

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 428**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/IB2014/001173**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140910**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14755122 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2969957**

54 Título: **Nanopartículas de dióxido de titanio rutilo y agregados aciculares ordenados de las mismas**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313841666

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

04.07.2017

73 Titular/es:

**CRISTAL INORGANIC CHEMICALS
SWITZERLAND LTD. (100.0%)
Lindenstrasse 14
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**FU, GUOYI y
WATSON, MARK, B.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 621 428 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**Nanopartículas de dióxido de titanio rutilo y agregados aciculares ordenados de las mismas****5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas****Antecedentes de la invención**

10 La presente invención se refiere a una estructura química novedosa que comprende nanopartículas de dióxido de titanio rutilo (TiO₂), y, más particularmente, a agregados aciculares ordenados de cristalitos de TiO₂ alargados que se asemejan a ramos de flores de tamaño nanométrico y/o embudos triangulares.

15 El dióxido de titanio (TiO₂) se conoce como un compuesto sólido típico que tiene actividad fotocatalítica y que tiene utilidad en aplicaciones electrónicas, fotovoltaicas y fotónicas. Las formas cristalinas de rutilo y anatasa se conocen como las principales formas cristalinas de TiO₂ que muestran una mayor estabilidad química e índices de refracción más grandes que lo del TiO₂ amorfo. También se ha reconocido que las partículas de TiO₂ que tienen un alto grado de cristalinidad pueden exhibir un nivel deseable de actividad fotocatalítica.

20 La solicitud de patente europea EP1785398 divulga un método para la formación de partículas de rutilo ultrafinas agregadas mediante la reacción de una solución de un precursor de titanio con un agente quelante, tal como un ácido hidroxycarboxílico, a condiciones de pH y temperatura controladas, recuperando el precipitado y calcinándolo.

25 La publicación de patente de Estados Unidos N.º 2012/0132515, por ejemplo, describe nanopartículas de TiO₂ de rutilo en las que cada uno tiene una cara de cristal expuesta, por lo que las nanopartículas útiles como fotocatalizador y catalizador de la oxidación. Las nanopartículas de TiO₂ se producen sometiendo un compuesto de titanio a un tratamiento hidrotérmico en un medio acuoso en presencia de un polímero hidrófilo, que es polivinilpirrolidona. El compuesto de titanio, cuando se trata hidrotérmicamente en un medio acuoso, por lo general da un cristal en forma de barra de dióxido de titanio rutilo que tiene caras (110) y (111). Sin embargo, cuando se trata hidrotérmicamente en un medio acuoso en presencia de polivinilpirrolidona, el cristal de tipo barra resultante exhibe una nueva cara de cristal expuesta (001). Se observa que el polímero hidrófilo actúa como un estabilizador estérico o agente de protección para prevenir de esta forma la agregación de cristales de tipo barra de dióxido de titanio rutilo.

35 En el artículo "Rutile TiO₂ microspheres with exposed nano-acicular Single Crystals for dye-sensitized solar cells" by H. Zhang et Al, Nano.Res. 2011, 4(10): 938-947 se divulgan nanopartículas de rutilo compuestas por TiO₂ acicular agregado (longitud de 850 nm, 7-10 diámetro).

40 Existe la necesidad de métodos mejorados para la producción de nuevos tipos de nanopartículas de dióxido de titanio rutilo (TiO₂) que tienen áreas de alta superficie, por ejemplo, en el intervalo de 120 m²/g a 160 m²/g, e índices de refracción altas para mejorar la capacidad de bloqueo de UV y que demuestran niveles altos de rendimiento en la catálisis, por ejemplo, conversión de la biomasa, y en aplicaciones electrónicas, tales como baterías de iones de litio y pilas de combustible.

Sumario de la invención

45 El o los conceptos de la invención descritos y reivindicados comprenden, en una realización, un método para preparar una forma novedosa de nanopartículas de TiO₂ rutilo que son agregados aciculares ordenados de cristalitos alargados de TiO₂. Los cristalitos alargados de TiO₂ son de tipo barra, por ejemplo finos y/o similares a una aguja, que tienen un espesor de 3 nm a 5 nm y una longitud que puede variar de 20 nm a 50 nm, aunque también puede haber presentes longitudes más largas y más cortas. Sin embargo, los cristalitos de TiO₂ alargados se ensamblan juntos durante el proceso de una manera que da como resultado agregados aciculares ordenados que se asemejan a ramos de flores de tamaño nanométrico o embudos triangulares. La dimensión más grande de las nanopartículas en forma de embudo es de aproximadamente 100 nm.

55 El método comprende:

- (a) formar una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble a una concentración de titanio de 0,1 a 1,5 moles por litro, aunque se prefiere un intervalo de concentración de 0,5 a 1,0 moles por litro, opcionalmente en presencia de un ácido mineral;
- 60 (b) introducir un agente de control de la morfología, o una mezcla de los mismos, seleccionado de un ácido α -hidroxi carboxílico de la fórmula R-CH(OH)COOH, una α -hidroxi carboxamida de la fórmula R-CH(OH)CONH₂, o un α -aminoácido de la fórmula R-CH(NH₂)COOH, en el que R es un grupo alcano, alqueno, alquino, areno o cicloalcano que tiene de 6 o más átomos de carbono, en la solución a una relación molar de ácido o carboxamida a titanio de 0,02 a 2 al tiempo de simultáneamente calienta la solución a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C con agitación constante;
- 65 (d) introducir semillas de TiO₂ en la solución agitada a una relación molar de semilla/TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 y el

mantener la solución agitada a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C durante un período de uno a 3 horas;

(e) elevar la temperatura de la solución agitada hasta un valor de 100 °C a la temperatura de reflujo y mantener dicha temperatura durante un período de 2 horas a 4 horas para formar un producto de reacción;

5 (f) enfriar la mezcla de reacción de la etapa (e) a temperatura normal o ambiente;

(g) neutralizar opcionalmente la mezcla de reacción; y

(h) separar y secar el producto de reacción.

