



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105555713 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201480051998.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.09.22

C01G 23/047(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01G 23/053(2006.01)

申请公布号 CN 105555713 A

C01G 23/08(2006.01)

(43)申请公布日 2016.05.04

(56)对比文件

(30)优先权数据

US 3018186 A, 1962.01.23, 全文.

1316874.5 2013.09.23 GB

CN 102498067 A, 2012.06.13, 全文.

1415175.7 2014.08.27 GB

CN 101827650 A, 2010.09.08, 说明书第

[0012]-[0014]段.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

刘书静等.沉淀法研究超细二氧化钛在水中的分散性.《涂料工业》.2007, 第37卷(第6期), 第55-57页.

2016.03.22

史慧娟等.PMMA为模板合成多孔TiO₂微米球及紫外光催化性能.《化学学报》.2011, 第69卷(第8期), 第863-869页.

(86)PCT国际申请的申请数据

李娜.纳米TiO₂的水环境行为研究-纳米

PCT/GB2014/052878 2014.09.22

TiO₂在水体中的分散沉降行为研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2013,(第03期), 第24-25页.

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 吴晗

W02015/040426 EN 2015.03.26

(73)专利权人 亨斯迈P&A英国有限公司

权利要求书1页 说明书27页 附图16页

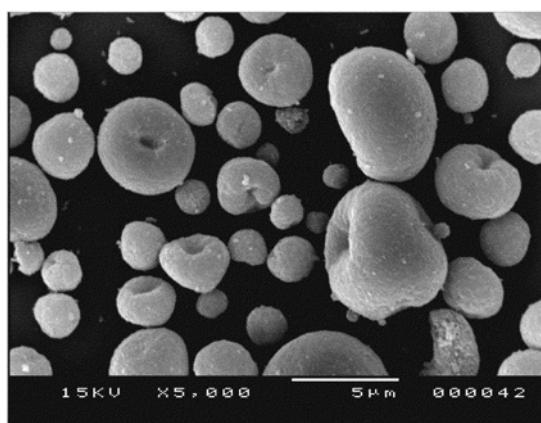
地址 英国达勒姆

(72)发明人 K·劳里 J·L·爱德华兹

化钛溶胶絮凝的程度;(d)通过施加热来干燥该二氧化钛溶胶, 并控制干燥步骤过程中采用的温度。

D·J·沃特斯 J·罗布

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专



利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(54)发明名称

二氧化钛颗粒及其制造方法

(57)摘要

B
CN 105555713 B

本发明提供制造具有所需形貌的二氧化钛颗粒的方法。所述方法包括:提供二氧化钛溶胶并随后干燥该溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒。该方法的特征在于通过施加一个或多个以下条件来控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌:(a)由使用硫酸盐法中的沉淀步骤获得的含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶, 其中控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸;(b)由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并控制该浆料的pH以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度;(c)由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并调节该二氧化钛的等电点以影响该二氧化

1. 用于制造具有所需形貌的二氧化钛颗粒的方法,所述方法包括:

提供二氧化钛溶胶;

并随后

干燥所述溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒;

其特征在于:

(a) 通过施加以下条件来控制干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸:

由使用硫酸盐法中的沉淀步骤获得的含TiO₂浆料制造所述二氧化钛溶胶,其中控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸在20-150nm的范围内,其中通过使用(i)具有6-8重量%成核水平的Mecklenburg沉淀;或(ii)具有50:50-75:25的下降比的Blumenfeld沉淀控制在沉淀过程中形成的胶束的尺寸,任选地

(b) 通过施加以下条件来控制干燥的二氧化钛颗粒的形状:

通过施加热来干燥所述二氧化钛溶胶,并控制干燥步骤过程中采用的温度,其中使用喷雾干燥,且控制在喷雾干燥步骤过程中采用的温度在50-350℃的范围内。

2. 权利要求1的方法,其中在制造所述二氧化钛颗粒的过程中并入一种或多种活性催化组分,其选自钌、铑、钯、铱、铂、锇、铁、钴、镍、铜、银、钒、钨、铬和钼以及其组合。

