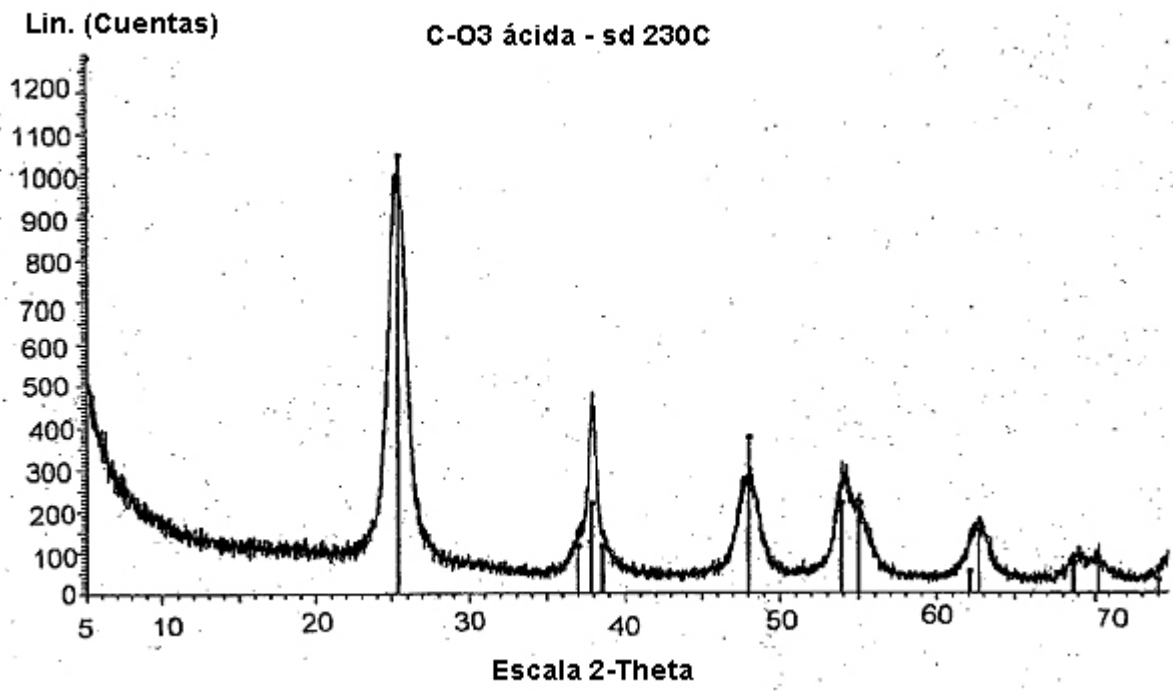
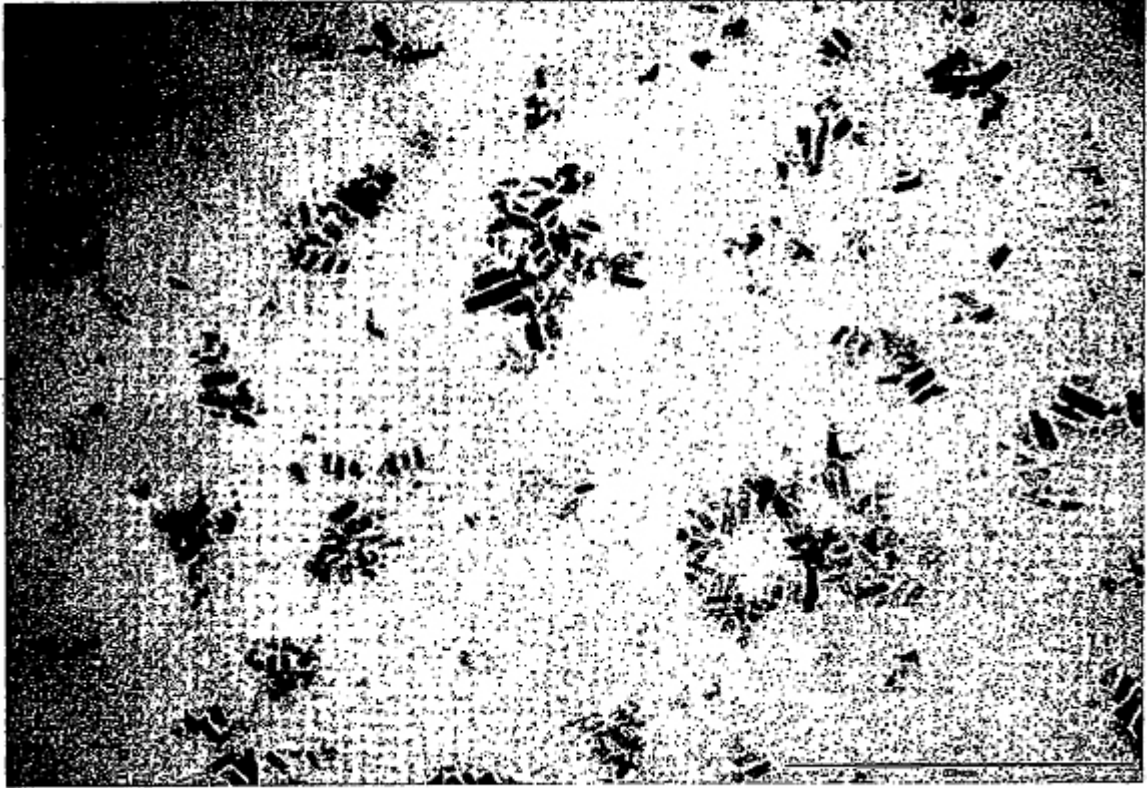


