

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 917 213**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2019** **E 19194479 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022** **EP 3617148**

54 Título: **Método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica**

30 Prioridad:

30.08.2018 CN 201811002667

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2022

73 Titular/es:

PETROCHINA COMPANY LIMITED (100.0%)
9 Dongzhimen North Street, Dongcheng District
Beijing 100007, CN

72 Inventor/es:

JIN, XU;
LI, JIANMING;
LIU, HE;
JIAO, HANG;
WANG, XIAOQI;
SUN, LIANG y
LIU, XIAODAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 917 213 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

Método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con el campo de la preparación de materiales energéticos y ambientalmente amigables, y en particular, con el método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica y el uso y producto del mismo.

10

Antecedentes de la invención

El titanato de litio, el ácido titánico y el óxido de titanio se han usado ampliamente en los campos técnicos de las baterías de iones de litio, baterías de iones de potasio, baterías de iones de sodio, catálisis, fotocatalisis, células solares, fotólisis de agua, detección, biología y similares, y es un punto activo para la investigación en el campo de los materiales.

Varias propiedades de aplicación de los materiales de titanato de litio, ácido titánico y óxido de titanio están estrechamente relacionadas con su morfología y estructuras. En comparación con las nanopartículas monocristalinas, los nanomateriales lineales unidimensionales pueden reducir el límite de grano entre partículas y facilitar el transporte de portadores en la dirección del eje largo. Tienen las siguientes características: (1) a tal escala nanométrica, el área superficial específica y los sitios activos del material aumentan drásticamente, lo que puede acelerar en gran medida la reacción en la superficie del mismo y la interacción con los medios; (2) en el campo de la fotocatalisis, se facilita la migración libre de pares de huecos de electrones fotogenerados en la dirección del eje largo, se reduce la probabilidad de recombinación de electrones y huecos y se mejora la eficiencia fotocatalítica; (3) en el campo de los materiales de electrodos de batería, el eje largo facilita la migración efectiva de electrones, el eje corto facilita el rápido proceso de intercalación y desintercalación de iones de litio, sodio o potasio, mientras que la nanoestructura unidimensional tiene un mejor rendimiento de carga y descarga en comparación con las nanopartículas; (4) en el campo de las células solares, la estructura unidimensional puede reducir en gran medida el límite de grano entre partículas, facilitar el transporte de electrones en el fotoánodo y mejorar en gran medida la eficiencia de la acumulación y conversión de electrones y similares en el batería.

Las estructuras unidimensionales incluyen principalmente nanocables, nanovarillas, nanotubos y nanocintas. Entre ellos, los nanotubos tienen superficies internas y externas, lo que proporciona un área superficial específica alta y es bastante ventajoso en la investigación y aplicación de estructuras de materiales unidimensionales y, por lo tanto, ha recibido mucha atención.

Dado que una estructura jerárquica tiene un alto grado de orden y puede lograr una variedad de funciones, el diseño y desarrollo de la misma ha atraído la atención. La estructura jerárquica puede aumentar el área superficial específica del material, aumentar el orden del contacto entre nanopartículas y mejorar la migración efectiva de electrones. Sin embargo, las estructuras jerárquicas de titanato de litio, ácido titánico y óxido de titanio que se han informado hasta ahora están todas en formas granulares, y es imposible realizar un material con estructura jerárquica que tenga una estructura unidimensional y mejorar aún más el efectivo aislamiento y transporte de electrones con un material de estructura jerárquica.

Por lo tanto, al preparar un nanomaterial unidimensional con una estructura jerárquica, especialmente una estructura jerárquica similar a un nanotubo unidimensional, el área superficial específica del material puede aumentar significativamente, el límite de grano entre partículas puede reducirse considerablemente, de esta manera resuelve el problema de la alta tendencia de la recombinación de electrones y huecos y mejora el transporte efectivo de electrones en la dirección del eje largo.

El documento CN 104 201 364 A reporta la preparación de nanocables de titanato de litio tipo espinela por reacción hidrotermal de una fuente de titanio y peróxido de hidrógeno.

55 Resumen de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica.

Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un método de preparación de un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

Para lograr los objetivos anteriores, en un aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica, en donde el método comprende las etapas de:

65 S1. dispersar una fuente de titanio en una solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno y agitar para obtener una solución mixta;

S2. someter la solución mixta obtenida en la etapa S1 a una reacción por calentamiento para obtener un precursor que tiene una estructura similar a un nanocable, como se describe en la reivindicación 1;

S3. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable obtenido en la etapa S2 a separación y secado;

S4. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después de la separación y el secado a un tratamiento de recocido a baja temperatura, como se describe en la reivindicación 1;

