

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 017 867**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/00 (2014.01)

B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2016** **PCT/EP2016/063478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016** **WO16198689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2016** **E 16731542 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025** **EP 3307431**

54 Título: **Una partícula fotocatalítica que comprende TiO_2 y su fabricación**

30 Prioridad:

12.06.2015 SE 1550806

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2025

73 Titular/es:

**TIOTECH AS (100.00%)
Sandbrekktoppen 38
5224 Nesttun, NO**

72 Inventor/es:

**CORKERY, ROBERT y
WESTERMOEN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

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

ES 3 017 867 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

Una partícula fotocatalítica que comprende TiO_2 y su fabricación

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere en general a unas partículas fotocatalíticas metaestables que comprenden TiO_2 y comprenden al menos un núcleo cristalino y una primera y una segunda capas al menos parcialmente circundantes con estructuras específicas.

Antecedentes

- Las partículas que incluyen partículas fotocatalíticas que comprenden TiO_2 se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones diferentes. Las partículas de TiO_2 son bien conocidas y están bien estudiadas.
- 10 Kumar y Rao en Nanoscale 2014, volumen 6, págs. 11574-11632 es un artículo de revisión sobre transiciones de fase en titanía (TiO_2).
- Materials Research Bulletin, volumen 15, edición 8, agosto 1980, páginas 1129 1133 divulga TiO_2 (B), una nueva forma de dióxido de titanio.
- 15 Journal of Solid State Chemistry, volumen 101, edición 2, diciembre 1992, páginas 275-295 divulga la síntesis química de TiO_2 (B) a partir de titanatos estratificados.
- Materials Letters, volumen 64, edición 21, 15 noviembre 2010, páginas 2357- 2359 divulga una manera de producir TiO_2 (B).
- Andrews et al en JACS 2014, volumen 136, págs. 6306-6312 se refiere a la forma de las nanopartículas de TiO_2 B.
- 20 Beuvieretal en J. Phys. Chern. 2009, volumen 113, págs. 13703-13706 describe un procedimiento para cuantificar la proporción de anatasa y TiO_2 (B) en nanopartículas de TiO_2 .
- La norma internacional para evaluar el rendimiento de purificación del aire de las superficies funcionalizadas con TiO_2 es la ISO 22917-1:2007.
- 25 CHEN et al in CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS I DALIAN INSTITUTE OF CHEMIC AL PHYSICS, ELS EV I ER, AMSTERDAM, NL, volumen 31, no. 6, 1 de enero de 2010 (2010-01-01), páginas 605-614, divulga Síntesis, características y aplicaciones de la titanía mesoporosa con TiO_2 (B).
- Wei Li et al en Environmental science & technology, 15 de julio de 2009 (2009-07- 15), página 5423, divulga anatasa de TiO_2 altamente estable térmicamente y altamente cristalino para fotocatalisis.
- 30 YAN ZICHAO et al en JOURNAL OF POWER SOURCES, volumen 269, 7 de julio de 2014 (2014-07-07), páginas 37-45, divulga Síntesis en un solo recipiente de esferas de dióxido de titanio bicristalino con una estructura de núcleo-capa como materiales de ánodo para baterías de iones de litio y sodio.
- XU et al en JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, volumen 195, nº 2-3, 1 de noviembre de 2007 (2007-11-01), páginas 284-294, divulga Nuevas microesferas de titanio mesoporosas con estructura de núcleo-capa: Preparación, caracterización y excelente actividad fotocatalítica en la reducción del fenol.
- 35 YUMING CUI et al en JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, volumen 114, no. 6, 18 de febrero de 2010 (2010-02-18), páginas 2434-2439, divulga la fabricación de microesferas mesoporosas de TiO_2 con estructura de núcleo-capa sintonizable utilizando polietilenglicol de polímero lineal como plantillas.
- AHMET FAI K DEMI RORS et al en LANGMUIR, volumen 27, no. 5, 1 de octubre de 2011 (2011-10-01), páginas 1626-1634, divulgan Crecimiento de coloides de titanio con capacidad de ajuste del índice de refracción y luminiscencia sin fluoróforos.
- 40 BIN XUE et al en MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, volumen 46, no. 9, 13 de mayo de 2011 (2011 -05-13), páginas 1524-1529, divulga Síntesis sencilla de nanoestructuras de TiO_2 con núcleo-capa mesoporoso a partir de TiCl_4 .
- El documento WO 2014/118372 divulga una dispersión acuosa que comprende partículas de TiO_2 .
- 45 El documento WO 2014/118371 divulga una superficie de sustrato catalítico que comprende partículas.
- El documento US2010234209 divulga una nanopartícula que comprende: un núcleo de un tamaño que tiene un primer material conductor o semiconductor de la electricidad, una cubierta de un espesor que tiene un segundo material dieléctrico o semiconductor, en el que la composición de dicho segundo material es diferente de la composición de

dicho primer material, y en el que el espesor de la cubierta es menor o igual que el tamaño del núcleo.

Las partículas de TiO_2 se utilizan para muchos fines diferentes. Un campo de aplicación es la fotocatalisis.

En lo que respecta a las partículas de TiO_2 según el estado de la técnica, es deseable mejorar su actividad fotocatalítica, sobre todo en lo que respecta a la eliminación de NO_x .

- 5 Con respecto a otros campos de uso, se desea optimizar las partículas con respecto a la adherencia y la estabilidad de la dispersión, etc.

Sumario

Es un objeto de la presente invención obviar al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar una partícula fotocatalítica mejorada que comprende TiO_2 .

- 10 En un primer aspecto, se proporciona una partícula fotocatalítica según la reivindicación 1.

En un segundo aspecto se proporciona un procedimiento de fabricación de una partícula fotocatalítica, dicho procedimiento se define en la reivindicación 8. .

Otras realizaciones se definen en las reivindicaciones adjuntas.

- 15 Una ventaja es que las propiedades superficiales de las partículas fotocatalíticas se vuelven diferentes debido a la segunda capa. Esto es importante tanto para aplicaciones catalíticas como para otras aplicaciones en las que las propiedades superficiales de las partículas son diferentes.

Una ventaja es que es posible ajustar la cantidad o el grosor de la segunda capa exterior en relación con la primera capa y el núcleo. Así, las propiedades de la superficie pueden ajustarse con precisión.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La invención se describe ahora, a título de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra una micrografía electrónica. Las líneas negras gruesas representan la ubicación aproximada de los límites de las regiones cristalinas de anatasa ordenadas y superpuestas. La zona entre las líneas negras representa la capa exterior de titanio. Los planos reticulares indicados por las finas líneas negras en el dominio inferior izquierdo corresponden a los planos de Miller de índice: (015) y/o (121) con espaciamientos interplanares de 1,65-1,73 Å determinados a partir de la transformación de Fourier de las imágenes TEM en espacio real. Los planos Miller en los otros dominios corresponden a los planos (020) (1,87-1,96 Å) y (011) (3,45-3,64 Å) de la anatasa. La zona entre las líneas negras representa la región en la que los cristales de anatasa subyacentes están desordenados, a juzgar por la falta de planos de Miller visibles. En algunos cristallitos, este desorden podría reconocerse por los planos de Miller distorsionados en los bordes del cristal, véase la Fig. 2.