FIGURA 2B



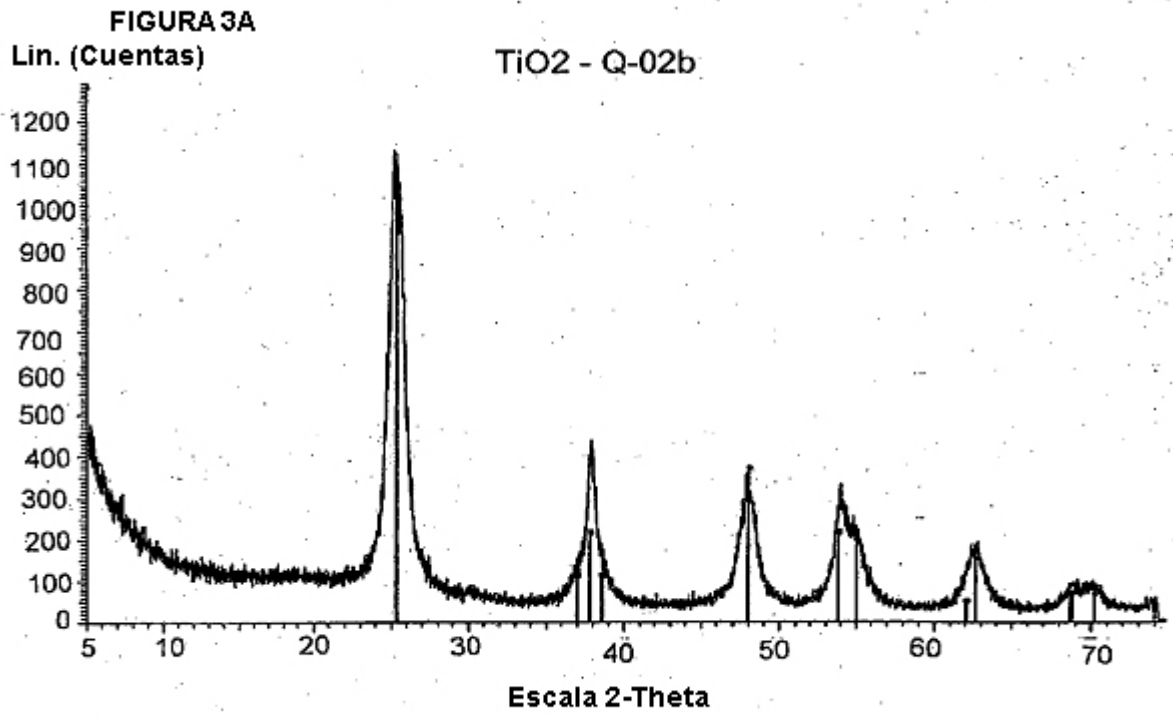
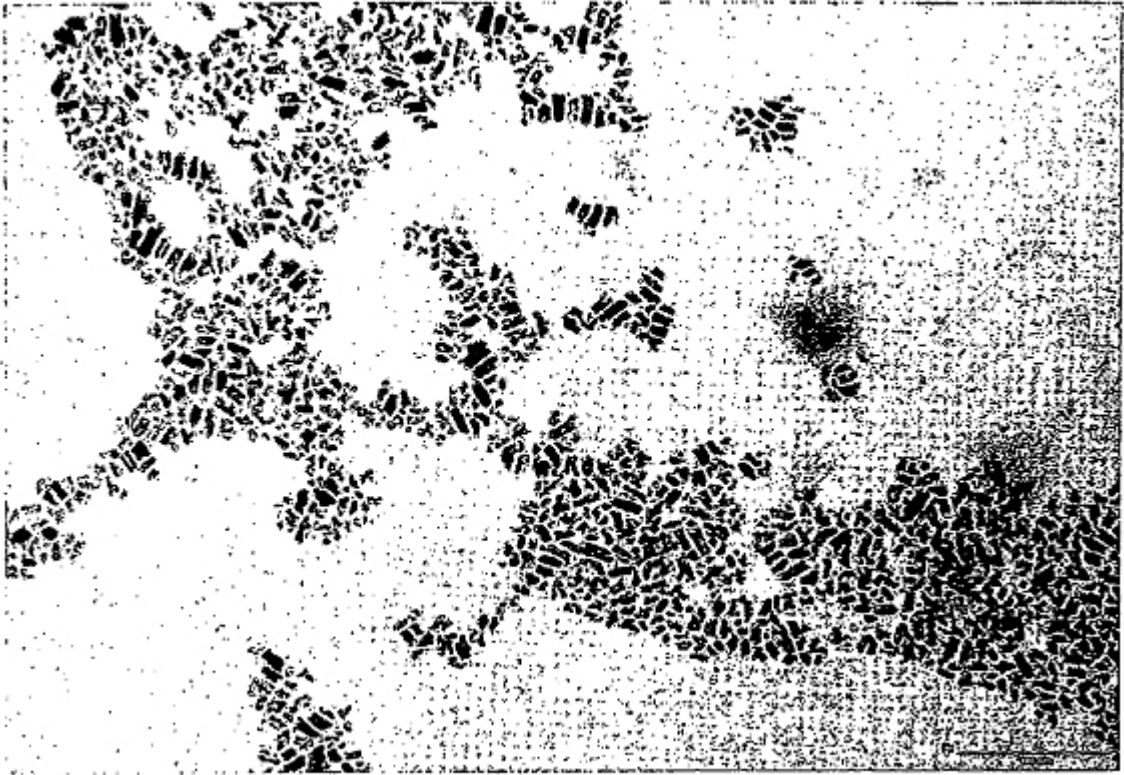


