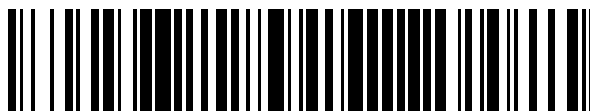


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 157**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2012 PCT/US2012/065317**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13074812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2012 E 12849827 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2780287**

54 Título: **Nanopartículas de dióxido de titanio mesoporosas y proceso para su fabricación**

30 Prioridad:

16.11.2011 US 201113297869

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

22.09.2020

73 Titular/es:

**TRONOX LLC (100.0%)
3301 NW 150th St
Oklahoma City, OK 73134, US**

72 Inventor/es:

**FU, GUOYI y
WATSON, MARK**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 784 157 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 mesoporosas y proceso para su fabricación

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los conceptos inventivos actualmente divulgados y reivindicados se refieren de manera general a nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) mesoporosas, y más particularmente a un nuevo tipo de nanopartículas de TiO₂ que son altamente uniformes en el tamaño de partícula y contienen generalmente poros intra-partículas generalmente uniformes en el rango de tamaño de mesoporo.

Las nanopartículas porosas, especialmente aquellas con poros bien definidos y una distribución del tamaño de poro estrecha, tienen altos potenciales de aplicación en catálisis, como soportes catalíticos, adsorbentes, en óptica, fotovoltaica, y materiales de filtración para separación. El control de la microestructura de partículas permite el control de las propiedades físicas y electrónicas, lo que a su vez lleva a nuevos materiales funcionalizados.

Las Publicaciones de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2006/0110316 y 2011/0171533 se refieren, respectivamente, a óxidos metálicos mesoporosos y a un óxido de titanio mesoporoso que puede producirse precipitando un porógeno iónico y un óxido hidratado del metal, es decir, titanio, compuesto que comprende un material de partida de titanio, una base y un solvente, en donde el material de partida de titanio o el solvente o ambos son una fuente del anión para el porógeno iónico y la base es la fuente del catión para el porógeno iónico. El porógeno iónico se elimina del precipitado y se recupera el óxido de titanio mesoporoso. Sin embargo, hay una necesidad de un proceso para preparar nanopartículas de TiO₂ que demuestren una morfología de partículas consistente, tamaño de partícula uniforme, forma esférica, y que contengan poros intra-partículas uniformes en el rango de tamaño de mesoporos.

Zhou et al. (Applied Catalysis B: Environmental, 89 (2009), páginas 160-166) divulga nanoesferas de titania mesoporosas que se fabrican por hidrólisis por pulverización de una solución de titanato de tetranitilo y etanol.

Tsung et al. (Angewandte Chemie Edición Internacional, 47 (2008), páginas 8682-8686) divulgan un proceso para la producción de submicroesferas de óxido de metal mesoporosas que comprende secado por pulverización de aerosol de partículas precursoras de oxo-acetato metálico formadas mediante la disolución de alcóxidos metálicos en soluciones de ácido acético, ácido clorhídrico y etanol.

Iskandar et al. (Advanced Materials, 19 (2007), páginas 1408-1412) divulga la producción de partículas macroporosas de TiO₂ de Brookita secando por pulverización una suspensión de nanopartículas de brookita y partículas de látex de poliestireno que se usan para templado coloidal.

40 SUMARIO DE LA INVENCION

La US 6.403.689 divulga una dispersión de partículas de dióxido de titanio fotocatalíticas, en donde la fase líquida comprende por lo menos un catalizador de reticulación y por lo menos un poliorganosiloxano o de fórmula (I) M_αD_βQ_δ(O_{1/2}Rⁱ)_ε, o de fórmula (II): M_αD_βT_γQ_δ(O_{1/2}Rⁱ)_ε.

La US 5.045.301 divulga particulados de TiO₂ pobremente cristalizados o amorfos que tienen un tamaño de partícula media mayor de 20 nm preparados por hidrolización térmica de un compuesto de titanio en solución, en presencia de un ácido carboxílico que contiene un grupo hidroxilo y/o amino, o un ácido organofosfórico.

La presente invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir esferas de nanopartículas de TiO₂ generalmente uniformes o de 20 nm a 100 nm de tamaño en donde cada partícula contiene poros generalmente uniformes en el intervalo de tamaño de mesoporos que tienen una distribución de tamaño de poros generalmente estrecha centrada en un valor entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 12 nm y una distribución de tamaño de poros inter-partículas centrada en un valor entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm, en donde el TiO₂ es por lo menos un 95 por ciento fase anatasa con un tamaño de cristalito en el intervalo de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 12 nm; y a un óxido de titanio, es decir, TiO₂, en la forma de una nanopartícula esférica generalmente uniforme de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 100 nm de tamaño en donde cada partícula comprende mesoporos intra-partículas generalmente uniformes que tienen una distribución de tamaño de poro sustancialmente uniforme centrada en un valor entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 12 nm y una distribución de tamaño de poro inter-partículas centrada en un valor entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm, en donde el óxido de titanio es por lo menos un 95% fase anatasa con un tamaño de cristalito en el intervalo de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 12 nm, preparado como se describe en la reivindicación 5. En una realización preferida, las nanopartículas de TiO₂ son generalmente esféricas en el intervalo de 50 nm de tamaño y muestran mesoporos intra-partículas centrados a aproximadamente 6 nm.