S5. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura a una reacción térmica líquida para obtener el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica, como se describe en la reivindicación 1.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la fuente de titanio se selecciona de uno o más de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, titanato de tetrabutilo, glicolato de titanio, gliceróxido de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, tetracloruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, fluorotitanato de amonio, nitrato de titanio, óxido de titanio, ácido metatitánico y ácido ortotitánico.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la fuente de titanio se selecciona de hidrato de ácido titánico.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el hidrato de ácido titánico se obtiene a partir de una reacción de hidrólisis de un compuesto que contiene titanio.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el compuesto que contiene titanio se selecciona de uno o más de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, titanato de tetrabutilo, glicolato de titanio, gliceróxido de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, tetracloruro de titanio, titanio tetrafluoruro y fluorotitanato de amonio.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, en la reacción de hidrólisis, el compuesto que contiene titanio se dispersa en agua pura para hidrolizarse directamente para formar el hidrato de ácido titánico; o, en la reacción de hidrólisis, el compuesto que contiene titanio se dispersa en una solución acuosa que contiene una sustancia alcalina para hidrólisis para formar el hidrato de ácido titánico.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la reacción de hidrólisis es una reacción de hidrólisis llevada a cabo a temperatura ambiente.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la sustancia alcalina se selecciona de uno o más de amoníaco acuoso, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, etilendiamina, dietilamina, trietilamina, etilamina, etanolamina y dietanolamina.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la concentración de la sustancia alcalina en la solución acuosa que contiene la sustancia alcalina es de 0,001 a 1M.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el hidrato de ácido titánico se obtiene al someter el compuesto que contiene titanio a una reacción de hidrólisis y un tratamiento de purificación; y el tratamiento de purificación comprende purificar el producto obtenido después de la reacción de hidrólisis del compuesto que contiene titanio para obtener un hidrato de ácido titánico que tiene una pureza del 97 % o más.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el tratamiento de purificación se lleva a cabo por medio de uno o más seleccionados de lavado con agua - separación por centrifugación, lavado con agua - separación por membrana, lavado con agua - filtración y diálisis.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, en la etapa S1, la concentración de hidróxido de litio en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es de 0,4 mol/l a 1,0 mol/l, y la fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa solución que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es de 0,5 % a 10 %.

De acuerdo con algunas modalidades específicas, la fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es del 1,5 % al 7 %.

De acuerdo con algunas modalidades específicas, la fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es del 2 % al 5 %.

De acuerdo con la presente invención, en la etapa S2, la reacción por calentamiento se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución mixta a una temperatura de 60 °C a 100 °C.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución mixta a una temperatura de 70 °C a 95 °C.

5 De acuerdo con la presente invención, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo durante un tiempo de 0,5 h a 24 h.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo durante un tiempo de 3 h a 10 h.

10 De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo durante un tiempo de 4 h a 8 h.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el secado en la etapa S3 se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 80 °C.

15 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de recalentamiento a baja temperatura en la etapa S4 se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C a 200 °C durante un tiempo de 0,5 h a 12 h.

20 De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 se lleva a cabo durante un tiempo de 1 h a 12 h.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, el tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 es un tratamiento de recocido a baja temperatura llevado a cabo en una atmósfera de aire, una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas reductor.

25 De acuerdo con la presente invención, la reacción térmica líquida en la etapa S5 se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a 150 °C durante un tiempo de 1 h a 24 h.

30 De acuerdo con la presente invención, la reacción térmica líquida en la etapa S5 se lleva a cabo mediante la dispersión del precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 en agua o una solución acuosa de hidróxido de litio.

De acuerdo con la presente invención, la solución acuosa de hidróxido de litio en la etapa S5 tiene una concentración de 0,05 mol/l a 0,3 mol/l.

35 En otro aspecto, se describe un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado mediante el método de preparación de la presente invención.

40 En otro aspecto más, se describe un electrodo de batería de iones preparado con el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica.

De acuerdo con algunas modalidades específicas, la batería de iones se selecciona de una batería de iones de litio, una batería de iones de sodio, una batería de iones de potasio o una batería de iones de magnesio.

45 En otro aspecto más, la presente invención proporciona además un método de preparación de un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica como se describe en la reivindicación 6.

De acuerdo con la presente invención, el método comprende someter el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica a un intercambio ácido, seguido de lavado, separación y secado, para obtener el nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

50 De acuerdo con la presente invención, el intercambio ácido comprende colocar el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica en una solución ácida para el intercambio iónico de hidrógeno para obtener el nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

De acuerdo con algunas modalidades específicas de la presente invención, la solución ácida se selecciona de una o más de una solución de ácido nítrico, una solución de ácido clorhídrico, una solución de ácido sulfúrico y una solución de ácido acético, y el ácido en la solución ácida tiene una concentración de 0,001 mol/l a 0,1 mol/l.

60 De acuerdo con algunas modalidades específicas, el ácido en la solución ácida tiene una concentración de 0,01 mol/l a 0,1 mol/l.

En otro aspecto más, se describe un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica preparado mediante la preparación de la presente invención.

65

En otro aspecto más, se describe el uso del nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica en la fabricación de una batería de iones o para la adsorción de contaminantes.

De acuerdo con algunas modalidades específicas, la batería de iones se selecciona de una batería de iones de litio, una batería de iones de sodio, una batería de iones de potasio o una batería de iones de magnesio.

En resumen, la presente invención proporciona un método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica. Las soluciones técnicas de la presente invención tienen las siguientes ventajas:

(1) La estructura jerárquica proporcionada por el método de la presente invención puede aumentar el área superficial específica de los nanotubos y aumentar los sitios activos para la reacción.