10 A continuación se puede calcinar el producto de reacción. La calcinación, que se puede ajustar en un amplio intervalo de temperatura y tiempo, funciona potenciando las propiedades de las nanopartículas resultantes mediante la expansión o la apertura de la estructura de poros y/o aumentar el índice de refracción.

15 Los compuestos de titanio solubles útiles de acuerdo con el método descrito incluyen, pero no se limitan a, oxiclورو de titanio (TiOCl_2), oxibromuro de titanio (TiOBr_2), oxioduro de titanio (TiOI_2), oxinitrato de titanio ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$), tricloruro de titanio (TiCl_3), tribromuro de titanio (TiBr_3), oxalato de titanio ($\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$), hexafluorotitanato de potasio (K_2TiF_6), hexafluorotitanato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), titaniloxolato de potasio ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), titaniloxolato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{COONH}_4]_2\text{Ti}(\text{OH})_2$), y mezclas de los mismos.

20 Entre los agentes de control de la morfología como se ha descrito anteriormente con grupos R que tienen 6 o más átomos de carbono se incluyen, entre otros, ácido mandélico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), ácido 4-hidroximandélico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), ácido bencílico ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$), ácido 4-hidroximandélico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), ácido 2-hidroxi-2-fenilpropiónico ($(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$), ácido 2-hidroxi-octanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), mandelamida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$), fenilalanina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), tirosina ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), y combinaciones y mezclas de los mismos. Además, también pueden utilizarse las sales de amonio (NH_4^+), de sodio (Na^+) y de potasio (K^+) de los ácidos α -hidroxi carboxílicos ($\text{R}-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) mencionados anteriormente con resultados satisfactorios.

30 El o los conceptos de la invención descritos y reivindicados abarcan, en una segunda realización, nuevas nanopartículas de TiO_2 rutilo que se producen mediante el método descrito. Las nanopartículas de TiO_2 rutilo, es decir, el producto de reacción, son agregados aciculares ordenados de cristalitos de TiO_2 alargados, de tipo barra. Los cristalitos individuales tienen un espesor en el intervalo de 3 nm a 5 nm y un extremo de cada uno de los cristalitos de tipo barra se une, es decir, se ensambla, en un grupo de tal manera que los extremos opuestos de cada uno de los cristalitos se extienden, o se diseminan, hacia fuera en la forma general de un ramo de flores de tamaño nanométrico o un embudo. Las estructuras en forma de embudo tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm y una altura en el intervalo de 50 nm a 100 nm.

40 Las nuevas nanopartículas de TiO_2 rutilo, obtenibles de acuerdo con el o los conceptos de la invención descrita y reivindicada en el presente documento se pueden implementar en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo, pero sin limitaciones, bloqueo de UV, catálisis, fotocatalisis y en aplicaciones electrónicas, fotovoltaicas y fotónicas.

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 es una imagen SEM (microscopia electrónica de barrido) de nanopartículas de TiO_2 rutilo en forma de embudo de acuerdo con la invención.

La figura 2 es una imagen SEM ampliada que ilustra con más detalle agregados aciculares ordenados de cristalitos de TiO_2 alargados de acuerdo con la invención.

La figura 3 es una imagen TEM (microscopia electrónica de transmisión) de nanopartículas de TiO_2 rutilo en forma de embudo de acuerdo con la invención.

50 La figura 4 es una imagen TEM ampliada de nanopartículas de TiO_2 rutilo en forma de embudo de acuerdo con la invención.

La figura 5 es un patrón de difracción de rayos X (XRD) de las nanopartículas de TiO_2 rutilo en forma de embudo producidas de acuerdo con el ejemplo 1 y mostradas en la figura 1.

55 La figura 6 es una imagen SEM de las nanopartículas de TiO_2 rutilo formadas que se muestran en la figura 1 después de la calcinación a 550 °C durante 6 horas.

La figura 7 es una imagen SEM ampliada de las nanopartículas de TiO_2 rutilo que se muestran en la figura 6.

La figura 8 es un patrón de difracción de rayos X (XRD) de las nanopartículas de TiO_2 rutilo calcinadas que se muestran en la figura 6, lo que confirma que la fase rutilo está presente.

60 Descripción detallada de la invención

Las nuevas nanopartículas de TiO_2 rutilo, es decir, los agregados aciculares ordenados, se preparan mediante hidrólisis térmica de un compuesto precursor de TiO_2 soluble o una mezcla de tales compuestos, en solución acuosa en presencia de un agente de control de la morfología, o una mezcla de agentes de control de la morfología, en condiciones específicas. Con el término "acicular", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un hábito cristalino compuesto por una masa de radiación de cristales delgados de tipo aguja y el término "nanopartículas de

TiO₂ rutilo nuevas", tal como se usa en el presente documento, se pretende significar los agregados aciculares ordenados de los cristalitas de TiO₂ de tipo aguja.

5 El proceso es un método de hidrólisis química húmeda en el que la estructura de los agregados aciculares ordenados se controla mediante un agente de control de la morfología seleccionado de (i) un ácido α -hidroxi carboxílico de la fórmula R-CH(OH)COOH, (ii) una α -hidroxi carboxamida de la R-CH(OH)CONH₂, o (iii) un α -amino ácido de la fórmula R-CH(NH₂)COOH, en la que R es un grupo alcano, alqueno, alquino, areno o cicloalcano que tiene 6 o más átomos de carbono.

10 El proceso comienza formando una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble a una concentración de titanio de 0,1 a 1,5 moles por litro, aunque, preferentemente, de 0,5 a 1,0 moles por litro, opcionalmente en presencia de un ácido mineral. Se puede usar agua destilada o desionizada para formar la solución acuosa y se puede introducir un ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl), según sea necesario para controlar la velocidad de hidrólisis.

15 El agente de control de la morfología, o una mezcla de los mismos, se introduce en la solución en una relación molar de ácido o carboxamida/titanio de 0,02 a 0,4, aunque se han observado mejores resultados cuando la relación es de 0,02 a 0,2. La solución se calienta simultáneamente a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C con agitación constante. Después, las semillas de TiO₂ se introducen en la solución agitada a una relación molar de semilla/TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 y la solución agitada se mantiene a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C durante un período de uno a 3 horas. Las semillas de TiO₂ pueden comprender, convenientemente, una suspensión de TiO₂ en la fase de anatasa (disponible en Millennium Inorganic Chemicals), pero también pueden utilizarse otros agentes de nucleación de TiO₂ con resultados satisfactorios.