- 30 La Fig. 2 muestra una micrografía electrónica. Como en la figura 1, salvo que algunas líneas negras representan ahora planos de red atómica dentro de un cristal de anatasa individual. Hacia los bordes del cristal (más allá de la línea negra discontinua), estos planos se vuelven menos ordenados y cambian de dirección con respecto a los planos internos de la red, más ordenados y alejados de la superficie. Las dos líneas negras exteriores delimitan la región de piel de titanio que recubre el cristal de anatasa situado debajo. Algunos de los planos de la red parecen discontinuos en la parte inferior de la imagen, pero esto es probablemente un artefacto de otra titanio superpuesta a este cristal por encima o por debajo del plano focal. Los planos de celosía que se ven aquí son los: (011) (3,5-3,6 Å) y (112 o 004 o 013) (2,4-2,5 Å) planos de Miller de la anatasa.

- 40 La Fig. 3 muestra los resultados experimentales de los polvos fabricados según el procedimiento descrito en el ejemplo en comparación con el producto de un competidor. Las partículas fabricadas según los ejemplos dan un producto con un rendimiento demostrablemente superior en la degradación de NO_x en condiciones ISO-22197. Gráfico de deNO frente a deNO_x en condiciones ISO. Los círculos abiertos son polvos elaborados según el procedimiento reivindicado descrito en el ejemplo. El cuadrado abierto es un polvo fabricado según el procedimiento reivindicado con calentamiento a 250°C durante 18 horas al aire. Los círculos negros son Evonik P25, Millenium PC500 y Tayca .

- 45 La Fig. 4 muestra un patrón de difracción de rayos X (DRX) de la intensidad relativa de los productos fabricados utilizando diferentes tiempos de reacción en la etapa d).

- 50 La Fig. 5 muestra la fracción de anatasa del polvo frente al tamaño del cristal de Scherrer. Los círculos abiertos son polvos elaborados según el procedimiento reivindicado. El cuadrado abierto es un polvo fabricado según el procedimiento reivindicado con calentamiento a 250°C durante 18 horas al aire. Los círculos negros son Evonik P25, Millenium PC500 y Tayca. Los porcentajes se expresan en peso.

Descripción detallada

Antes de que la invención se divulgue y describa en detalle, debe entenderse que esta invención no se limita a compuestos, configuraciones, etapas de procedimiento, sustratos y materiales particulares divulgados en el presente documento, ya que dichos compuestos, configuraciones, etapas de procedimiento, sustratos y materiales pueden variar en cierta medida. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se utiliza únicamente con el fin de describir realizaciones particulares y no pretende ser limitativa, ya que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Debe tenerse en cuenta que, tal como se utilizan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un", "una" "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

Si no se define nada más, todos los términos y la terminología científica utilizados en el presente documento tienen el significado comúnmente entendido por los expertos en la materia a la que pertenece la presente invención.

Se utiliza un modificador del hábito cristalino para detener el crecimiento de las nanopartículas y estabilizarlas frente a la agregación. A veces también se denomina agente taponador.

Una dispersión, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un sistema en el que las partículas están dispersas en una fase continua de composición diferente. El término dispersión incluye, entre otros, suspensiones, coloides y soles.

Sin querer estar vinculados a ninguna teoría científica en particular, los inventores creen que la acción catalítica de las partículas fotocatalíticas sobre la superficie del sustrato puede describirse como un proceso de tres etapas, en particular para las partículas que comprenden al menos un núcleo y una capa circundante desordenada permeable al gas que contiene titanía. En la primera etapa, el contaminante o compuesto a reaccionar, por ejemplo NO o NO₂, se adsorbe a la capa circundante. En la segunda etapa, se genera un par electrón-hueco dentro del núcleo cristalino y se difunde a la superficie, donde reacciona con el agua/oxígeno para formar radicales libres. En la tercera etapa, la difusión pone en contacto el radical y el contaminante para que se produzca la reacción deseada. Por tanto, una buena partícula fotocatalítica debe tener una superficie o capa circundante en la que se adsorba eficazmente el compuesto que va a reaccionar, aunque dicha capa no debe ser demasiado gruesa.

Los pares electrón/hueco (creados por la luz) se forman en el núcleo o núcleos y pueden recombinarse a menos que, por ejemplo, reaccionen con agua u oxígeno. Las distancias largas o los obstáculos, como los límites de grano, los límites entre núcleos y capas no cristalinas, aumentan las posibilidades de recombinación. Los radicales libres reaccionarán primero con los contaminantes deseados o con cualquier otra molécula orgánica que encuentren. Añadir una capa que adsorba eficaz y preferentemente los contaminantes deseados cerca de donde se forman los radicales supone una clara ventaja.

En un caso, los grupos OH de la capa no cristalina pueden ser en realidad la base de los radicales OH que se forman en el límite entre el núcleo y la capa. En esta imagen, la probabilidad de recombinación electrón-hueco es menor.

En el caso de capas micro o mesoporosas, la difusión de especies se ve afectada por la cinética de absorción y otros parámetros de movilidad. Para que sea apta para la fotocatalisis, los radicales y/o contaminantes correspondientes deben penetrar en la capa.

Para el propósito específico de la remediación de NO_x, una partícula fotocatalítica con alta tasa de formación de radicales pero pobre adsorción de NO₂ puede alcanzar mayores tasas de conversión de NO a NO₂ que la tasa de conversión de NO₂ a NO₃, lo que conduce a una acumulación de NO₂ a pesar de una reducción neta de NO_x. Por lo tanto, para la purificación del aire ambiente, es preferible disponer de una partícula fotocatalizadora con una conversión de NO₂ en NO₃ comparativamente elevada, por ejemplo, conseguida mediante una adsorción preferencial elevada de NO₂.

Refiriéndonos a la Fig. 3 que muestra una degradación mejorada de NO_x y sin querer estar ligados a ninguna teoría en particular, los inventores creen que esto se debe a que la superficie tiene una adsorción preferencial comparativamente mayor de NO₂. Esto a su vez puede atribuirse a que la segunda capa externa es una capa externa, que comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en dióxido de titanio estratificado y dióxido de titanio en forma TiO₂ (B), y que comprende planos cristalinos transversales a la superficie externa de dicha partícula.