(2) La estructura jerárquica proporcionada por el método de la presente invención es un conjunto estructural ensamblado, que puede reducir el límite de grano entre las partículas en la estructura jerárquica, facilita la migración efectiva de portadores tales como electrones entre las partículas y mejora el efecto aplicado del material.

(3) La estructura similar a un nanotubo unidimensional proporcionada por el método de la presente invención facilita el transporte de portadores tales como electrones en la dirección del eje largo y mejora el efecto aplicado del material.

(4) El método de la presente invención tiene un proceso simple y parámetros de proceso fácilmente controlables, y puede escalarse fácilmente para la producción industrializada.

(5) El método de la presente invención usa materias primas fácilmente disponibles y tiene un bajo costo de producción.

El nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en la presente invención tiene las siguientes ventajas en la aplicación:

(1) El eje largo de la estructura jerárquica de la presente invención facilita la migración efectiva de electrones, la estructura jerárquica facilita el rápido proceso de intercalación y desintercalación de iones de litio, iones de sodio o iones de potasio, y la gran área superficial específica contribuye al área de contacto entre la solución de electrolito y los electrodos y reducir la densidad de corriente, para proporcionar de esta manera un excelente rendimiento de carga y descarga rápida de la batería.

(2) La estructura jerárquica de la presente invención es beneficiosa para la separación de huecos de electrones, aumenta los sitios reactivos catalíticos, tiene una alta actividad fotocatalítica y facilita la fotohidrólisis del agua para la generación de hidrógeno o la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

(3) La estructura jerárquica de la presente invención tiene un área superficial específica grande, capaz de adsorber más colorantes y una estructura unidimensional que facilita la transmisión de electrones, lo cual es ventajoso en las células solares.

(4) La estructura jerárquica de la presente invención es favorable para la detección de gases, por ejemplo, detección de gases tales como hidrógeno, oxígeno, formaldehído, propano, etano, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua.

(5) La estructura jerárquica de la presente invención tiene un área superficial específica grande capaz de adsorber más sustancias orgánicas o iones de metales pesados, lo cual es efectivo en la gestión ambiental; al mismo tiempo, un solo nanotubo con estructura jerárquica tiene una gran masa y volumen, puede separarse fácilmente por sedimentación o con una membrana, de esta manera aumenta la reutilización del material.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el procedimiento de preparación de un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica (no de acuerdo con la invención)

La figura 2 es una imagen SEM de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama que muestra la capacidad de descarga de una batería de iones de litio a diferentes velocidades de carga y descarga cuando el titanato de litio con estructura jerárquica obtenido en el Ejemplo 1 se aplica al electrodo negativo de una batería de iones de litio.

La Figura 4 es una imagen SEM del nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica (no de acuerdo con la invención)

La Figura 5 es un diagrama que muestra la velocidad de degradación fotocatalítica del azul de metileno con el nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica de acuerdo con el Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención).

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, la implementación de la presente invención y los efectos beneficiosos de la misma se describen en detalle por medio de ejemplos específicos, lo que pretende proporcionar una mejor comprensión de las características de la presente invención, pero no puede interpretarse como una limitación al alcance de la implementación de la presente invención.

Ejemplo 1

De acuerdo con el procedimiento que se muestra en la Figura 1, con agitación, se dispersó 1 g de oxisulfato de titanio y se disolvió en 100 ml de agua para formar una solución, y luego se añadió lentamente gota a gota amoniaco acuoso a una concentración de 0,05 mol/l solución hasta que la solución se volvió neutral, de modo que el oxisulfato de titanio se hidrolizó gradual y completamente para formar un precipitado de hidrato de ácido titánico. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico se dispersó por ultrasonidos, se lavó varias veces con agua desionizada y se separó por centrifugación. A continuación, se disolvieron en agua peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio para formar una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,7 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno de 2,5 %. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico separado se dispersó en 100 ml de la solución acuosa de hidróxido de litio preparada anteriormente que contiene hidróxido de hidrógeno con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 75 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 8 horas, y la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Subsecuentemente, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó a 60 °C durante 20 horas. Luego, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno de recocido a 120 °C durante 12 horas para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie del nanocable. Después de eso, el polvo sólido blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 100 ml de agua pura y se hizo reaccionar a 100 °C durante 5 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo se muestra en la Figura 2. La Figura 3 es un diagrama que muestra la capacidad de descarga de una batería de iones de litio a diferentes velocidades de carga y descarga cuando el titanato de litio con estructura jerárquica obtenido en el Ejemplo 1 se aplica al electrodo negativo de una batería de iones de litio. El electrodo de la batería de iones de litio se preparó mediante el uso de un proceso de recubrimiento con cuchilla. Primeramente, se preparó una suspensión en una relación de masa de microesferas de titanato de sodio con estructura jerárquicas: Super P: fluoruro de polivinilideno (PVDF) = 7:2:1 en N-metilpirrolidona (NMP) como solvente. Subsecuentemente, la suspensión se revistió uniformemente sobre una lámina de cobre con una cuchilla y se ensambló una pila de botón modelo CR2032 en una caja de guantes mediante el uso de litio metálico como contraelectrodo, 1 mol/l de LiPF₆/ EC-DMC-EMC (1:1:1) como electrolito, y Fibra de Vidrio como separador, y sometido a ensayo electroquímico. Como se puede ver en la Figura 3, los materiales logran excelentes resultados en la prueba de rendimiento de la batería de iones de litio y la batería tiene una alta capacidad de descarga incluso a diferentes velocidades de carga y descarga.