65

Las nanopartículas de TiO₂ son un material en polvo en el que las nanopartículas muestran una distribución de tamaño de poro bimodal. Un modo es de los poros intra-partículas mencionados anteriormente, es decir, los poros dentro de nanopartículas individuales. El otro modo se origina de la disposición de compactación de las nanopartículas, es decir, los poros inter-espaciales, con una distribución de tamaño de poro sustancialmente uniforme centrada entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm. En una realización preferida, el material en polvo de TiO₂ formado por este tipo de nanopartículas tiene una distribución de tamaño de poro inter-partículas sustancialmente uniforme centrada en aproximadamente 35 nm.

Las nanopartículas de TiO₂ de acuerdo con los conceptos inventivos actualmente divulgados y reivindicados son producidos:

(i) formando una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble en agua a una concentración de 0,5 a 1,5 moles por litro en presencia de un ácido alfa hidroxilo carboxílico a una relación molar de ácido a titanio de 0,02 a 0,2;

(ii) calentando la solución acuosa en un reactor calentado equipado con un condensador a una temperatura en el intervalo de 70° C a 80° C y añadiendo semillas de TiO₂ anastasa a la solución a una relación molar de semilla a TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 mientras se mantiene la misma temperatura de la solución durante un periodo de 1 hora a 3 horas, y luego calentando la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 100° C hasta la temperatura de reflujo y manteniendo esa temperatura durante un período adicional de 2 horas a 4 horas;

(iii) enfriando la solución a temperatura ambiente, es decir, una temperatura en el intervalo de 25° C, y separando el producto de la reacción.

El proceso de la invención es capaz de producir un tamaño de partícula consistentemente uniforme para este tipo de nanopartículas de TiO₂ que puede controlarse en un intervalo de tamaño de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 100 nm. Los mesoporos intra-partículas muestran una distribución de tamaño de poro estrecha centrada en un valor entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 12 nm. El material en polvo de este tipo de nanopartículas también muestra poros inter-partículas sustancialmente uniformes con una distribución de tamaño de poro centrada entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm. Las medidas de distribución del tamaño de poro a través de la adsorción de N₂ (BET) en uno de este tipo de productos de nanopartículas revelan que el material tiene dos tipos de mesoporos. Un tipo de mesoporo, es decir, el mesoporo intra-partícula, está centrado a aproximadamente 6 nm, lo que también ha sido observado por SEM. El otro tipo de poros está centrado a aproximadamente 35 nm, y se cree que son poros inter-partículas generados por la disposición de compactación de las nanopartículas individuales. Los materiales de nanopartículas producidos de acuerdo con los conceptos inventivos descritos y reivindicados tienen un volumen de poro de 0,2 a 0,6 cm³/g medido por adsorción de N₂ (BJH).

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las Figs. 1A y 1 B representan imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de imágenes SEM de muestras de nanopartículas de TiO₂ mesoporosas producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en la presente.

La Fig. 2 es un gráfico de distribución de tamaño de poro de las nanopartículas de TiO₂ producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en el Ejemplo 1.

La Fig. 3 es un gráfico de distribución de tamaño de poro de las nanopartículas de TiO₂ producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en el ejemplo 2 con una muestra tratada a una temperatura de 200° C y una segunda muestra tratada a una temperatura de 300° C.

La Fig. 4 es un gráfico de distribución de tamaño de poro de las nanopartículas de TiO₂ producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en el Ejemplo 3.

La Fig. 5 es un gráfico de distribución del tamaño de poro de las nanopartículas de TiO₂ producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en el Ejemplo 4.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los conceptos inventivos divulgados y reivindicados están dirigidos a un proceso para producir un tipo de nanopartículas de TiO₂ que son altamente uniformes en tamaño de partícula y contienen poros intra-partículas uniformes en el intervalo de tamaño de mesoporo con una distribución de tamaño de poro relativamente estrecha. Como se usa en la presente, el término "mesoporoso" o "intervalo de tamaño de mesoporo" significa estructuras que tienen un diámetro de poro medio de 2 nm a 100 nm (20 Å a 1000 Å), aunque los diámetros de poro medios de las estructuras son generalmente más pequeños que 100 nm dependiendo de la morfología de las nanopartículas, que a su vez depende del material precursor de titanio, es decir, el compuesto de titanio soluble en agua y la entidad de los ácidos orgánicos usados en el proceso.