Para partículas cristalinas idealizadas de TiO₂ el electrón/hueco (creado por la luz) se forma en el núcleo y tiene que encontrar agua/aire en la superficie antes de recombinarse. Las distancias largas o los obstáculos (límites de grano, límites entre núcleos, capas no cristalinas, etc.) disminuyen las posibilidades de éxito. El agua/aire que reacciona a los radicales libres (en la superficie) reaccionará primero con los contaminantes o con cualquier otra cosa que encuentre. La ventaja de tener una capa que adsorba el contaminante es evidente, sin embargo la capa no debe ser demasiado gruesa.

En un caso, los grupos OH de la capa no cristalina pueden ser en realidad la base de los radicales OH, formarse dentro de la capa y, por tanto, tener que ser transportados al exterior. En esta imagen, los grupos OH cumplen una doble función, ya que ayudan a adsorber otras especies y actuar también como agua absorbida. Una capa gruesa

sigue siendo una desventaja, pero puede que la carga no tenga que llegar hasta la superficie exterior.

La característica con varias capas circundantes es adecuada para modificar las propiedades de la superficie de la partícula. En cuanto a los fines fotocatalíticos, aumenta la capacidad de captura de contaminantes como el NO y el NO₂. Al mismo tiempo, la capa exterior no debe ser demasiado gruesa, ya que podría ralentizar la reacción. Ha resultado que la presente estructura proporciona una superficie exterior mejorada que mejora las propiedades fotocatalíticas de las partículas. La densidad de los grupos OH aumenta, lo que supone una ventaja no sólo para la fotocatálisis, sino también para la estabilidad general de adhesión y dispersión de las partículas.

Es importante señalar que las partículas no son termodinámicamente estables. En cambio, son termodinámicamente metaestables. Así pues, las partículas tienen una configuración de larga duración distinta del estado de mínima energía del sistema. Durante un estado metaestable de vida finita, todos los parámetros que describen el estado alcanzan y mantienen valores estacionarios. Típicamente, las presentes partículas son estables (es decir, metaestables) durante años a temperatura ambiente normal (unos 25°C). La estabilidad durante varios años es suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Cuando se almacena a temperaturas superiores a varios cientos de grados, como por ejemplo por encima de 200-300°C durante periodos prolongados, la estructura cambiará.

En un primer aspecto se proporciona una partícula fotocatalítica que comprende al menos un núcleo, dicho núcleo comprende TiO₂ y dicho al menos un núcleo tiene una estructura cristalina con planos cristalinos, dicho al menos un núcleo comprende anatasa, dicho al menos un núcleo está en estrecho contacto con una primera capa, dicha primera capa rodea al menos parcialmente dicho al menos un núcleo, dicha primera capa comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiO₂, TiO_(2-x) y TiO₂ *H₂O, dicha primera capa está parcialmente ordenada, dicha primera capa comprende partes en las que las moléculas están alineadas con una extensión imaginaria de los planos cristalinos de dicho al menos un núcleo, en la que dicha primera capa está en estrecho contacto con una segunda capa, dicha segunda capa es una capa exterior, dicha segunda capa rodea al menos parcialmente a dicha primera capa incluyendo dicho al menos un núcleo, dicha segunda capa que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio estratificado y dióxido de titanio en forma de TiO₂(B, dicha segunda capa está parcialmente ordenada, y dicha segunda capa que comprende láminas alineadas con planos cristalinos transversales a la superficie exterior de dicha partícula.

La orientación relativa de la fase de bronce o de titanía estratificada (es decir, la segunda capa) no forma una relación epitaxial con las fases de anatasa subyacentes o temporalmente anteriores, o sólo lo hace en raras ocasiones. En este sentido, la segunda capa está estructurada predominantemente de modo que la normal a las capas de dicho bronce o titanato sea casi paralela, por término medio para una partícula secundaria recubierta dada, a la normal de superficie de la partícula definida por un vector que parte del centro de gravedad de la partícula y sale de la partícula por la superficie de la misma. Casi paralelo se interpreta de modo que una desviación de ±10° puede seguir siendo paralela.

El núcleo comprende cristales de TiO₂ y los cristales están por tanto altamente ordenados. El núcleo puede comprender uno o varios cristales de TiO₂. En la primera capa hay cierto grado de orden, pero no tan ordenado como en un cristal. En la primera capa, las moléculas están ordenadas de la misma forma y con el mismo patrón que en el cristal, al menos en algunas zonas y, en particular, cerca de la superficie del cristal. En el cristal ordenado pueden definirse diferentes planos cristalinos. Las moléculas de al menos algunas partes de la primera capa están alineadas a lo largo de al menos algunos de los planos cristalinos como en el cristal. Así, se puede imaginar que un plano cristalino se extiende fuera del cristal y forma un plano imaginario, a lo largo del cual se alinean las moléculas en algunas partes de la primera capa. El orden en la primera capa sólo se aplica a algunas partes de la capa y, en particular, a las zonas cercanas a la superficie del cristal. Los planos de cristal se refieren a cualquier plano de cristal en el núcleo. Esto define que la primera capa tiene un cierto grado de orden, pero no está tan ordenada como en un cristal.

En una realización, la primera capa rodea completamente el núcleo.

En una realización, la segunda capa rodea completamente la primera capa y el núcleo.

La segunda capa está ordenada hasta cierto punto y comprende estructuras formadas por láminas planas. Es posible definir planos cristalinos alineados con las láminas de la segunda capa. En las partículas hay planos de cristal alineados con láminas de la segunda capa (es decir, las láminas o capas de las estructuras) y los planos de cristal son transversales respecto a la superficie de la partícula. La segunda capa comprende TiO₂ en fase B que presenta estructuras planas. La segunda capa no está formada en su totalidad por este tipo de estructura plana, es decir, láminas, pero pueden verse, por ejemplo, en micrografías.

En una realización, el espesor de dicha primera capa es de 0,2 a 20 nm. En otra realización, el espesor de dicha primera capa es de 0,4 a 5 nm.

En una realización, el espesor de dicha segunda capa es de 0,2 a 40 nm. En otra realización, el espesor de dicha segunda capa es de 0,3 a 10 nm.

En una realización, la partícula fotocatalítica comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido

cítrico, un citrato y un producto de reacción de una reacción química que implica ácido cítrico.

En una realización del primer aspecto, la partícula fotocatalítica ha sido sometida a un postratamiento a una temperatura de 200-300°C durante 10-20 horas. El postratamiento se lleva a cabo tras el secado de las partículas fabricadas.

5 En una realización, la partícula fotocatalítica comprende al menos un cristalito con un tamaño de cristalito de Scherrer en el intervalo de 5,0-7,5 nm antes de cualquier postratamiento opcional. El tamaño del cristal de Scherrer se define mediante la ecuación de Scherrer, donde los datos de entrada de la DRX son la longitud de onda de la radiación (Cu Ka), FWHM del pico (011) de la anatasa, el ensanchamiento instrumental, la posición 2theta de los máximos del pico y $B=0,9$ para el factor de forma.