Ejemplo 2

Bajo agitación, se dispersaron 2 g de sulfato de titanio y se disolvieron en 100 ml de agua para formar una solución, y luego se añadió lentamente gota a gota hidróxido de sodio a una concentración de 0,10 mol/l a la solución hasta que la solución se volvió neutra, de modo que el titanio el sulfato se hidrolizó gradual y completamente para formar un precipitado de hidrato de ácido titánico. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico se dispersó por ultrasonidos, se lavó varias veces con agua desionizada y se separó por centrifugación. A continuación, se disolvieron en agua peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio para formar una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,8 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno del 5 %. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico separado se dispersó en 100 ml de la solución acuosa de hidróxido de litio preparada anteriormente que contiene hidróxido de hidrógeno con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 85 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 6 horas, la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Luego, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó al vacío a 25 °C durante 24 horas. Después de eso, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno de recocido a 120 °C durante 12 horas para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie del nanocable. Subsecuentemente, el polvo sólido blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 100 ml de agua pura que contenía 40 % de etanol y se hizo reaccionar a 120 °C durante 6 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 2.

Ejemplo 3

Bajo agitación, se dispersaron 5 g de tetracloruro de titanio y se disolvieron en 100 ml de agua para formar una solución, y luego se añadió lentamente gota a gota hidróxido de potasio a una concentración de 0,10 mol/l a la solución hasta que la solución se volvió neutra, de modo que el titanio el tetracloruro se hidrolizó gradual y completamente para formar un precipitado de hidrato de ácido titánico. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico se dispersó por ultrasonidos, se lavó varias veces con agua desionizada y se separó por centrifugación. A continuación, se disolvieron en agua peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio para formar una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,6 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno del 4 %. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico separado se dispersó en 200 ml de la solución acuosa de hidróxido de litio preparada anteriormente que contiene hidróxido de hidrógeno con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 95 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 4 horas, la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Luego, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Después de eso, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno de recocido a 150 °C durante 6 horas para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie y el interior del nanocable. Subsecuentemente, el polvo sólido

blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 200 ml de una solución acuosa que contenía 0,01 mol/l de ácido nítrico y se hizo reaccionar a 140 °C durante 2 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 2.

5 Ejemplo 4

Bajo agitación, se dispersaron 3 g de isopropóxido de titanio en 100 ml de una solución acuosa para hidrólisis directa para formar un precipitado de hidrato de ácido titánico. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico se dispersó por ultrasonidos, se lavó varias veces con agua desionizada y se separó por centrifugación. A continuación, se disolvieron en agua peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio para formar una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,8 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno del 5 %. Subsecuentemente, el precipitado de hidrato de ácido titánico separado se dispersó en 100 ml de la solución acuosa de hidróxido de litio preparada anteriormente que contiene hidróxido de hidrógeno con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 80 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 4 horas, la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Subsecuentemente, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó al vacío a 70 °C durante 15 horas. Luego, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno de recocido a 200 °C durante 1 hora para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie y el interior del nanocable. Después de eso, el polvo sólido blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 150 ml de una solución acuosa que contiene 0,1 mol/l de hidróxido de litio y se hizo reaccionar a 150 °C durante 1,5 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 2.

Ejemplo 5

Primero se disolvieron peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio en agua para formar 100 ml de una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,9 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno del 3 %. Bajo agitación, se añadió lentamente 1 g de oxisulfato de titanio a la solución acuosa anterior con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 70 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 8 horas, la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Subsecuentemente, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó al vacío a 60 °C durante 20 horas. Subsecuentemente, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno tubular para recocido a 150 °C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie y el interior del nanocable. Después de eso, el polvo sólido blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 100 ml de agua pura y se hizo reaccionar a 100 °C durante 5 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 2.

Ejemplo 6

Primero se disolvieron peróxido de hidrógeno e hidróxido de litio en agua para formar 100 ml de una solución acuosa que tenía una concentración de hidróxido de litio de 0,6 mol/l y una fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno del 2 %. Bajo agitación, se añadió lentamente 1 g de titanato de tetrabutilo a la solución acuosa anterior con agitación para formar una solución amarilla transparente. A continuación, la solución transparente amarilla anterior se calentó a 80 °C y luego se agitó a temperatura constante durante 5 horas, la reacción se detuvo y se separó para dar un sólido blanco. Subsecuentemente, el sólido blanco anterior se colocó en un horno y se secó al vacío a 60 °C durante 20 horas. Luego, el polvo sólido blanco seco se colocó en un horno tubular para recocido a 150 °C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno para eliminar el peróxido de hidrógeno en la superficie y el interior del nanocable. Después de eso, el polvo sólido blanco tratado a baja temperatura anterior se dispersó en 100 ml de agua pura que contenía 40 % de etanol y se hizo reaccionar a 120 °C durante 3 horas, para dar un producto de nanotubos de titanato de litio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 2.