3. 权利要求1的方法,其中在制造所述二氧化钛颗粒的过程中并入一种或多种热稳定剂组分,其选自氧化硅、二氧化铈和氧化镧。

4. 根据权利要求1的方法,其中使用喷雾干燥,且通过以下方式进一步控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌:

(i) 由含TiO₂浆料制造所述二氧化钛溶胶,并通过添加胶溶剂将所述浆料的pH控制为距离所述二氧化钛的等电点3个pH单位或更多,以便降低所述二氧化钛溶胶絮凝的程度;或

(ii) 由含TiO₂浆料制造所述二氧化钛溶胶,并通过添加分散剂将等电点调节至距离所述浆料的pH 3个pH单位或更多,以便降低所述二氧化钛溶胶絮凝的程度。

5. 权利要求4的方法,其中在选项(i)中,通过添加胶溶剂将所述浆料的pH控制为1至3,以便降低所述二氧化钛溶胶絮凝的程度。

6. 权利要求4或权利要求5的方法,其中在选项(i)中,通过添加一元酸作为胶溶剂来控制所述浆料的pH。

7. 权利要求4的方法,其中在选项(ii)中,通过添加分散剂将所述二氧化钛的等电点调节至距离所述浆料的pH值4个pH单位或更多,以便降低所述二氧化钛溶胶絮凝的程度。

8. 权利要求4或权利要求7的方法,其中在选项(ii)中,通过添加α-羟基羧酸来调节所述二氧化钛的等电点。

9. 权利要求5的方法,其中通过添加胶溶剂将所述浆料的pH控制为1至1.5,以便降低所述二氧化钛溶胶絮凝的程度。

10. 权利要求6的方法,其中所述一元酸是盐酸。

11. 权利要求7的方法,其中将所述二氧化钛的等电点调节至4至6个pH单位。

12. 权利要求8的方法,其中所述α-羟基羧酸为柠檬酸。

二氧化钛颗粒及其制造方法

发明领域

- [0001] 本发明整体上涉及二氧化钛颗粒及其制造方法和用途。
- [0002] 发明背景
- [0003] 二氧化钛(titania)是公知的并具有各种用途,包括化妆品、个人护理产物、塑料、表面涂层、自清洁表面、药物递送和医疗设备,用作催化载体材料和用于光伏应用。
- [0004] 存在两种制造原料二氧化钛的主要方法:硫酸盐法和氯化物法。
- [0005] 硫酸盐法基于钛铁矿或二氧化钛渣在浓硫酸中的消化。在以硫酸铁形式除去铁之后,将该溶液加热并用水稀释。钛水解,形成硫酸氧钛沉淀物,将其进一步处理以制造TiO₂颜料。
- [0006] 氯化物法基于含钛矿石或中间产物的加碳氯化以形成TiCl₄,接着气相氧化TiCl₄。
- [0007] 二氧化钛可以通过浆料的pH调节从含有二氧化钛的浆料中絮凝和/或沉淀出来。
- [0008] 通过任何已知方法获得的二氧化钛的精加工方法可以包括以下的一种或多种:干燥、研磨、过滤、洗涤和包装。
- [0009] 许多应用要求二氧化钛具有大的比表面积(例如大于200m²/g)以提高功效。这特别是由于以下事实:此类更大表面积导致提高的气体对固体接触比或提高的液体对固体接触比。这样大的比表面积可以通过使用二氧化钛的纳米颗粒(即直径小于100纳米的颗粒)来实现,并且这是目前的常规方法。
- [0010] 但是,使用纳米材料吸引了来自许多领域的注意和关注。通常,在纳米材料的环境健康与安全问题方面产生了许多争论。
- [0011] 还存在其中需要将表面积/孔隙率控制在一定范围内的应用;最大可能比表面积并不总是需要的。
- [0012] 还需要具有适于该材料的所需最终用途的颗粒形状的二氧化钛材料。取决于预期用途,颗粒的不同形状可能更合适。
- [0013] 由此,本发明人确定,显然需要允许在制造二氧化钛颗粒时控制形貌(即形状和结构)的方法。该形貌特别可以涉及二氧化钛颗粒中的孔隙尺寸(这进而影响该颗粒的比表面积)和/或该二氧化钛颗粒的形状(例如在该颗粒是否为球形形状或呈现替代性形状如环形(即油炸圈饼形状)以及该颗粒是否为“毛茸茸”或具有光滑表面的方面)。
- [0014] 在这方面,特别需要能够在制造二氧化钛颗粒时控制孔隙率(并由此控制比表面积)和/或在制造二氧化钛颗粒时控制颗粒形状,以便能够制备具有适于所需应用的孔隙率和/或形状的颗粒。
- [0015] 发明概述
- [0016] 本发明在第一方面提供用于制造具有所需形貌的二氧化钛颗粒的方法,该方法包括:
- [0017] 提供二氧化钛溶胶;
- [0018] 并随后
- [0019] 干燥该溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒;