10 En una realización, la partícula fotocatalítica tiene una selectividad NO_x/NO superior al 60% en condiciones ISO 22197-1:2007.

En una realización, la partícula fotocatalítica tiene una fracción de anatasa medida por DRX en el intervalo 25-80% antes de cualquier postratamiento opcional. El postratamiento a temperatura elevada puede alterar esta fracción de anatasa y, por tanto, la fracción de anatasa debe medirse antes de cualquier postratamiento opcional a temperatura elevada.

15

Las partículas pueden estar presentes en varios medios, donde los ejemplos incluyen dispersas en un líquido y secas como un polvo.

Las partículas de TiO_2 comprenden al menos un núcleo con una estructura cristalina de anatasa, una primera capa rodea al menos parcialmente el núcleo, y la primera capa comprende al menos una de TiO_2 , $\text{TiO}_{(2-x)}$, y TiO_2 Th O, dicha primera capa está parcialmente ordenada, dicha primera capa comprende partes en las que las moléculas están alineadas con una extensión imaginaria de los planos cristalinos del núcleo, la primera capa está en estrecho contacto con una segunda capa exterior, que encierra al menos parcialmente la primera capa y el núcleo. La segunda capa comprende una de dióxido de titanio estratificado y dióxido de titanio ambos en TiO_2 (B)-forma, dicha segunda capa está parcialmente ordenada, y dicha segunda capa comprende láminas alineadas con planos cristalinos transversales a la superficie exterior de dicha partícula.

20

En un segundo aspecto se proporciona un procedimiento de fabricación de una partícula fotocatalítica, dicho procedimiento comprende las etapas de:

a) proporcionar al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ y soluble en al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , TiCl_4 e HCl , y disolverlo en una solución que comprenda al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , TiCl_4 e HCl , en la que el pH de la solución sea inferior a 1,

30

b) añadir opcionalmente al menos un modificador del hábito cristalino,

c) calentar a una temperatura en el intervalo 68-85°C, en el que el calentamiento se realiza con al menos 0,3°C/min,

35 d) mantener la temperatura en el intervalo de 68-85°C durante 1-180 minutos, durante la agitación,

e) enfriar para obtener una dispersión que comprende partículas con al menos un núcleo, dicho al menos un núcleo comprende anatasa, y dicho al menos un núcleo tiene una estructura cristalina con planos cristalinos, dicho al menos un núcleo está en estrecho contacto con una primera capa, dicha primera capa rodea al menos parcialmente dicho al menos un núcleo, dicha primera capa comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , $\text{TiO}_{(2-x)}$, y $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dicha primera capa está parcialmente ordenada, dicha primera capa comprende partes donde las moléculas están alineadas con una extensión imaginaria de los planos cristalinos de dicho al menos un núcleo,

40

f) tratar la dispersión para aumentar o disminuir el contenido de iones, y ajustar el pH a un valor comprendido entre 0,5 y 2,5, a fin de añadir a las partículas una segunda capa que comprenda al menos una seleccionada del grupo que consiste en dióxido de titanio estratificado, y dióxido de titanio en forma de TiO_2 (B), dicha segunda capa está parcialmente ordenada, y dicha segunda capa comprende láminas alineadas con planos cristalinos transversales a la superficie exterior de dicha partícula.

45

La cantidad de material amorfo en solución es una función del tiempo de cocción. Es decir, más amorfo en solución con menos tiempo de cocción, es decir, etapa d). Esto puede observarse en experimentos en los que la etapa d) se detiene en varias etapas, se lava y luego se seca. Se observa un claro aumento de la fase no anatasa de TiO_2 o que contiene Ti con el tiempo en la etapa d).

50

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la intensidad relativa de los productos fabricados utilizando diferentes tiempos de reacción en la etapa d). La curva inferior representa 10 minutos de reacción; la curva central, 75 minutos; y la curva superior, 120 minutos. Los patrones de DRX se normalizan mediante un patrón interno

mezclado en una proporción de 1:1. Esta normalización permite evaluar directamente la fracción cristalina relativa de cada muestra. En este caso, el área bajo la curva entre 23,5°-27° se toma como la cristalinidad relativa. Está muy claro que el grado de no anatasa de TiO_2 aumenta al disminuir el tiempo de reacción. FWHMs: 120 min. 1,14°; 75 min. 1,15°; 10 min. 1,25°.

- 5 Este material amorfo aparentemente se convierte en una fase de titania estratificada o $\text{TiO}_2(\text{B})$ desordenada de Bronce después del lavado/reducción de la fuerza iónica (y secado) en los pasos posteriores e)-f). Esto también puede observarse en el aumento de la cristalinidad de los materiales que reaccionan en solución durante más o menos tiempo. También se observa en la disminución de la superficie BET, coherente con un mayor tamaño de los cristalitas primarios.
- 10 De importancia con respecto a la formación de la segunda capa es el hecho de que el material amorfo se deposita entonces sobre los cristalitas formados durante una reducción posterior a la reacción en el pH/contenido de sal/fuerza iónica para la cual se utiliza la nanofiltración (NF) en una realización. Sin atenerse a la teoría, los inventores creen que la reducción del pH/contenido salino/fuerza iónica durante la NF provoca la precipitación de la fase amorfa separada sobre agregados secundarios de aproximadamente 20 nm de anatasa, de tal manera que el material amorfo puede rellenar hasta cierto punto los huecos entre los cristalitas primarios de 5 nm que comprenden dicha partícula secundaria de 20 nm, y también formar una capa parcial o completa alrededor de dichos agregados secundarios.
- 15

La prueba de que la fase amorfa existe en la solución al final de la etapa de cristalización se apoya en el hecho de que la maduración de Ostwald no se ha producido a los 75 minutos y en el hecho de que después de 120 minutos las partículas son más grandes y más cristalinas, por lo que debe haber material amorfo en la solución.

- 20 En una realización la temperatura se mantiene durante 1-60 minutos durante la etapa d). En una realización alternativa, la temperatura se mantiene durante 1-45 minutos durante la etapa d). En una realización alternativa, la temperatura se mantiene entre 1 y 30 minutos durante la etapa d). En otra realización, la temperatura se mantiene entre 1 y 20 minutos durante la etapa d). En una realización aún más la temperatura se mantiene durante 1-15 minutos durante la etapa d). En otra realización, la temperatura se mantiene entre 1 y 10 minutos durante la etapa d).
- 25 En una realización, el al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ en la etapa a) se proporciona aumentando el pH de al menos una solución que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , y TiCl_4 .

En una realización, el al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ en la etapa a) se proporciona aumentando el pH de al menos una solución que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOSO_4 , y Ti_2SO_4 .