Ejemplo 7

El nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 1 se separó, se colocó en un horno y se secó a 120 °C durante 24 horas. Subsecuentemente, el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica seco se separó al lavar varias veces con agua desionizada y luego se colocó en una solución de ácido nítrico de 0,01 mol/l para el intercambio iónico de hidrógeno. Después del intercambio iónico de hidrógeno, se lava varias veces con agua desionizada hasta que el pH del líquido de lavado sea casi neutro, y luego se separa y se seca para dar un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

60 Ejemplo 8

El nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 1 se separó, se colocó en un horno y se secó a 150 °C durante 12 horas. Subsecuentemente, el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica seco se separó al lavar varias veces con agua desionizada y luego se colocó en una solución de ácido clorhídrico de 0,05 mol/l para el intercambio iónico de hidrógeno. Después del intercambio iónico de hidrógeno, se lava varias

veces con agua desionizada hasta que el pH del líquido de lavado sea casi neutro, y luego se separa y se seca para dar un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

Ejemplo 9

El nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 1 se separó, se colocó en un horno y se secó a 200 °C durante 4 horas. Subsecuentemente, el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica seco se separó al lavar varias veces con agua desionizada y luego se colocó en una solución de ácido acético de 0,1 mol/l para el intercambio iónico de hidrógeno. Después del intercambio iónico de hidrógeno, se lava varias veces con agua desionizada hasta que el pH del líquido de lavado sea casi neutro, y luego se separa y se seca para dar un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica.

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)

El nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 7 se colocó en un horno de mufla y se recoció a 400 °C durante 4 horas, para obtener un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo se muestra en la Figura 4. La Figura 5 es un diagrama que muestra la velocidad de degradación fotocatalítica de azul de metileno con el nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica en este ejemplo. La prueba se llevó a cabo en las condiciones en las que 50 mg del producto de dióxido de titanio con estructura jerárquica preparado en este ejemplo se dispersó en una solución de azul de metileno de 10 mg/l, con el diagrama que muestra la velocidad de degradación fotocatalítica de azul de metileno por irradiación con una lámpara UV LED de 3 vatios. Bajo las mismas condiciones de ensayo, es usado P25 como sustancia de referencia. Se puede ver en la Figura 5 que el rendimiento del material preparado en este ejemplo en la descomposición fotocatalítica de una sustancia orgánica es mejor que el del producto P25 comercializado existente, y es prometedor para su aplicación en la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)

El nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 7 se colocó en un horno de mufla y se recoció a 600 °C durante 3 horas para obtener un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 4.

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

El nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica preparado en el Ejemplo 7 se dispersó en 100 ml de agua pura y se hizo reaccionar a 180 °C durante 6 horas para obtener un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 4.

Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)

El nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica preparado en el ejemplo 7 se dispersó en 100 ml de una solución de ácido nítrico con una concentración de 0,01 mol/l y se hizo reaccionar a 150 °C durante 12 horas para obtener un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 4.

Ejemplo 14 (no de acuerdo con la invención)

El nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica preparado en el ejemplo 7 se dispersó en 100 ml de una solución acuosa de amoníaco con una concentración de 0,01 mol/l y se hizo reaccionar a 120 °C durante 24 horas para obtener un nanotubo de óxido de titanio con estructura jerárquica. La imagen SEM del mismo es sustancialmente la misma que la Figura 4.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica, en donde el método comprende las etapas de:

S1. dispersar una fuente de titanio en una solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno y agitar para obtener una solución mixta; preferentemente, la fuente de titanio se selecciona de uno o más de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, titanato de tetrabutilo, glicolato de titanio, gliceróxido de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, tetracloruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, fluorotitanato de amonio, nitrato de titanio, óxido de titanio, ácido metatitánico y ácido ortotitánico;

S2. someter la solución mixta obtenida en la etapa S1 a una reacción por calentamiento para obtener un precursor que tiene una estructura similar a un nanocable; en donde, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución mixta a una temperatura de 60 °C a 100 °C; y el tiempo de la reacción es de 0,5 h a 24 h;

S3. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable obtenido en la etapa S2 a separación y secado; preferentemente, el secado en la etapa S3 se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 80 °C;

S4. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después de la separación y el secado a un tratamiento de recocido a baja temperatura; el tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C a 200 °C durante un tiempo de 0,5 h a 12 h;

S5. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura a una reacción térmica líquida para obtener el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica; en donde, la reacción térmica líquida se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a 150 °C durante un tiempo de 1 h a 24 h; la reacción térmica líquida se lleva a cabo mediante la dispersión del precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 en agua o una solución acuosa de hidróxido de litio; la solución acuosa de hidróxido de litio tiene una concentración de 0,05 mol/l a 0,3 mol/l.