Las nanopartículas de TiO₂ altamente uniformes y generalmente esféricas de la invención se producen:

(i) formando una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble en agua a una concentración de 0,5 a

1,5 moles por litro en presencia de un ácido alfa hidroxilo carboxílico con una relación molar de ácido a titanio de 0,02 a 0,2;

(ii) calentando la solución acuosa en un reactor calentado equipado con un condensador a una temperatura en el intervalo de 70° C a 80° C y añadiendo semillas de TiO₂ anastasa a la solución a una relación molar de semilla a TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 mientras se mantiene la misma temperatura de la solución durante un periodo de 1 hora a 3 horas, y luego calentando la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 100° C hasta la temperatura de reflujo y manteniendo esa temperatura durante un período adicional de 2 horas a 4 horas;

(iii) enfriando la solución a temperatura ambiente, y separando el producto de la reacción.

El producto de la reacción se separa típicamente como un polvo, y el polvo se trata luego para eliminar el solvente (por ejemplo, agua) de los poros como, por ejemplo, calentando el polvo a una temperatura controlada en el intervalo de 200° C a 500° C.

Como se ha indicado con anterioridad, la preparación de nanopartículas de TiO₂ mesoporosas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos y reivindicados comienza con la preparación de nanopartículas precursoras por hidrólisis química húmeda. Un proceso de hidrólisis típico implica los siguientes pasos:

Disolver un compuesto de titanio soluble en agua en agua destilada o desionizada a una concentración de titanio de 0,5 a 1,5 moles por litro. Opcionalmente, se puede añadir una pequeña cantidad de un ácido inorgánico para controlar el pH de la solución y funcionar como un catalizador de hidrólisis para acelerar la reacción hidrolítica. Luego se añade una cantidad adecuada de ácido alfa hidroxilo carboxílico a la mezcla de la reacción típicamente a una relación molar de ácido a titanio de 0,02 a 0,2. Se ha observado que el ácido orgánico funciona como un agente de control de la morfología.

La solución, es decir, la mezcla de reacción, así formada, se transfiere a un reactor calentado equipado con un condensador, y la solución se calienta a una temperatura entre aproximadamente 70° C y 80° C. Las semillas de TiO₂ anastasa se añaden a la solución en una relación molar de semilla a TiO₂ de 0,0005 a 0,0015 mientras se mantiene la misma temperatura de la solución durante un periodo de 1 hora a 3 horas. Las semillas de TiO₂ operan para controlar la fase cristalina y el tamaño de partícula de las nanopartículas. Posteriormente, la temperatura del reactor se eleva a un valor en el intervalo de 100° C hasta la temperatura de reflujo y se mantiene a esa temperatura durante un periodo adicional de 2 horas a 4 horas.

La reacción se enfría luego a temperatura ambiente, y el producto de reacción puede separarse mediante filtración y luego lavarse con agua desionizada hasta que esté sustancialmente libre de las sales generadas durante la hidrólisis. La mezcla de la reacción también puede neutralizarse con una base como, por ejemplo, una solución de amoníaco, una solución de hidróxido de sodio y similares, antes de la filtración y el lavado.

Las nanopartículas precursoras así formadas se tratan luego para eliminar el agua adsorbida y las moléculas de ácido residuales de sus poros para producir las nanopartículas mesoporosas de la invención. Este tratamiento puede llevarse a cabo de varias maneras diferentes conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los solventes orgánicos comunes que son miscibles con agua como etanol, propanol, acetona, tetrahidrofurano y similares, pueden usarse para extraer agua de las nanopartículas precursoras. Puede ser necesario un secado a baja temperatura, por ejemplo, en el intervalo de temperatura de 60° C a 150° C, para eliminar los solventes después de la extracción. También pueden usarse desecantes fuertes para eliminar el agua adsorbida de las nanopartículas. Por ejemplo, puede usarse pentóxido de fósforo o ácido sulfúrico concentrado para secar las nanopartículas en un desecador con la muestra sobre los desecantes. Pueden requerirse unos pocos días para que el agua adsorbida se elimine por completo de los mesoporos. En ciertos casos, cuando se detectan, es posible que sea necesario eliminar el residuo de ácido orgánico, como las moléculas de citrato, para liberar aún más los poros. El residuo de ácido orgánico puede eliminarse lavando las nanopartículas con una solución salina, como bicarbonato de amonio, después de que se hayan lavado con agua desionizada. Un método simple, eficaz y preferido para eliminar el agua adsorbida y la mayoría de las moléculas de ácido residual es calentando las nanopartículas en un horno a una temperatura de 200° C a 500° C bajo un flujo de aire constante.