- 30 En una realización, el dióxido de titanio de la etapa a) se proporciona como un precipitado que se recupera y se lava.
- En una realización, la disolución en la etapa a) se lleva a cabo en una solución que comprende de 10 a 40 % en peso del al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 y TiCl_4 , calculado en peso sobre la mezcla final.

- 35 En una realización, la disolución en la etapa a) se realiza en una solución que comprende de 10 a 30 % en peso de HCl , calculado en peso sobre la mezcla final.

En una realización, el modificador del hábito cristalino en la etapa opcional b) es ácido cítrico.

- Se prefiere utilizar una cierta velocidad de calentamiento. Si la velocidad de calentamiento es menor, la estructura será diferente. En una realización, el calentamiento en la etapa c) se realiza con al menos 0,4 °C/min. En una realización, el calentamiento en la etapa c) se realiza a una velocidad en el intervalo de 0,5-2°C/min. En una realización alternativa, el calentamiento en la etapa c) se realiza con al menos 1 °C/min.
- 40

Se prefiere un enfriamiento rápido. En una realización, el enfriamiento en la etapa e) se realiza con al menos 1,5 °C/min.

En una realización el enfriamiento en la etapa e) se realiza a una temperatura inferior a 50°C.

- 45 En una realización, la etapa f) comprende la nanofiltración. Durante la etapa de nanofiltración se aumenta el pH y se reduce la cantidad de iones. En la etapa f) se debe aumentar o disminuir la cantidad de iones. La nanofiltración es una forma de disminuir el contenido de iones. Una forma de aumentar los iones es añadir iones, por ejemplo, añadiendo una sal. En una realización, la cantidad de iones disminuye en la etapa f). Por aumento de iones se entiende la sal añadida a la solución final, de forma que durante la nanofiltración a un pH deseado se obtiene una solución de mayor fuerza iónica en comparación con el producto obtenido tras dicha NF sin sal adicional. De este modo, y sin sujetarse a la teoría, los inventores creen que esto cambiará la calidad y la estructura de la capa amorfa precipitada durante el cambio del contenido de los iones en la etapa f).
- 50

Como alternativa a la disminución o aumento de la concentración de iones en la etapa f) es posible aumentar el pH y/o añadir más precursor de titania, es decir, añadir al menos uno seleccionado entre TiOCl_2 y TiCl_4 .

En una realización, al menos una de las etapas seleccionadas del grupo que consiste en filtrar, lavar, secar y tratar térmicamente, se realiza después de la etapa f).

5 En una realización, se realiza más de una etapa de lavado y secado después de la etapa f). En una realización, al menos una de las etapas seleccionadas del grupo que consiste en filtrar, lavar y secar, se realiza después de la etapa f). En una realización, se lleva a cabo más de una etapa de lavado y secado después de la etapa f).

En una realización, se hace un polvo de las partículas resultantes de la etapa f). En una realización se hace un polvo de las partículas resultantes de la etapa f).

10 En una realización, se realiza una etapa de postratamiento a temperatura elevada en aire. En una realización, al menos una etapa de postratamiento se lleva a cabo después de la etapa f) a una temperatura de al menos 200°C. En una realización alternativa la temperatura está en el intervalo 200-300°C. En una realización, la etapa de postratamiento se lleva a cabo después de la etapa f) durante al menos 10 horas. En una realización, la etapa de secado se lleva a cabo durante 10-20 horas. La etapa de postratamiento a temperatura elevada permitirá, al menos en cierta medida eliminar los residuos orgánicos. Los inventores creen que también tiene un efecto sobre la fase estratificada.

15 En una realización, al menos las etapas a)-e) se realizan en un reactor de tanque agitado.

Cuando se neutraliza el compuesto se forma un precipitado que puede aislarse y lavarse.

En una realización, el dióxido de titanio en la etapa a) se proporciona como un precipitado que se recupera y se lava.

Un modificador del hábito cristalino mejora el rendimiento y mejorará las propiedades de las partículas fotocatalíticas. En una realización, el modificador del hábito cristalino en la etapa opcional b) es ácido cítrico.

20 El tiempo durante el cual la dispersión se mantiene a alta temperatura durante la etapa d) afecta a las proporciones relativas del núcleo cristalino, la primera capa y la segunda capa de las partículas. Así, es posible afinar las proporciones de estas partes variando el tiempo.

Después de la etapa f) se obtiene una dispersión estable y casi transparente. La dispersión es estable (o más bien metaestable) a temperatura ambiente durante periodos prolongados.

25 Otras características y usos de la invención y sus ventajas asociadas serán evidentes para un experto en la materia al leer la descripción y los ejemplos.

Debe entenderse que esta invención no está limitada a las realizaciones particulares mostradas aquí. Las realizaciones se proporcionan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el ámbito de la invención, ya que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

30 **Ejemplos**

98 kg de oxiclورو de titanio comercial y 49 kg de agua se neutralizaron con 417 kg de solución de NaOH, formando un precipitado blanco. Se añadieron al producto 7 kg de ácido cítrico y otros 229 kg de oxiclورو de titanio, con lo que el pH se situó por debajo de 0 y se volvió a disolver el precipitado. Se añadieron 7 kg de acetilacetona y la mezcla se calentó de forma controlada a unos 70°C a aproximadamente 1°C/minuto hasta que empezó a formarse de nuevo un precipitado visible, momento en el que se detuvo el calentamiento y se mantuvo la temperatura constante durante 75 minutos antes de enfriarse.

35 Se eliminó ácido de la mezcla resultante para llevar el pH a 1, lo que redispersó el precipitado y produjo un producto final visualmente transparente. Las muestras de este producto final se neutralizaron, lavaron y secaron para obtener polvo. A partir de la dispersión ácida se elaboró material en polvo mediante neutralización para obtener un precipitado que luego se filtró y secó.

40 Partes del polvo lavado y secado obtenido se calentaron a 250°C durante 18 horas en aire en una etapa de postratamiento.

45 El polvo resultante fue analizado por TEM, Raman, DRX y por ISO 22197. El índice de eliminación de NOx medido según la norma ISO pertinente era muy elevado. La DRX y el Raman muestran una fracción de titanato amorfo o estratificado además de anatasa.

La fracción de anatasa de la figura 5 se determinó por difracción de rayos X según el procedimiento de Jensen et al. Journal of Nanoparticle Research 6: 519-526, 2004.

50 El tamaño de cristal de Scherrer se define aquí mediante la conocida ecuación de Scherrer, en la que los datos de entrada de DRX utilizados son la longitud de onda de la radiación (aquí Cu Kalpha), el FWHM del pico (011) de la anatasa, el ensanchamiento instrumental, la posición 2theta de los máximos del pico y B=0,9 para el factor de forma.

Definimos la selectividad para una muestra dada como la relación entre deNO_x y deNO obtenida midiendo una muestra bajo la configuración y condiciones estándar ISO 22197-1:2007 (geometría, composición y caudal de entrada de gas, humedad y fuente de luz).