- [0020] 其特征在于通过施加一个或多个以下条件来控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌：
- [0021] (a) 由使用硫酸盐法中的沉淀步骤获得的含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶，并控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸，
- [0022] (b) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并控制该浆料的pH以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度，
- [0023] (c) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并调节该二氧化钛的等电点以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度；
- [0024] (d) 通过施加热来干燥该二氧化钛溶胶，并控制干燥步骤过程中采用的温度。
- [0025] 在这方面，该形貌是指该二氧化钛颗粒的形状和结构。该形貌包括但不限于该二氧化钛颗粒中孔隙的尺寸(其进而影响该颗粒的比表面积)和该二氧化钛颗粒的形状。
- [0026] 本发明在一个此类方面中提供制造具有所需形貌的二氧化钛颗粒的方法，该方法包括：
- [0027] 提供二氧化钛溶胶；
- [0028] 并随后
- [0029] 干燥该溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒；
- [0030] 其特征在于：
- [0031] (A) 通过施加一个或多个以下条件来控制干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸：
- [0032] (A-i) 由使用硫酸盐法中的沉淀步骤获得的含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶，并控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸，
- [0033] (A-ii) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并控制该浆料的pH以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度，
- [0034] (A-iii) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并调节该二氧化钛的等电点以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度；
- [0035] 和/或
- [0036] (B) 通过施加一个或多个以下条件来控制该干燥的二氧化钛颗粒的形状：
- [0037] (B-i) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶并控制该浆料的pH以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度，
- [0038] (B-ii) 通过施加热来干燥该二氧化钛溶胶，并控制干燥步骤过程中采用的温度。
- [0039] 本发明在第二方面中还提供了在随后干燥所述溶胶之前，在硫酸盐法中通过沉淀步骤制备二氧化钛溶胶的过程中受控成核的应用，其中控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸以控制所得干燥的二氧化钛颗粒的形貌。优选地，控制该沉淀以控制所得干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸和/或比表面积。
- [0040] 本发明在第三方面还提供了在随后干燥所述溶胶之前，在由二氧化钛浆料制备二氧化钛溶胶的过程中受控絮凝的应用，其中通过调节该浆料的pH来控制该溶胶絮凝的程度，以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的形貌。优选地，控制该絮凝以控制所得干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸和/或比表面积和/或颗粒形状。可以调节该pH至接近该二氧化钛的等电点，以便存在更大程度的絮凝，或者可以调节该pH至远离该二氧化钛的等电点，以便存在更小程度的絮凝。
- [0041] 本发明在第四方面还提供了在随后干燥所述溶胶之前，在形成二氧化钛溶胶的过

程中或在形成二氧化钛溶胶之后受控絮凝的应用,其中通过调节该二氧化钛的等电点来控制该溶胶絮凝的程度,以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的形貌。优选地,控制该絮凝以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸和/或比表面积。可以调节该等电点以便接近该浆料/溶胶的pH,以便存在更大程度的絮凝,或者可以调节该等电点以远离该浆料/溶胶的pH,以便存在更小程度的絮凝。