Para los materiales precursores para preparar las nanopartículas de TiO₂ de acuerdo con los conceptos inventivos descritos y reivindicados en la presente, puede usarse cualquier compuesto de titanio soluble en agua en la hidrólisis térmica. Estos incluyen, pero no están limitados a, oxicluro de titanio, oxisulfato de titanio y similares; oxalato de titanio y potasio y similares; dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio, titanato de bis-acetilacetona y otros complejos de titanio solubles en agua. Los ácidos orgánicos adecuados para su uso en el proceso son los ácidos alfa hidroxilos carboxílicos e incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico y similares. Se prefiere el ácido cítrico en los casos en que se desean nanopartículas que tengan una forma esférica.

Las imágenes SEM que se muestran en las Figs. 1A y 1B representan nanopartículas de TiO₂ mesoporosas esféricas producidas de acuerdo con los conceptos inventivos descritos en la presente. Las partículas de TiO₂ son altamente uniformes en tamaño de partícula, con las muestras mostradas en las Figs. 1A y 1B teniendo un tamaño

de partícula de aproximadamente 50 nm. Los poros intra-partículas tienen un tamaño de unos pocos nanómetros, y pueden verse claramente bajo SEM. Las mediciones BET indican que las muestras muestran una distribución de tamaño de poro bimodal con un tipo de poros centrados a aproximadamente 6 nm, que son los mismos poros intra-partículas observados bajo SEM. Las nanopartículas muestran una distribución del tamaño de poro estrecha que puede centrarse, por ejemplo, a 6 nm, 10 nm, 12 nm, etc. El otro tipo de poros observados se centra a aproximadamente 35 nm, que se cree que son poros formados por la disposición de compactación de las nanopartículas individuales de 50 nm. Ambos tipos de poros están en el intervalo de tamaño de mesoporos.

Ejemplo 1

Se mezclaron entre sí 1.196 g de agua desionizada, 79 g de solución de ácido clorhídrico (37% de Fisher Scientific), 5,9 g de monohidrato de ácido cítrico (de Alfa Aesar) y 398 g de solución de oxiclورو de titanio (25,1% en TiO₂, de Millennium Inorganic Chemicals) en un reactor calentado equipado con un condensador de vidrio y un agitador superior. Mientras se agitaba constantemente, la mezcla se calentó a 75° C y se introdujo rápidamente una pequeña cantidad de semillas de TiO₂ anatasa (0,1% frente a TiO₂; las semillas de anatasa fueron producidas por Millennium Inorganic Chemicals). La reacción se mantuvo a 75° C durante 2 horas. Durante este período, las partículas de TiO₂ comenzaron a formarse por hidrólisis del oxiclورو de titanio. La temperatura de la reacción se aumentó luego a 103° C, y la mezcla de la reacción se mantuvo durante 3 horas a esa temperatura. La hidrólisis fue esencialmente completa en esta etapa.

La mezcla de la reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente diferente donde las partículas formadas durante la reacción se dejaron sedimentar durante unas pocas horas. Después de que sustancialmente todas las partículas se hubiesen asentado en el fondo del recipiente, se eliminó el licor madre y se añadió aproximadamente la misma cantidad de agua desionizada. La mezcla se agitó para volver a suspender las partículas, y luego se aumentó el pH de la suspensión a aproximadamente 7 mediante la adición lenta de una solución de amoníaco (~29%, Fisher Scientific). Las partículas se separaron luego del líquido usando un filtro Buchner y se lavaron con agua desionizada hasta que la conductividad del filtrado se redujo a aproximadamente 5 mS/cm. Luego, el filtro se llenó con una solución de bicarbonato de amoníaco que tenía una conductividad de la solución de aproximadamente 5 mS/cm. El material lavado con bicarbonato de amoníaco se calentó luego en un horno a 300° C durante 6 horas bajo un flujo de aire. La medición SEM del material mostró que las partículas preparadas por este proceso tenían forma esférica y tenían un tamaño medio de partículas de aproximadamente 50 nm. Cada partícula mostró mesoporos intra-partículas de aproximadamente unos pocos nanómetros de tamaño (Figs. 1A y 1B). Los resultados de la medición BET mostraron que el material tenía un área superficial de 121 m²/g y un volumen de poros de 0,6 cm³/g. La medición por difracción de rayos X (DRX) mostró un tamaño de cristalito anatasa de 11,9 nm. La gráfica de distribución de tamaño de poro mostrada en la Fig. 2 indica que el material mostró una distribución de tamaño de poro sustancialmente bimodal centrada en aproximadamente 6 nm y 35 nm, respectivamente.