- 5 La Fig. 3 muestra la eliminación de NO_x de la muestra. Círculos abiertos realizados según el ejemplo, y cuadrado abierto con el calentamiento adicional posterior al tratamiento. Sin estar sujetos a la teoría, creemos que la mayor selectividad evidente a partir de la pendiente del gráfico de NO frente a NO_x para las muestras obtenidas según el procedimiento reivindicado frente a otras se debe a una fina capa superficial completa o incompleta de fase anatasa/Titania estratificada/bronce mal ordenada que es relativamente adsorbente al NO_2 en comparación con la anatasa cristalina, pero en asociación suficientemente estrecha con la anatasa cristalina subyacente como para no ser un contribuyente significativo a la recombinación electrón-hueco ni una barrera significativa para el transporte radical. También creemos que el agua adsorbida en esta fina capa contribuye a la fuente de radicales formados a partir de H u O o de ambos en las proximidades de las especies de NO o NO_x adsorbidas para ser convertidas fotocatalíticamente en nitratos.
- 10

Las micrografías electrónicas de las partículas resultantes se representan en las Figs. 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Una partícula fotocatalítica que comprende más de un núcleo, comprendiendo dichos núcleos TiO_2 y dichos núcleos tienen una estructura cristalina con planos cristalinos, dichos núcleos comprenden anatasa, estando dichos núcleos en estrecho contacto con una primera capa, rodeando dicha primera capa al menos parcialmente dichos núcleos, comprendiendo dicha primera capa al menos una seleccionada del grupo que consiste en TiO_2 , $\text{TiO}_{(2-x)}$, y $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, estando dicha primera capa parcialmente ordenada, comprendiendo dicha primera capa partes en las que las moléculas están alineadas con una extensión imaginaria de los planos cristalinos de dichos núcleos, **caracterizada porque** dicha primera capa está en estrecho contacto con una segunda capa, dicha segunda capa es una capa exterior, rodeando dicha segunda capa al menos en parte dicha primera capa incluyendo dichos núcleos, comprendiendo dicha segunda capa dióxido de titanio en forma de TiO_2 (B), dicha segunda capa está parcialmente ordenada, y comprendiendo dicha segunda capa láminas alineadas con planos cristalinos transversales a la superficie exterior de dicha partícula, siendo dicha segunda capa diferente de dicha primera capa.
2. La partícula fotocatalítica según la reivindicación 1, en la que el espesor de dicha primera capa es de 0,2 a 20 nm medido por TEM.
3. La partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 -2, en la que el espesor de dicha segunda capa es de 0,2 a 40 nm medido por TEM.
4. La partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 -3, en la que la partícula fotocatalítica comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, y un citrato.
5. La partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 -4, en la que la partícula fotocatalítica comprende al menos un cristalito con un tamaño de cristalito de Scherrer en el intervalo 5,0-7,5 nm antes de cualquier postratamiento opcional.
6. La partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 -4, en la que la partícula fotocatalítica tiene una selectividad NO_x/NO superior al 60% en condiciones ISO 22197- 1:2007.
7. La partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 -4, en la que la partícula fotocatalítica tiene una fracción de anatasa medida por DRX en el intervalo 25-80% antes de cualquier postratamiento opcional.
8. Un procedimiento de fabricación de una partícula fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - a) proporcionar al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ y soluble en una solución acuosa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCu , TiCl , y HCl con un pH inferior a 1, y disolverlo en una solución acuosa que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , TiCl , y HCl , en el que el pH de la solución es inferior a 1,
 - b) añadir opcionalmente al menos un modificador del hábito cristalino,
 - c) calentar a una temperatura en el intervalo 68-85°C, en el que el calentamiento se realiza con al menos 0,3°C/min,
 - d) mantener la temperatura en el intervalo de 68-85°C durante 1-180 minutos, durante la agitación,
 - e) enfriar para obtener una dispersión que comprende partículas con más de un núcleo, comprendiendo dichos núcleos anatasa, y dichos núcleos tienen una estructura cristalina con planos cristalinos, estando dichos núcleos en estrecho contacto con una primera capa, rodeando dicha primera capa al menos parcialmente dichos núcleos, comprendiendo dicha primera capa al menos una seleccionada del grupo que consiste en TiO_2 , $\text{TiO}_{(2-x)}$, y $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dicha primera capa está parcialmente ordenada, comprendiendo dicha primera capa partes en las que las moléculas están alineadas con una extensión imaginaria de los planos cristalinos de dichos núcleos,
 - f) tratar la dispersión para aumentar o disminuir el contenido de iones, y ajustar el pH a un valor comprendido entre 0,5 y 2,5, a fin de añadir a las partículas una segunda capa que comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en dióxido de titanio estratificado, y dióxido de titanio en forma de TiO_2 (B), dicha segunda capa está parcialmente ordenada, y comprendiendo dicha segunda capa láminas alineadas con planos cristalinos transversales a la superficie exterior de dicha partícula, siendo dicha segunda capa diferente de dicha primera capa.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ en la etapa a) se proporciona aumentando el pH de al menos una solución que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , y TiCl .
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el al menos un ácido titánico con la fórmula general $[\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ en la etapa a) se proporciona aumentando el pH de al menos una solución que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOSO_4 , y Ti_2Sck .
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que el ácido titánico de la etapa a) se

proporciona como un precipitado, que se recupera y se lava.

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que la disolución en la etapa a) se realiza en una solución que comprende de 10 a 40 % en peso del al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiOCl_2 , y TiCl_3 calculado en peso sobre la mezcla final.
- 5 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que la disolución en la etapa a) se realiza en una solución que comprende de 10 a 30 % en peso de HCl , calculado en peso sobre la mezcla final.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en el que el modificador del hábito cristalino en la etapa opcional b) es ácido cítrico.
- 10 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8-14, en el que el contenido de iones disminuye en la etapa f).