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fuente de titanio se selecciona de hidrato de ácido titánico; preferentemente, el hidrato de ácido titánico se obtiene a partir de una reacción de hidrólisis de un compuesto que contiene titanio; preferentemente, el compuesto que contiene titanio se selecciona de uno o más de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, titanato de tetrabutilo, glicolato de titanio, gliceróxido de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, tetracloruro de titanio, tetrafluoruro de titanio y fluorotitanato de amonio;

preferentemente, en la reacción de hidrólisis, el compuesto que contiene titanio se dispersa en agua pura para hidrolizarse directamente para formar el hidrato de ácido titánico; o

en la reacción de hidrólisis, el compuesto que contiene titanio se dispersa en una solución acuosa que contiene una sustancia alcalina que se hidrolizará para formar el hidrato de ácido titánico; preferentemente, la sustancia alcalina se selecciona de uno o más de amoníaco acuoso, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, etilendiamina, dietilamina, trietilamina, etilamina, etanolamina y dietanolamina.

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el hidrato de ácido titánico se obtiene al someter el compuesto que contiene titanio a una reacción de hidrólisis y un tratamiento de purificación; y el tratamiento de purificación comprende purificar el producto obtenido después de la reacción de hidrólisis del compuesto que contiene titanio para obtener un hidrato de ácido titánico que tiene una pureza del 97 % o más; preferentemente, el tratamiento de purificación se lleva a cabo por medio de uno o más seleccionados de lavado con agua - separación por centrifugación, lavado con agua - separación por membrana, lavado con agua - filtración, y diálisis.

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa S1, la concentración de hidróxido de litio en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es de 0,4 mol/l a 1,0 mol/l, y la fracción volumétrica de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno es de 0,5 % a 10 %.

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 es un tratamiento de recocido a baja temperatura llevado a cabo en una atmósfera de aire, una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas reductor.

6. Un método de preparación de un nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica, en donde el método comprende las etapas de:

S1. dispersar una fuente de titanio en una solución acuosa que contiene hidróxido de litio y peróxido de hidrógeno y agitar para obtener una solución mixta; preferentemente, la fuente de titanio se selecciona de uno

o más de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, titanato de tetrabutilo, glicolato de titanio, gliceróxido de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, tetracloruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, fluorotitanato de amonio, nitruro de titanio, óxido de titanio, ácido metatitánico y ácido ortotitánico;

S2. someter la solución mixta obtenida en la etapa S1 a una reacción por calentamiento para obtener un precursor que tiene una estructura similar a un nanocable; en donde, la reacción por calentamiento en la etapa S2 se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución mixta a una temperatura de 60 °C a 100 °C; y el tiempo de la reacción es de 0,5 h a 24 h;

S3. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable obtenido en la etapa S2 a separación y secado; preferentemente, el secado en la etapa S3 se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 80 °C;

S4. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después de la separación y el secado a un tratamiento de recocido a baja temperatura; el tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C a 200 °C durante un tiempo de 0,5 h a 12 h;

S5. someter el precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura a una reacción térmica líquida para obtener el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica; en donde, la reacción térmica líquida se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a 150 °C durante un tiempo de 1 h a 24 h; la reacción térmica líquida se lleva a cabo mediante la dispersión del precursor que tiene una estructura similar a un nanocable después del tratamiento de recocido a baja temperatura en la etapa S4 en agua o una solución acuosa de hidróxido de litio; la solución acuosa de hidróxido de litio tiene una concentración de 0,05 mol/l a 0,3 mol/l;

S6. someter el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica preparado en la etapa S5 a intercambio ácido para obtener el nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica; preferentemente, el método comprende someter el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica de acuerdo con la reivindicación 8 a un intercambio ácido, seguido de lavado, separación y secado, para obtener el nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica; en donde el intercambio ácido comprende colocar el nanotubo de titanato de litio con estructura jerárquica en una solución ácida para el intercambio iónico de hidrógeno para obtener el nanotubo de ácido titánico con estructura jerárquica; preferentemente, la solución ácida se selecciona de una o más de una solución de ácido nítrico, una solución de ácido clorhídrico, una solución de ácido sulfúrico y una solución de ácido acético, y el ácido en la solución ácida tiene una concentración de 0,001 mol/l a 0,1 mol/l.