Ejemplo 2

Las muestras de nanopartículas de TiO₂ se produjeron como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1, excepto que se usaron semillas de anatasa al 0,15% (frente a TiO₂) en lugar del 0,1%. La mitad del producto de la reacción se desgasificó a 200° C durante ~12 horas antes de la medición BET; la otra mitad del producto de la reacción se trató en un horno a 300° C durante 6 horas. Las curvas de distribución del tamaño de poro de las dos muestras medidas por BET se muestran en la Fig. 3. Como puede verse, ambas muestras muestran una distribución de tamaño de poro sustancialmente bimodal. Sin embargo, la muestra desgasificada a 200° C durante 12 horas tiene una modal de tamaño de poro más pequeño centrado a 2,7 nm, mientras que para la muestra tratada en un horno a 300° C durante 6 horas, la modal de distribución de tamaño de poro aumentó a 5,4 nm. La modal de tamaño de poro más grande también se incrementa en unos pocos nanómetros. Otros datos de medición indicaron que la muestra de 200° C mostró un área de superficie de 308 m²/g, un volumen de poro de 0,52 cm³/g y un tamaño de cristalito (XRD) de 6,6 nm para la muestra antes del tratamiento térmico en un horno. Para la muestra de 300° C, el área de superficie fue de 128 m²/g, el volumen de poro fue de 0,46 cm³/g y el tamaño de cristalito (DRX) fue de 11,3 nm antes del tratamiento térmico en un horno.

Ejemplo 3

Se produjo una muestra de nanopartículas de TiO₂ como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1, excepto que no se usaron semillas de anatasa. El producto se desgasificó a 200° C durante aproximadamente 12 horas antes de la medición BET. En la Fig. 4 se muestra un gráfico de la distribución del tamaño de poro para la muestra, medida por BET. El gráfico también muestra una distribución del tamaño de poro bimodal con el modal de tamaño de poro más pequeño centrado a 4,7 nm y el modal de tamaño de poro más grande centrado a 22 nm. La muestra tenía un área de superficie de 218 m²/g, un volumen de poro de 0,2 cm³/g y un tamaño de cristalito (DRX) de 6,3 nm.

Ejemplo 4

Se produjeron muestras de nanopartículas de TiO₂ como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1, excepto que no se usaron semillas, y se añadieron 6,6 g de monohidrato de ácido cítrico en lugar de 5,9 g. Un tercio del producto de la reacción se desgasificó a 200° C durante aproximadamente 12 horas antes de la medición BET. Otro tercio del producto de reacción se trató en un horno a 300° C durante 6 horas, y el último tercio del producto de la reacción se trató en un horno a 500° C durante 6 horas. Los gráficos de distribución del tamaño de poro para las tres muestras medidas por BET se muestran en la Fig. 5. Las tres muestras muestran una distribución de tamaño de poro sustancialmente bimodal. Sin embargo, la muestra que se desgasificó a 200° C muestra un modal de tamaño de poro centrado a 2,2 nm, mientras que la muestra tratada en un horno a 300° C muestra un modal de tamaño de poro algo más grande centrado a 5,4 nm. La muestra tratada en un horno a 500° C muestra un tamaño de poro aún mayor centrado a 8,6 nm. El área superficial para la muestra de 200° C se midió a 262 m²/g, y el volumen de poro se midió a 0,28 cm³/g. El área de superficie para la muestra de 300° C se midió a 115 m²/g, y el volumen de poro se midió a 0,32 cm³/g. El área de superficie para la muestra de 500° C se midió a 58 m²/g, y el volumen de poro se midió a 0,27 cm³/g. El tamaño del cristalito (DRX) fue de 6,4 nm para la primera muestra antes del tratamiento térmico, 11,2 nm para la muestra de 300° C y 19,2 nm para la muestra de 500° C.