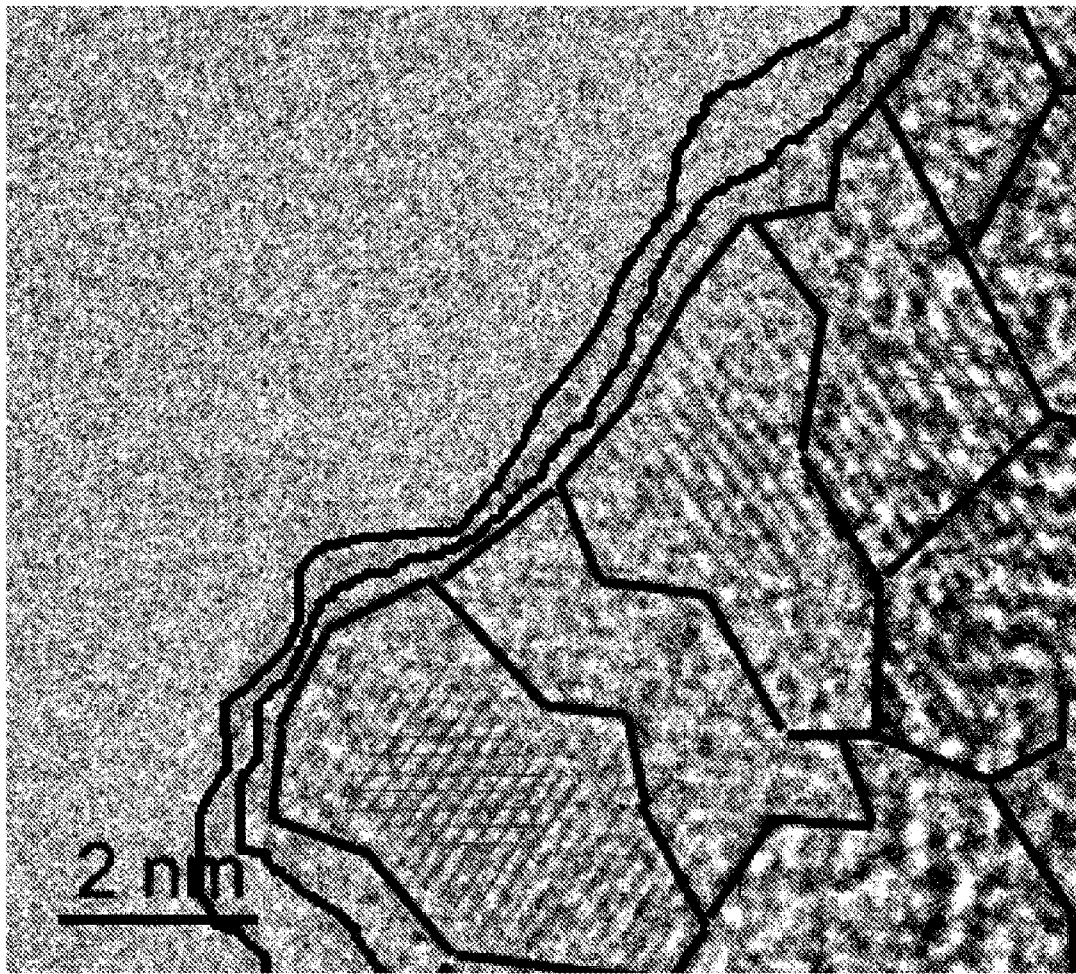


Fig. 1

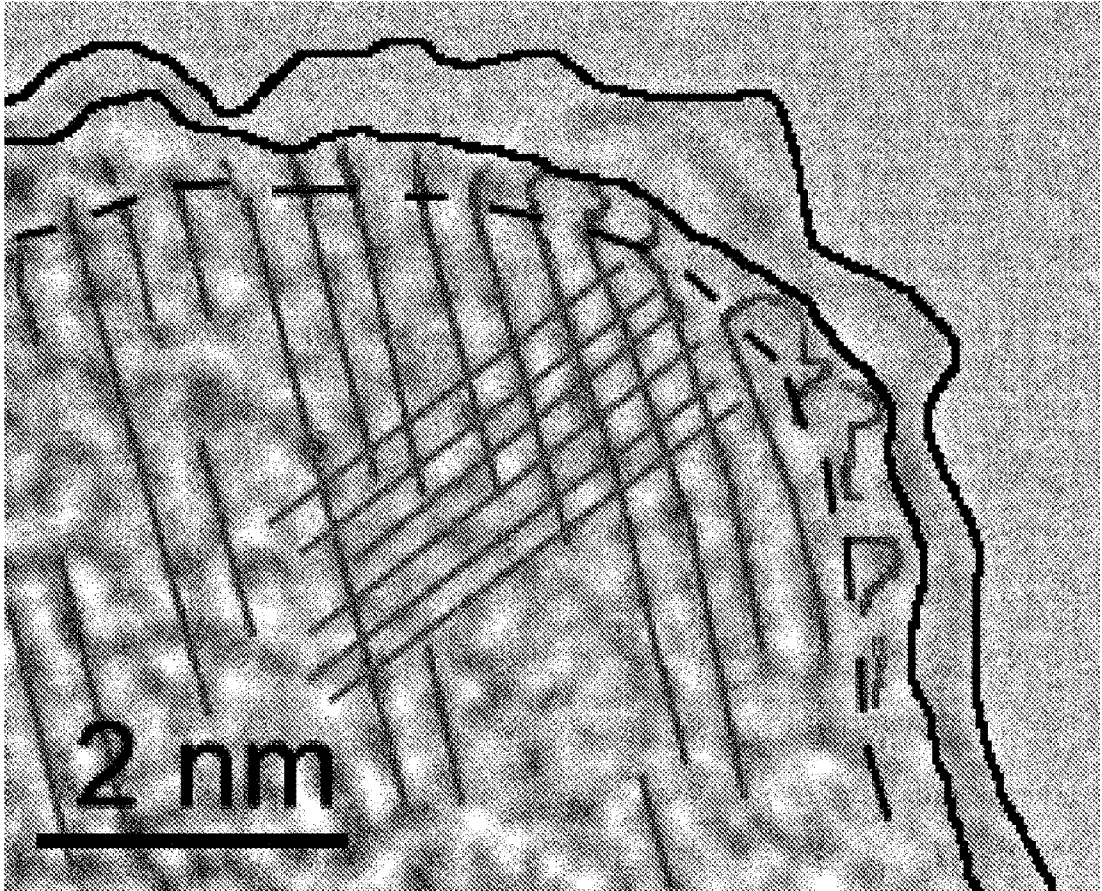


Fig. 2

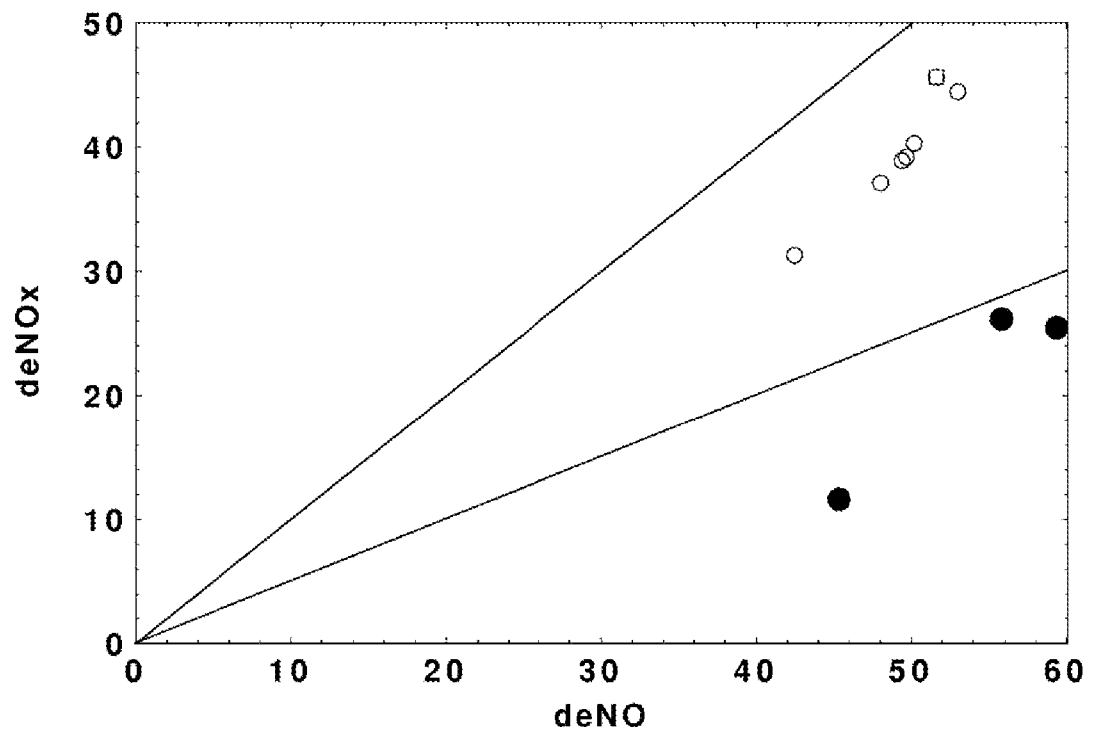