25 A continuación, la temperatura de la solución agitada se eleva a un valor de de 100 °C a la temperatura de reflujo y se mantiene a ese nivel durante un período de 2 horas a 4 horas, tiempo durante el cual se forma un producto de reacción. La solución, es decir, la mezcla de reacción que da como resultado, se enfría a temperatura normal o ambiente, y, opcionalmente, puede neutralizarse, por ejemplo, pH de 5 a 8, con la introducción de una base, tal como una solución de amoníaco o una solución de hidróxido de sodio. A continuación, el producto de reacción se separa mediante filtración y se lava con agua desionizada para eliminar las sales generadas durante la hidrólisis. La torta del filtro resultante se puede secar en un horno o resuspender con agua y secar por pulverización.

30 Como se ha señalado anteriormente, el producto de reacción puede calcinarse después según se desee en un amplio intervalo de tiempo y temperatura para mejorar las propiedades de las nanopartículas resultantes, tales como mediante la expansión o la abertura de la estructura de poros y/o aumentar el índice de refracción.

35 Para mejores resultados, el compuesto precursor de titanio soluble se selecciona de oxiclورو de titanio (TiOCl₂), oxibromuro de titanio (TiOBr₂), oxyoduro de titanio (TiOl₂), oxinitrato de titanio (TiO(NO₃)₂), tricloruro de titanio (TiCl₃), tribromuro de titanio (TiBr₃), oxalato de titanio (Ti₂(C₂O₄)₃), hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆), hexafluorotitanato de amonio ((NH₄)₂TiF₆), titaniloxolato de potasio (K₂TiO(C₂O₄)₂), titaniloxolato de amonio ((NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂), dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio ([CH₃CH(O)COONH₄]₂Ti(OH)₂). Otros compuestos precursores de titanio solubles disponibles en el mercado se pueden implementar en el proceso y producen resultados satisfactorios y, aunque no se citan específicamente en el presente documento, están abarcados dentro del o los conceptos de la invención descrita y reivindicada.

45 Como se ha señalado anteriormente, entre los agentes de control de la morfología, o mezclas de los mismos, para llevar a cabo el o los conceptos de la invención se incluyen (i) ácidos α -hidroxi carboxílicos de la fórmula R-CH(OH)COOH, (ii) α -hidroxi carboxamidas de la fórmula R-CH(OH)CONH₂ y (iii) α -aminoácidos de la fórmula R-CH(NH₂)COOH, en la que R es un grupo alcano, alqueno, alquino, areno o cicloalcano que tiene de 6 o más átomos de carbono. Entre dichos agentes de control de la morfología se incluyen, pero sin limitaciones a los mismos, ácido mandélico (C₆H₅CH(OH)COOH), ácido 4-hidroximandélico (C₆H₄(OH)CH(OH)COOH), ácido bencílico ((C₆H₅)₂C(OH)COOH), ácido 4-hidroximandélico (C₆H₅CH₂CH₂CH(OH)COOH), ácido 2-hidroxi-2-fenilpropiónico ((C₆H₅)(CH₃)C(OH)COOH), , ácido 2-hidroxioctanoico(CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)COOH), mandelamida (C₆H₅CH(OH)CONH₂), fenilalanina (C₆H₅CH₂CH(NH₂)COOH), tirosina (C₆H₄(OH)CH₂CH(NH₂)COOH). Además, también se pueden usar las sales de amonio (NH₄⁺), de sodio (Na⁺) y de potasio (K⁺) de dichos ácidos y carboxamidas.

50 En una realización preferida de la invención, el agente de control de la morfología es ácido mandélico (C₆H₅CH(OH)COOH), y el compuesto de titanio soluble es oxiclورو de titanio (TiOCl₂).

60 El proceso de la invención produce nuevas nanopartículas de TiO₂ rutilo, es decir, el producto de reacción comprende agregados aciculares ordenados de cristalitas de TiO₂ alargados, de tipo barra. Los cristalitas individuales tienen un espesor en el intervalo de 3 nm a 5 nm y un extremo de cada uno de los cristalitas de tipo barra se une, es decir, se ensambla, en un grupo de tal manera que los extremos opuestos de cada uno de los cristalitas se extienden, o se diseminan, hacia fuera en la forma general de un ramo de flores de tamaño nanométrico o un embudo. Las estructuras en forma de embudo tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm y una

altura en el intervalo de 50 nm a 100 nm. Las nanopartículas de TiO₂ rutilo en forma de polvo muestran un área de superficie específica y volumen del poro deseablemente altas. Es preferente que el área de superficie específica esté en el intervalo de 120 m²/g a 160 m²/g y que el volumen del poro esté en el intervalo de 0,3 cm³/g a 0,5 cm³/g o mayor.

5

Ejemplos

La presente invención se ilustrará con más detalle con referencia a los ejemplos de trabajo siguientes y en las figuras 1–8. Cabe señalar, sin embargo, que estos ejemplos no se deben interpretar que limitan el alcance del concepto o conceptos de la invención descrita y reivindicada.

10

Ejemplo 1 – Preparación de nanopartículas con forma de embudo usando ácidos carboxílicos

Se mezclaron 1,255 g de agua desionizada, 9,5 g de ácido mandélico (de Alfa Aesar), 97 g de solución de HCl (37 % de Fisher Scientific), y 397 g de solución de oxiclورو de titanio (25,2 % en TiO₂, de Millennium Inorganic Chemicals) en un reactor calentado equipado con un condensador de vidrio y un agitador superior. Mientras se agitaban constantemente, la mezcla se calentó a 65 °C. Se añadió una suspensión de semillas de TiO₂ que contenía 0,2 g de TiO₂ en fase anatasa (de Millennium Inorganic Chemicals) y la reacción de hidrólisis se mantuvo a 65 °C durante 2 horas. Durante este período, se formaron partículas de TiO₂ y se cristalizaron a través de la hidrólisis del compuesto precursor de oxiclورو de titanio. A continuación, se aumentó la temperatura de reacción a 103 °C, y se mantuvo esa temperatura durante 4 horas. La hidrólisis fue esencialmente completa en esta etapa.