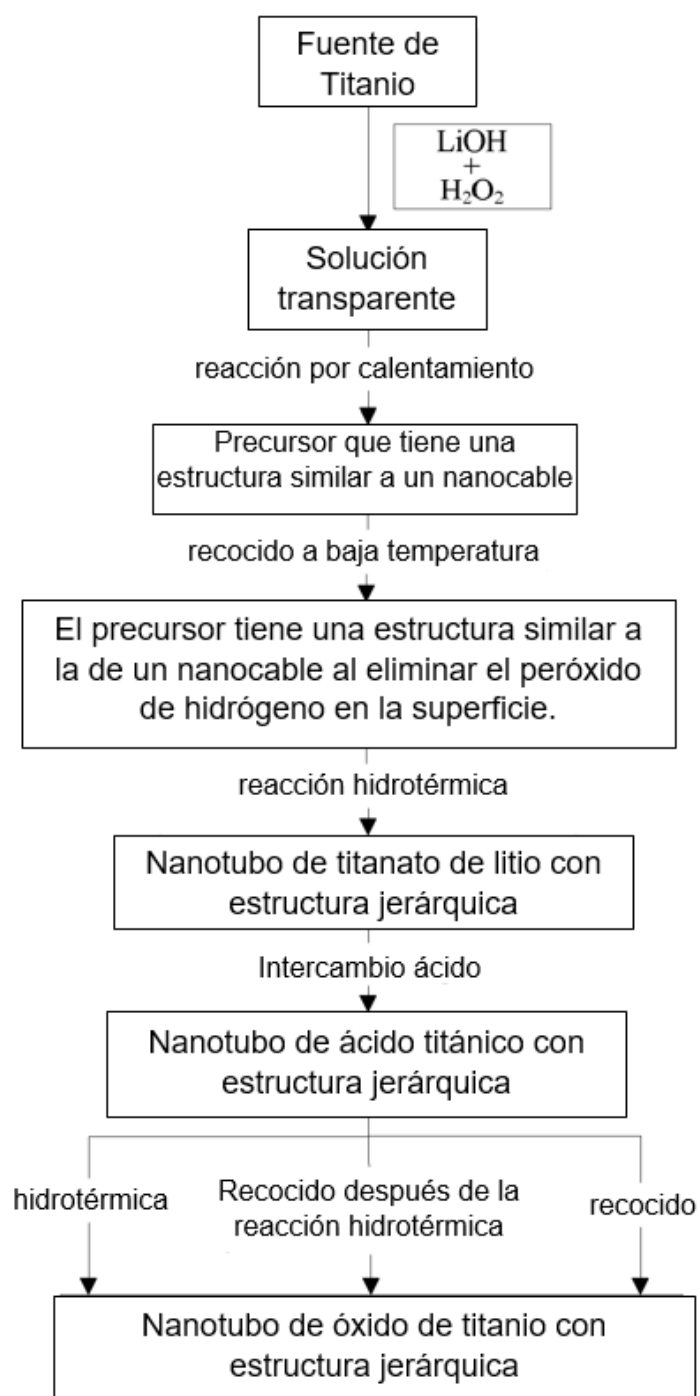


Figura 1

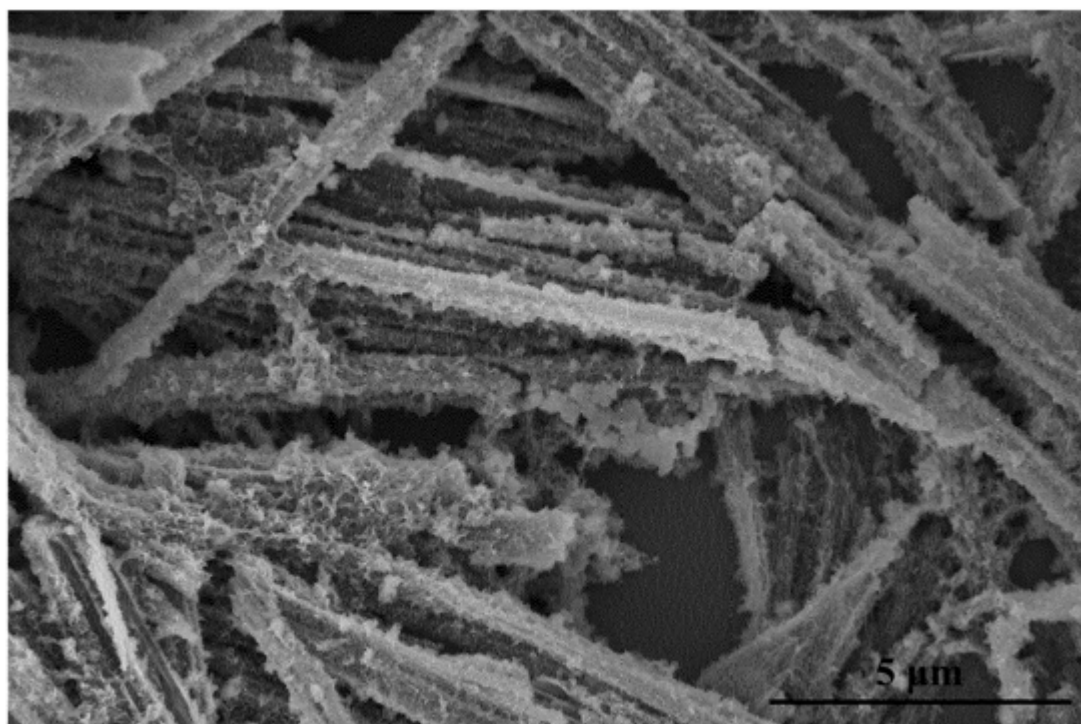


Figura 2

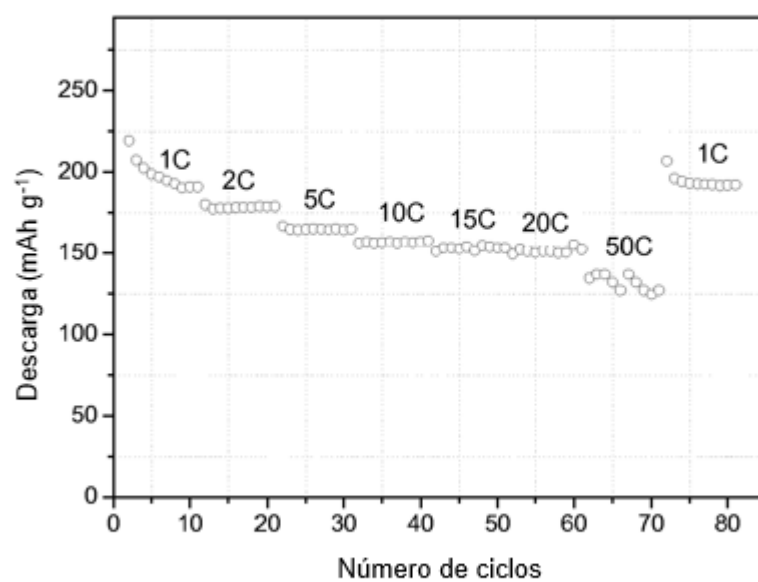