FIGURA 3B



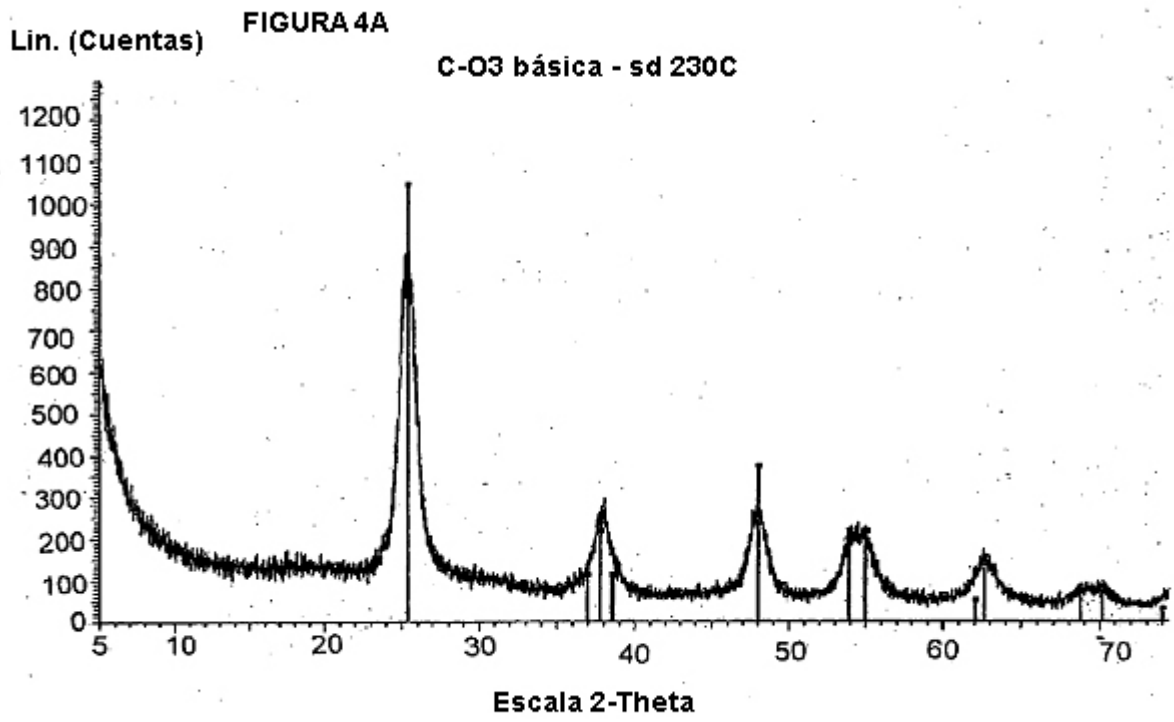


FIGURA 4B