15

20

La mezcla de reacción resultante se enfrió después a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente diferente, en el que las partículas formadas se dejaron reposar unas pocas horas. Después de observar que esencialmente todas las partículas habían precipitado en el fondo del recipiente, el licor madre, es decir, medio de reacción líquido, se retiró y aproximadamente el mismo volumen de agua desionizada fresca se añadió al recipiente. Después, la mezcla de reacción se agitó para volver a suspender las partículas y después el pH de la suspensión se incrementó a un valor de aproximadamente 7 mediante la adición lenta de una solución de amoníaco (~29 %, Fisher Scientific). Las partículas que comprenden el producto de reacción se separaron después de la mezcla de reacción líquida utilizando un filtro de Buchner y se lavaron con agua desionizada hasta que la conductividad del filtrado se redujo a aproximadamente 500 pS/cm. A continuación, la muestra de torta de filtro húmeda se almacena después como una suspensión mediante resuspensión de la torta del filtro con una pequeña cantidad de agua desionizada. La forma en polvo de la muestra se obtuvo mediante el secado de la muestra de suspensión en un horno durante la noche a 90 °C. La medición de la difracción de rayos X (XRD) en la muestra de polvo, que se muestra en la figura 5, indica que la muestra contiene 100% de rutilo con tamaño del cristalito de aproximadamente 8 nm. La medición de BET en la muestra en polvo muestra que el polvo tiene una superficie específica de 140 m²/g y un volumen de poro de 0,34 cm³/g.

25

30

35

Las imágenes de SEM de la muestra de suspensión se muestran en la figura 1 con un aumento de 10.000. Las nanopartículas en forma de embudo se pueden ver más claramente en la Figura 2 con un aumento de 50.000. La imagen de TEM de la muestra de suspensión que se muestra en la figura 3 ilustra una partícula en forma de embudo con un diámetro en el intervalo de 50 nm. La imagen TEM de la figura 4 ilustra la alineación general de cristalitos de TiO₂ rutilo de tamaño nanométrico.

40

Las nanopartículas en forma de embudo que se muestran en la Figura 2 se calcinaron a 550 °C durante 6 horas. Las imágenes de SEM de las nanopartículas calcinadas se pueden ver en la figura 6 (50.000 aumentos) y en la figura 7 (100.000 aumentos). La calcinación, que se puede ajustar para la temperatura y el tiempo, funciona potenciando las propiedades de las nanopartículas resultantes mediante la expansión o la apertura de la estructura de poros y/o aumentar el índice de refracción.

45

50

Ejemplo 2 – Preparación de nanopartículas con forma de embudo usando aminoácidos

El mismo procedimiento se siguió como en el Ejemplo 1, excepto que 20,7 g de fenilalanina (Alfa Aesar) se utilizaron como agente de control (Alfa Aesar) en lugar de ácido mandélico. Las imágenes SEM de TEM del producto de reacción fueron similares a las mostradas en las figuras 1 -4. La medición de XRD en la muestra de polvo indica que la muestra contiene 100 % de rutilo con tamaño de cristalito de aproximadamente 9 nm. La medición de BET en la muestra en polvo muestra que el polvo tiene una superficie específica de 124 m²/g y un volumen de poro de 0,37 cm³/g.

55

Ejemplo 3 – Preparación de nanopartículas con forma de embudo usando ácidos carboxílicos

El mismo procedimiento se siguió como en el Ejemplo 1, excepto que 14,3 g de ácido benzoico (Alfa Aesar) se utilizaron como agente de control en lugar de ácido mandélico. Las imágenes SEM/TEM del producto de reacción son similares a las mostradas en las figuras 1-4. La medida de XRD de la muestra de polvo fue similar a la medición mostrada en la figura 5 para las nanopartículas en forma de embudo producido usando ácido mandélico y confirma que la muestra contiene 100% de rutilo con tamaño de cristalito de aproximadamente 8 nm. La medición de BET en

60

65

ES 2 621 428 T3

la muestra en polvo muestra que el polvo tiene una superficie específica de $121 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar nanopartículas de TiO₂ rutilo que son agregados de cristalitas de TiO₂ alargados, que comprenden:

- (a) formar una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble a una concentración de titanio de 0,5 a 1,0 moles por litro, opcionalmente en presencia de un ácido mineral;
- (b) introducir un agente de control de la morfología, o una mezcla de los mismos, seleccionado de (i) un ácido α -hidroxi carboxílico de la fórmula R-CH(OH)COOH, (ii) una α -hidroxi carboxamida de la fórmula R-CH(OH)CONH₂, o (iii) un α -aminoácido de la fórmula R-CH(NH₂)COOH, en el que R es un grupo alcano, alqueno, alquino, areno o cicloalcano que tiene de 6 o más átomos de carbono, en la solución a una relación molar de ácido o carboxamida a titanio de 0,02 a 2 al tiempo de simultáneamente calienta la solución a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C con agitación constante;
- (d) introducir semillas de TiO₂ en la solución agitada a una relación molar de semilla/TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 y el mantener la solución agitada a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C durante un período de uno a 3 horas;
- (e) elevar la temperatura de la solución agitada hasta un valor de 100 °C a la temperatura de reflujo y mantener dicha temperatura durante un período de 2 horas a 4 horas para formar un producto de reacción;
- (f) enfriar la mezcla de reacción que es resultado de la etapa (e) a temperatura normal o ambiente;
- (g) neutralizar opcionalmente la mezcla de reacción; y
- (h) separar y secar el producto de reacción.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dichos cristalitas de TiO₂ alargados tienen un espesor de 3 nm a 5 nm y una longitud de 20 nm a 50 nm.