Las nanopartículas de TiO₂ producidas de acuerdo con la invención demuestran una morfología de partícula consistente mejorada, un tamaño de partícula uniforme y contienen poros intra-partículas sustancialmente uniformes en el intervalo de tamaños de mesoporos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir esferas de nanopartículas de TiO_2 generalmente uniformes o de 20 nm a 100 nm de tamaño en donde cada partícula contiene poros generalmente uniformes en el intervalo de tamaño de mesoporos que tienen una distribución de tamaño de poros generalmente estrecha centrada en un valor entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 12 nm y una distribución de tamaño de poros inter-partículas centrada en un valor entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm, en donde el TiO_2 es por lo menos un 95 por ciento fase anatasa con un tamaño de cristalito en el intervalo de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 12 nm; el método comprendiendo:
- 10 (i) formar una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble en agua a una concentración de 0,5 a 1,5 moles por litro en presencia de un ácido alfa hidroxilo carboxílico con una relación molar de ácido a titanio de 0,02 a 0,2;
- 15 (ii) calentar la solución acuosa en un reactor calentado equipado con un condensador a una temperatura en el intervalo de 70°C a 80°C y añadir semillas de TiO_2 anatasa a la solución a una relación molar de semilla a TiO_2 de 0,0005 a 0,0015 mientras se mantiene la misma temperatura de la solución durante un periodo de 1 hora a 3 horas, y luego calentar la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 100°C hasta la temperatura de reflujo y mantener esa temperatura durante un período adicional de 2 horas a 4 horas;
- 20 (iii) enfriar la solución a temperatura ambiente, y separando el producto de la reacción.
2. El método de la reivindicación 1 en donde el producto de la reacción se separa por (i) filtrado; (ii) lavando el producto de la reacción separado para eliminar sales generadas durante la secuencia de reacción; y (iii) acabando el producto por secado de modo que se eliminan el agua y los contenidos orgánicos.
- 25 3. El método de la reivindicación 2 en donde el acabado se logra calentando el producto a una temperatura elevada en el intervalo de 200°C a 500°C bajo un flujo de aire.
- 30 4. El método de cualquier reivindicación anterior en donde el compuesto de titanio soluble en agua en el paso (i) se selecciona de oxocloruro de titanio, oxisulfato de titanio, oxalato de titanio y potasio, dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio, y titanato de bis-acetilacetona.
- 35 5. Un óxido de titanio en la forma de esferas de nanopartículas generalmente uniformes de 20 nm a 100 nm de tamaño en donde cada partícula contiene mesoporos generalmente uniformes que tienen una distribución de tamaño de poros generalmente uniforme centrada en un valor entre 2 nm y 12 nm y una distribución de tamaño de poros inter-partículas centrada en un valor entre aproximadamente 15 nm y aproximadamente 80 nm, en donde el óxido de titanio es por lo menos un 95 por ciento fase anatasa con un tamaño de cristalito en el intervalo de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 12 nm; y las nanopartículas se preparan:
- 40 (i) formando una solución acuosa de un compuesto de titanio soluble en agua a una concentración de 0,5 a 1,5 moles por litro en presencia de un ácido alfa hidroxilo carboxílico a una relación molar de ácido a titanio de 0,02 a 0,2;
- 45 (ii) calentando la solución acuosa en un reactor calentado equipado con un condensador a una temperatura en el intervalo de 70°C a 80°C y añadiendo semillas de TiO_2 anatasa a la solución a una relación molar de semilla a TiO_2 de 0,0005 a 0,0015 mientras se mantiene la misma temperatura de la solución durante un periodo de 1 hora a 3 horas, y luego calentando la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 100°C hasta la temperatura de reflujo y manteniendo esa temperatura durante un período adicional de 2 horas a 4 horas;
- 50 (iii) enfriando la solución a temperatura ambiente, y separando el producto de la reacción.
- 55 6. El óxido de titanio como se define en la reivindicación 5 en donde el producto de la reacción se separa por (i) filtrado; (ii) lavando el producto de la reacción separado para eliminar sales generadas durante la secuencia de reacción; y (iii) acabando el producto por secado de modo que se eliminan el agua y los contenidos orgánicos.
7. El óxido de titanio como se define en la reivindicación 6 en donde el acabado se logra calentando el producto a una temperatura elevada en el intervalo de 200°C a 500°C bajo un flujo de aire.
- 60 8. El óxido de titanio como se define en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en donde el compuesto de titanio soluble en agua en el paso (i) se selecciona de oxocloruro de titanio, oxisulfato de titanio, oxalato de titanio y potasio, dihidróxido de bis(lactato de amonio) de titanio, y titanato de bis-acetilacetona.