Figura 3

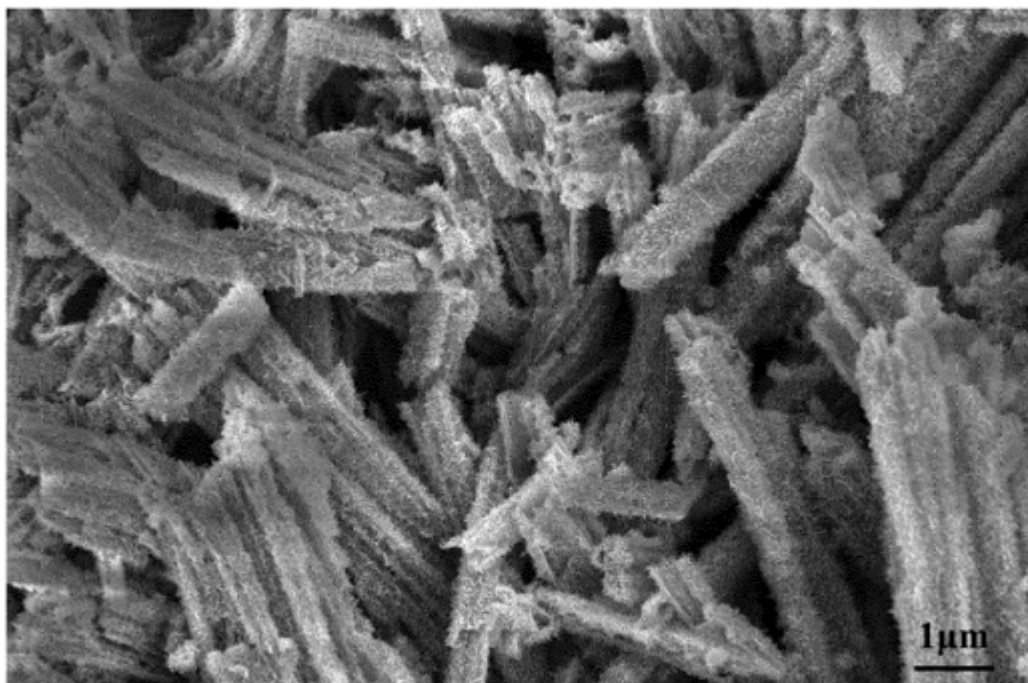


Figura 4

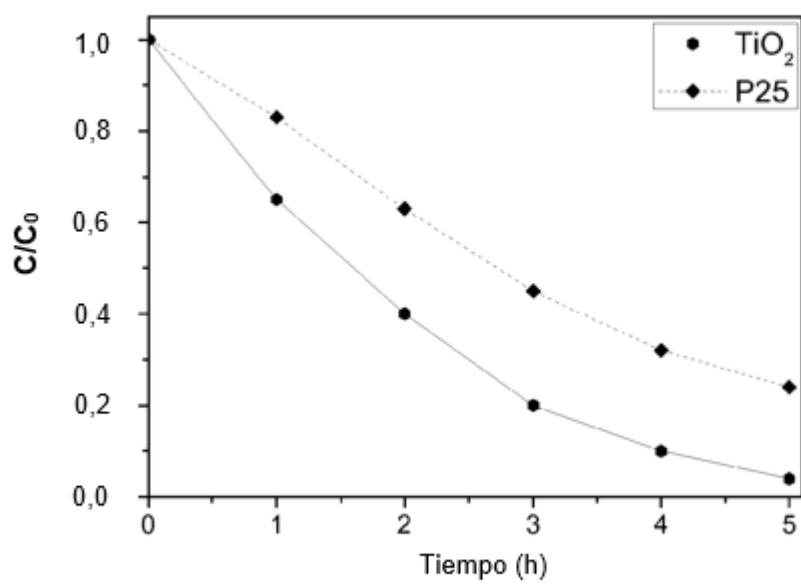


Figura 5