3. El método de la reivindicación 2, en el que dichas nanopartículas de TiO₂ rutilo son agregados, en los que un conjunto de extremos de dichos cristalitas de TiO₂ alargados de cada agregado se unen en un grupo y los extremos opuestos de dichos cristalitas se diseminan hacia fuera en la forma general de un embudo que tiene un diámetro en el intervalo de 50 nm y una altura en el intervalo de 50 nm a 100 nm.

4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho agente de control de la morfología se selecciona de ácido mandélico (C₆H₅CH(OH)COOH), ácido 4-hidroximandélico (C₆H₄(OH)CH(OH)COOH), ácido bencílico ((C₆H₅)₂C(OH)COOH), ácido 4-hidroximandélico (C₆H₅CH₂CH₂CH(OH)COOH), ácido 2-hidroxi-2-fenilpropiónico ((C₆H₅)(CH₃)C(OH)COOH), , ácido 2-hidroxi-octanoico (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)COOH), mandelamida (C₆H₅CH(OH)CONH₂), fenilalanina (C₆H₅CH₂CH(NH₂)COOH), tirosina (C₆H₄(OH)CH₂CH(NH₂)COOH), y las sales de amonio (NH₄⁺), sodio (Na⁺) y potasio (K⁺) de los mismos, y mezclas de los mismos,

5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de titanio soluble se selecciona de oxiclورو de titanio (TiOCl₂), oxibromuro de titanio (TiOBr₂), oxyoduro de titanio (TiOI₂), oxinitrato de titanio (TiO(NO₃)₂), tricloruro de titanio (TiCl₃), tribromuro de titanio (TiBr₃), oxalato de titanio (Ti₂(C₂O₄)₃), hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆), hexafluorotitanato de amonio ((NH₄)₂TiF₆), titaniloxolato de potasio (K₂TiO(C₂O₄)₂), titaniloxolato de amonio ((NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂), dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio ([CH₃CH(O)COONH₄]₂Ti(OH)₂), y mezclas de los mismos.

6. El método de la reivindicación 4, en el que dicho compuesto de titanio soluble se selecciona de oxiclورو de titanio (TiOCl₂), oxibromuro de titanio (TiOBr₂), oxyoduro de titanio (TiOI₂), oxinitrato de titanio (TiO(NO₃)₂), tricloruro de titanio (TiCl₃), tribromuro de titanio (TiBr₃), oxalato de titanio (Ti₂(C₂O₄)₃), hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆), hexafluorotitanato de amonio ((NH₄)₂TiF₆), titaniloxolato de potasio (K₂TiO(C₂O₄)₂), titaniloxolato de amonio ((NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂), dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio ([CH₃CH(O)COONH₄]₂Ti(OH)₂), y mezclas de los mismos.

7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho agente de control de la morfología controlar es ácido mandélico (C₆H₅CH(OH)COOH), dicho compuesto de titanio soluble es titanio oxiclورو (TiOCl₂), y dicho TiO₂, las semillas comprenden una suspensión que contiene 0,2 g TiO₂ en la fase anatasa.

8. El método de la reivindicación 7, en el que dicho agente de control de la morfología es fenilalanina (C₆H₅CH₂CH(NH₂)COOH).

9. Nanopartículas de TiO₂ rutilo que son agregados aciculares ordenados de TiO₂ que tienen un espesor en el intervalo de 3 nm a 5 nm en el que un extremo de cada uno de dichos cristalitas de TiO₂ alargados se unen en un grupo de tal manera que los extremos opuestos de de cada uno de dichos cristalitas de TiO₂ alargados se extienden hacia fuera en la forma de una estructura de embudo de tamaño nanométrico que tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm y una altura en el intervalo de 50 nm a 100 nm.