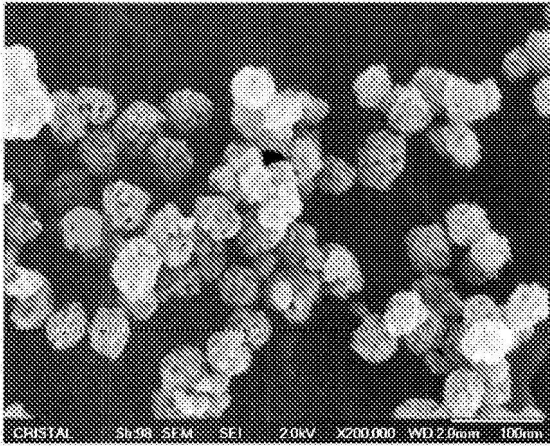


Fig. 1A

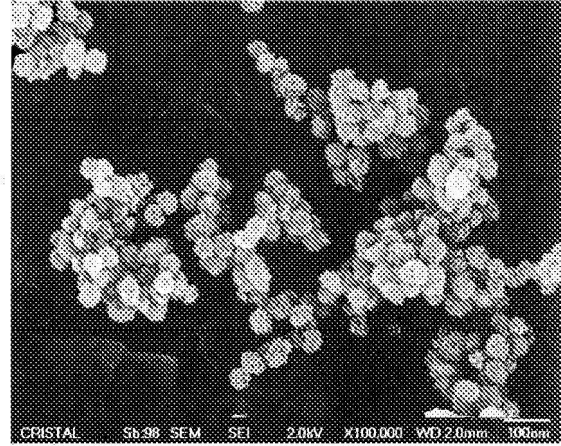


Fig. 1B

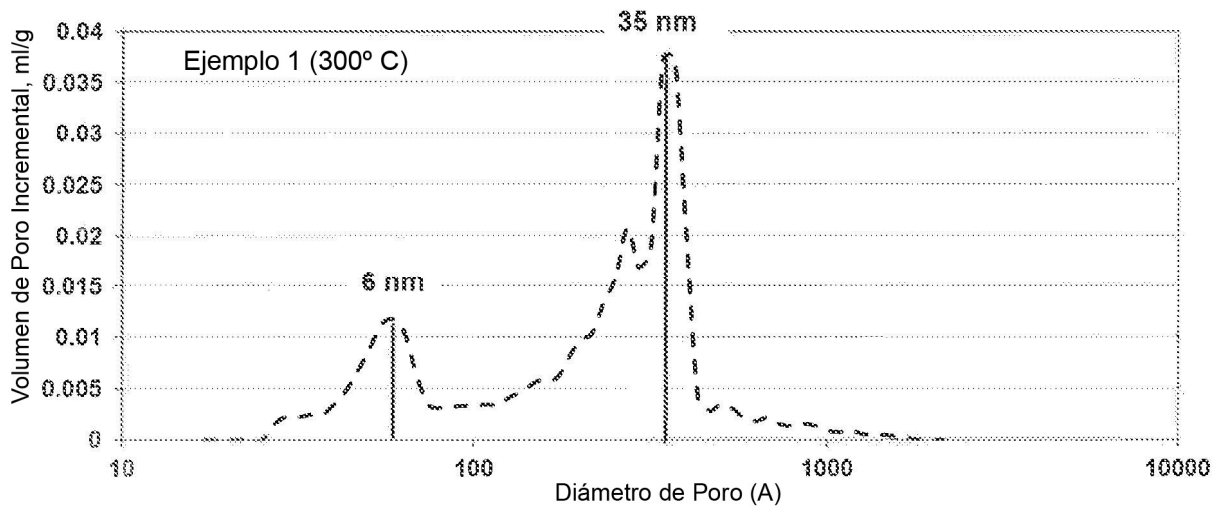


Fig. 2