Fig. 3

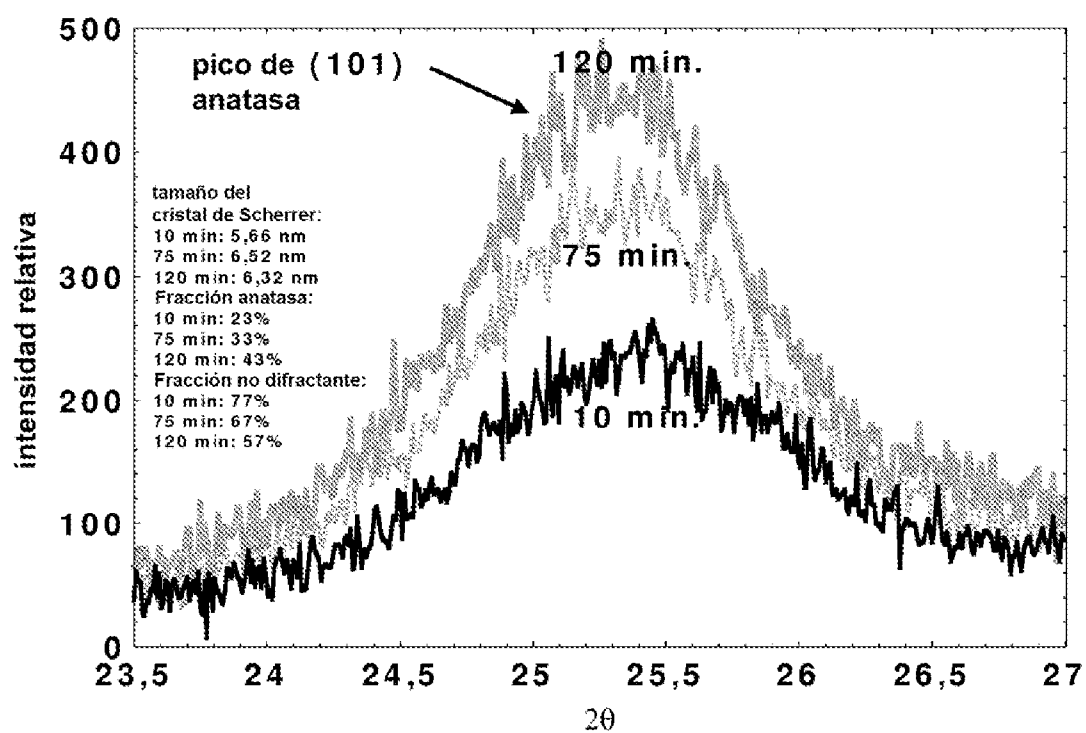


Fig. 4

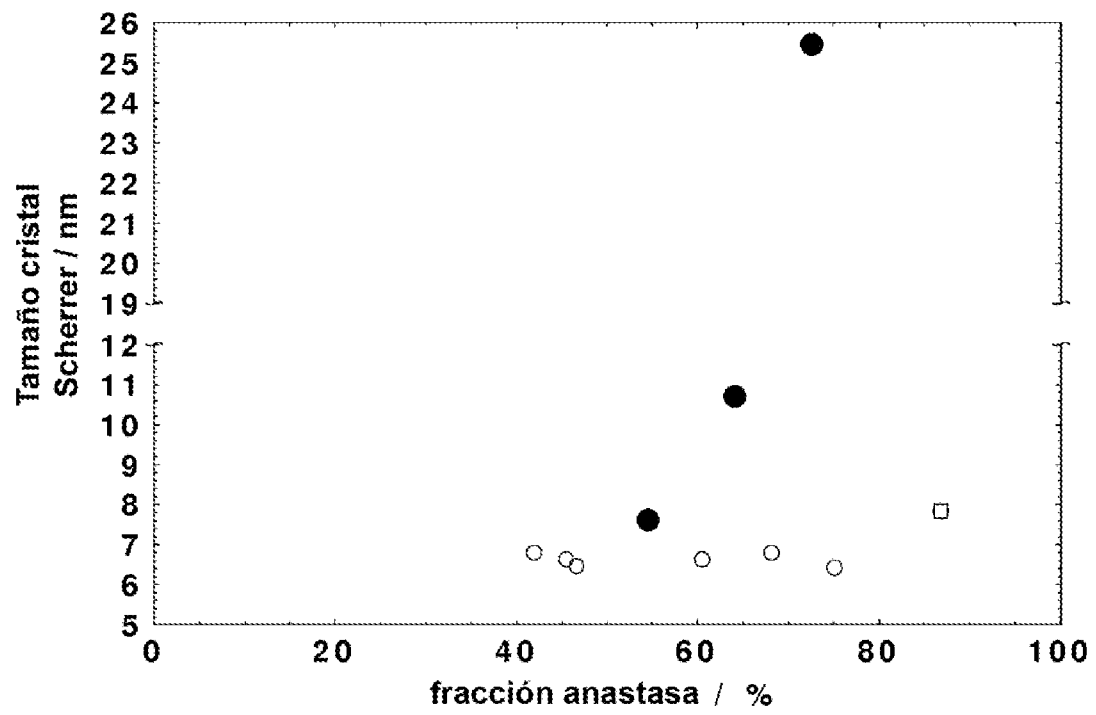


Fig. 5