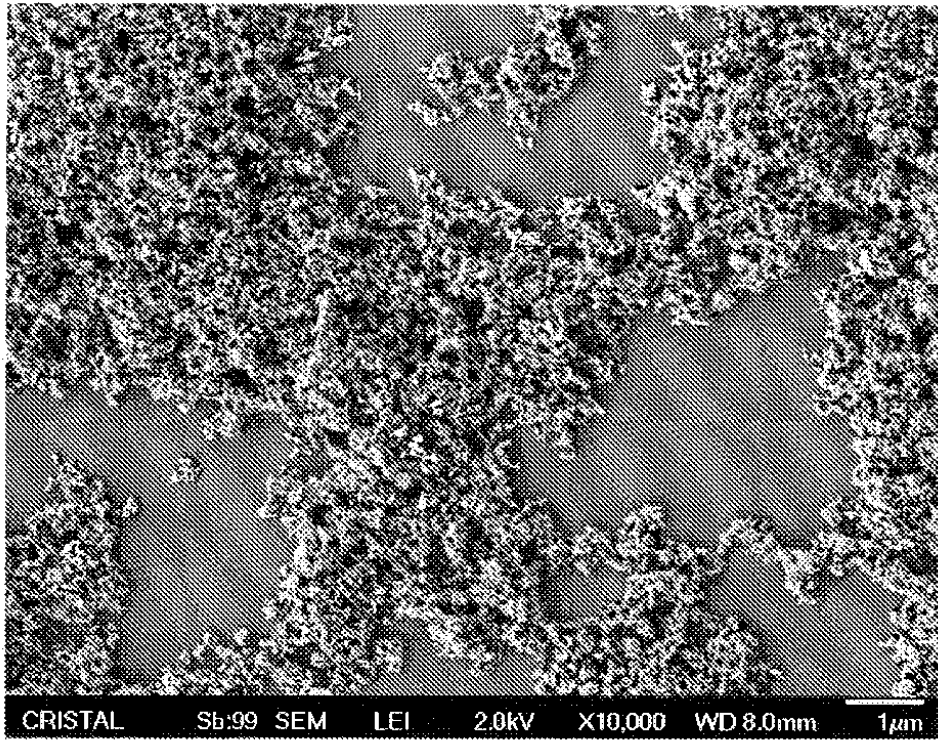


Fig. 1

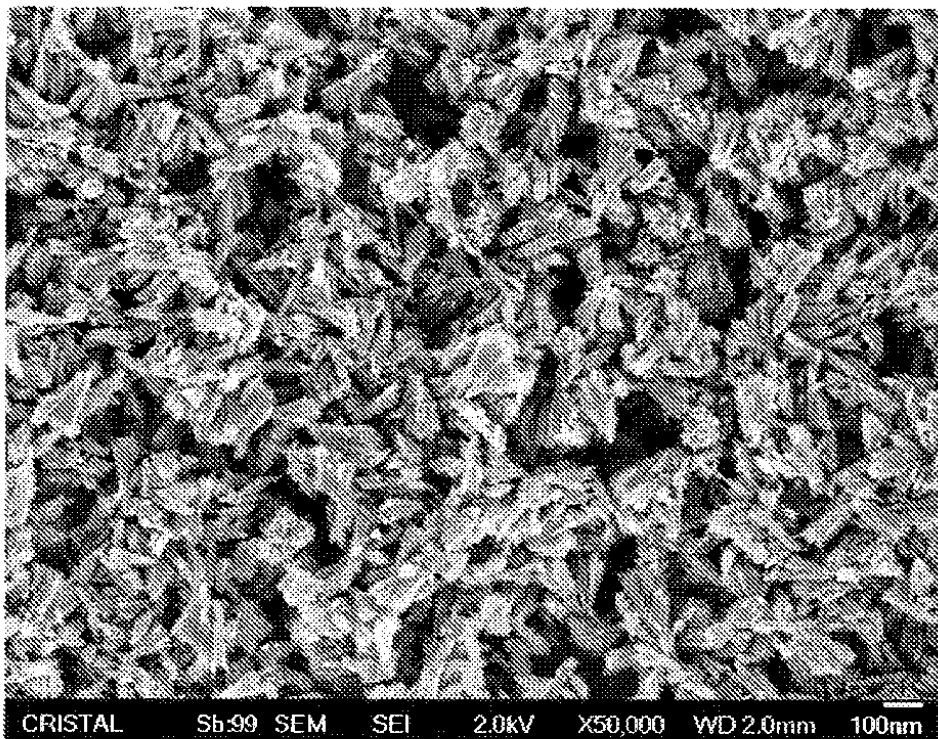


Fig. 2

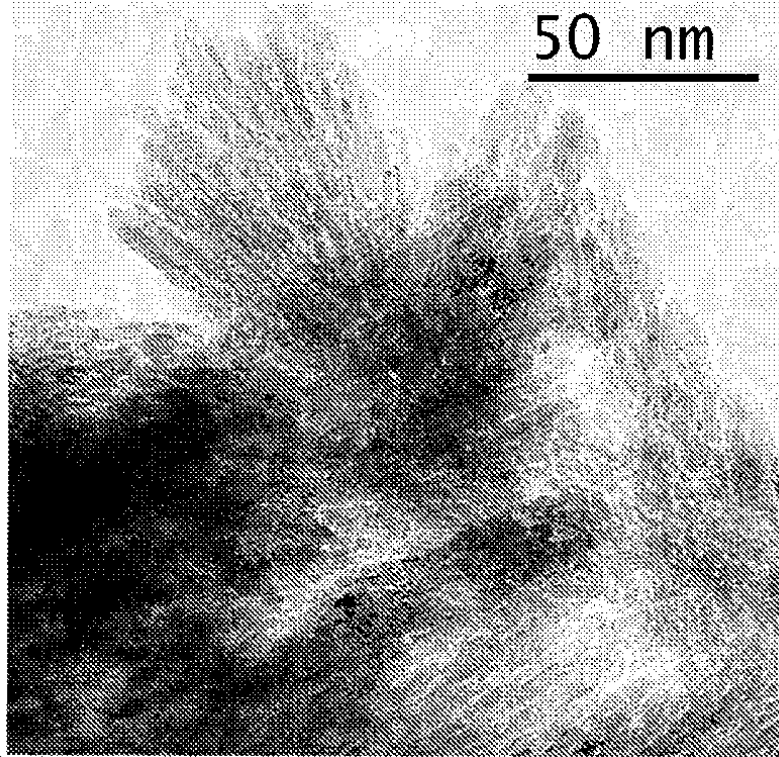