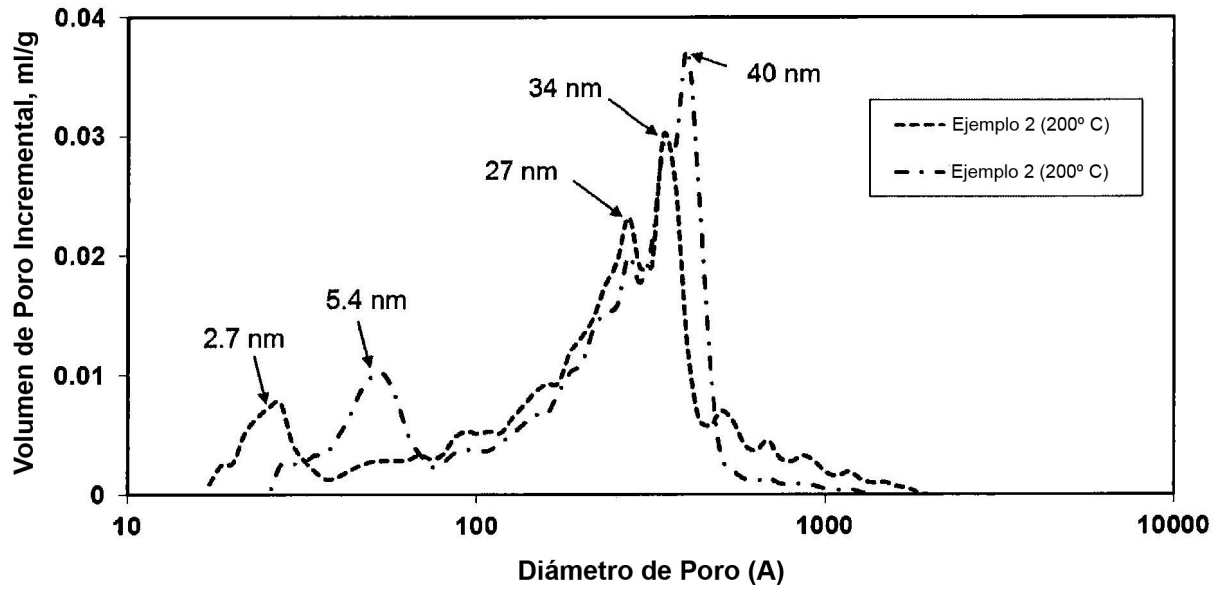


Fig. 3

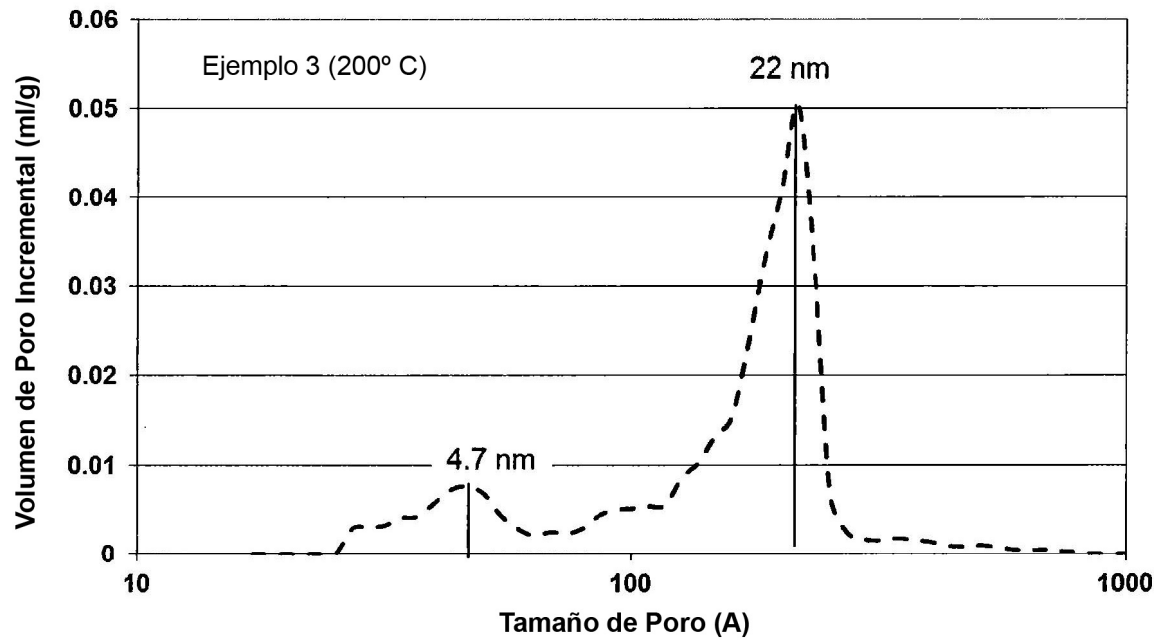


Fig. 4

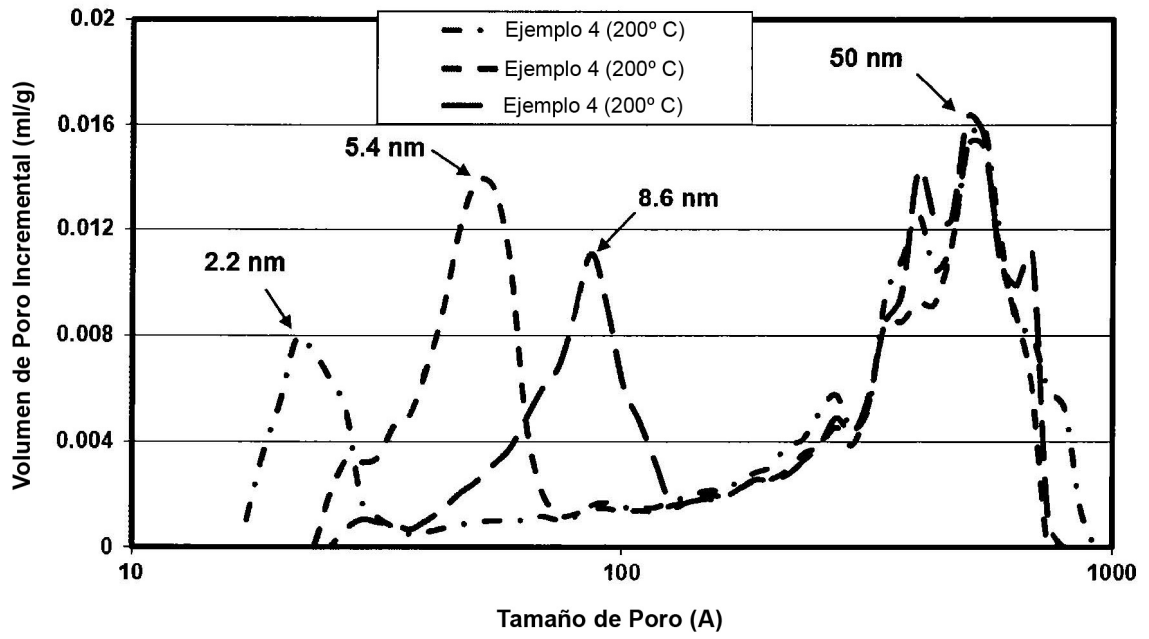


Fig. 5