Fig. 3

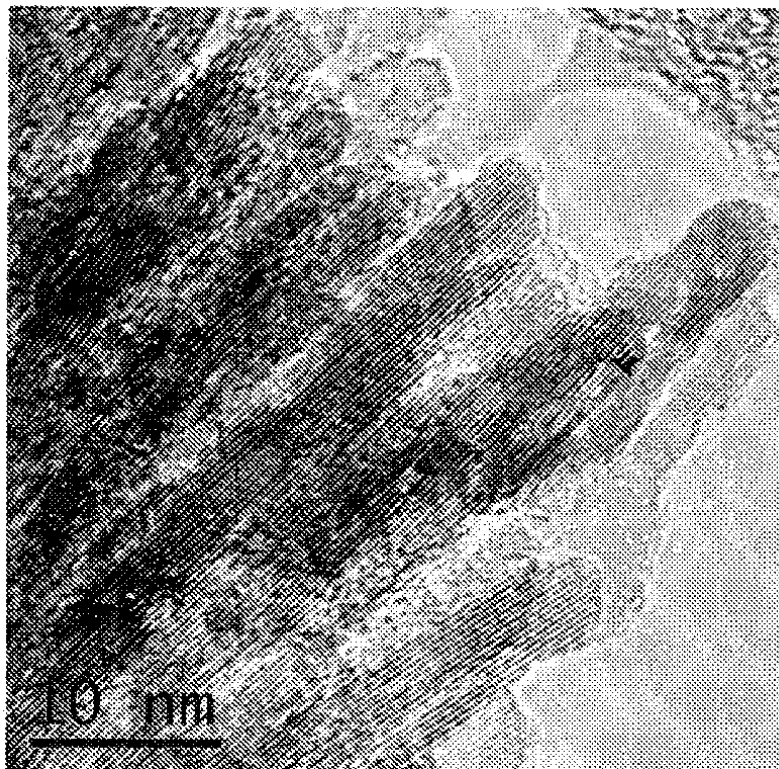


Fig. 4

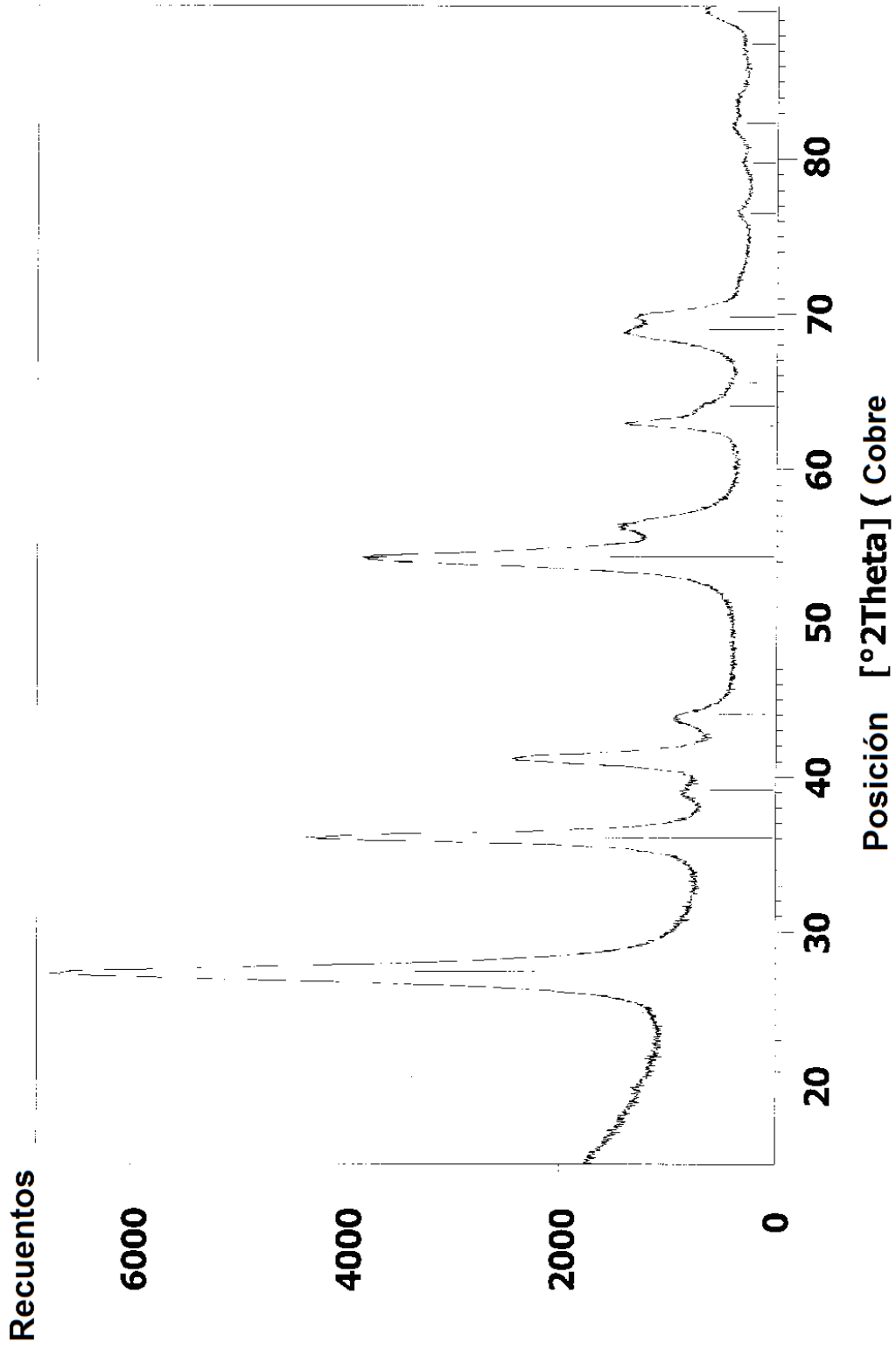


Fig. 5

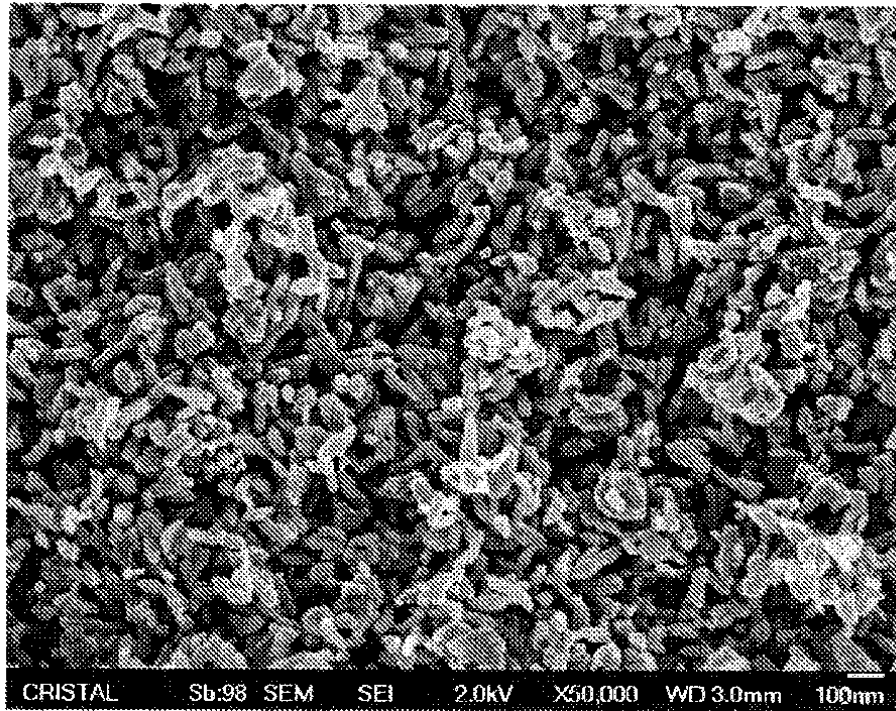


Fig. 6

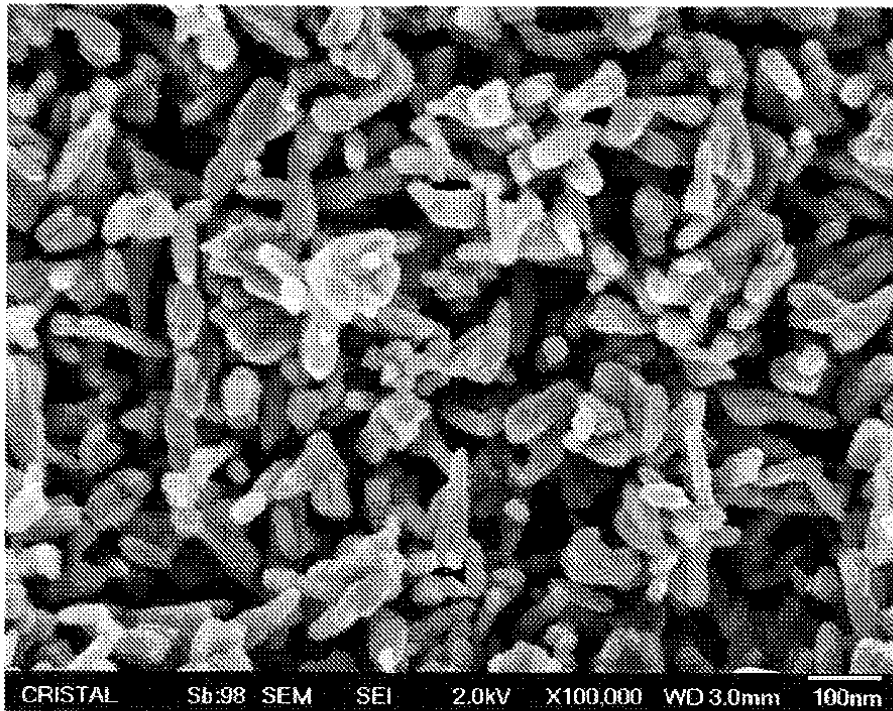


Fig. 7

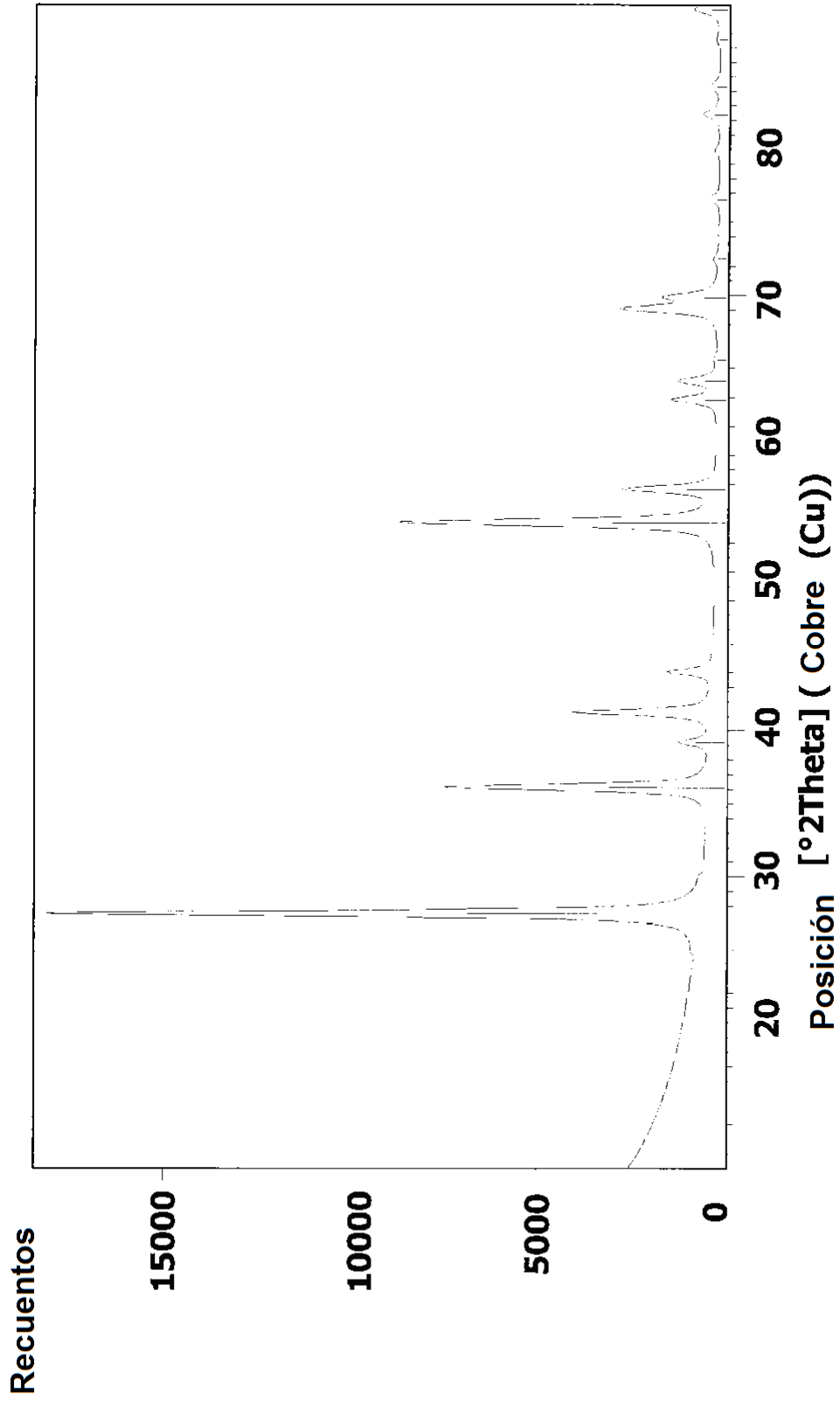


Fig. 8