[0042] 本发明在第五方面还提供了在由二氧化钛溶胶制备干燥的二氧化钛颗粒的过程中受控干燥的用途,其中控制干燥步骤过程中采用的温度以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的形貌。优选地,控制该温度以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的颗粒形状。

[0043] 本发明因此允许形成具有所需形貌的二氧化钛,例如在所需孔隙尺寸和/或所需颗粒形状方面。本发明可以对具有一定颗粒尺寸范围的二氧化钛来实施,包括纳米、介观和宏观颗粒。

[0044] 例如,其可用于提供具有大比表面积的二氧化钛,但是其可以在期望避免使用纳米材料的需要的应用中使用。

[0045] 在本发明的第六方面中,制造二氧化钛的方法包括:

[0046] 提供二氧化钛溶胶;

[0047] 并随后

[0048] 喷雾干燥该溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒;

[0049] 其特征在于通过以下方法控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌:

[0050] (i) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶,并通过添加胶溶剂将该浆料的pH控制为距离该二氧化钛的等电点3个pH单位或更多,以便降低该二氧化钛溶胶絮凝的程度;或

[0051] (ii) 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶,并通过添加分散剂将等电点调节至距离该浆料的pH 3个pH单位或更多,以便降低该二氧化钛溶胶絮凝的程度。

[0052] 该方法的益处在于,通过将胶溶过程中的pH控制为远离该等电点(其通常在约pH 5-6),或通过调节该等电点以远离该浆料的pH,该溶胶将充分分散(不絮凝)。随后,采用喷雾干燥处理获得具有光滑的弯曲外表面的粒状产物,即尺寸相对小(30微米或更小的颗粒直径)并具有高完整性,耐受外力包括高剪切混合。该颗粒可以是球形的或环形的,但是具有连续的弯曲(凸出)外表面。

[0053] 在一个实施方案中,通过添加胶溶剂将该浆料的pH调节为远离该二氧化钛的等电点3.5个pH单位或更多,或4个pH单位或更多,如4至6个pH单位,以降低该二氧化钛溶胶絮凝的程度。通过添加任何合适的胶溶剂(在下文中描述其实例)来调节该浆料的pH。一种合适的胶溶剂是一元酸,如盐酸,这将降低pH并使其远离该等电点。

[0054] 在一个实施方案中,通过添加分散剂将该二氧化钛的等电点调节为远离该浆料的pH值3.5个pH单位或更多,或4个pH单位或更多,如4至6个pH单位,以降低该二氧化钛溶胶絮凝的程度。通过添加任何合适的分散剂(在下文中描述其实例)来调节该二氧化钛的等电点。一种合适的分散剂是α-羟基羧酸,如柠檬酸。

[0055] 在一个实施方案中,该方法包括:

[0056] 提供二氧化钛溶胶;

[0057] 并随后

[0058] 喷雾干燥该溶胶以提供干燥的二氧化钛颗粒;

- [0059] 其特征在于通过以下方法控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌：
- [0060] 由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶，并通过添加胶溶剂将该浆料的pH控制在1至3的范围内，以降低该二氧化钛溶胶絮凝的程度。
- [0061] 该方法的益处在于，通过将胶溶过程中的pH控制在低水平，该溶胶将充分分散（不絮凝）。随后，采用喷雾干燥处理获得具有光滑的弯曲外表面的粒状产物，即尺寸相对小（30微米或更小的颗粒直径）并具有高完整性，耐受外力包括高剪切混合。该颗粒可以是球形的或环形的，但是具有连续的弯曲（凸出）外表面。
- [0062] 在一个优选实施方案中，通过添加胶溶剂将该浆料的pH控制在1至2，尤其1至1.5的范围内，以降低/最小化该二氧化钛溶胶絮凝的程度。
- [0063] 尽管可以使用任何胶溶剂，在一个实施方案中，通过添加盐酸或另外一元酸作为胶溶剂来控制该浆料的pH。
- [0064] 在第六方面的方法中，在添加分散剂/添加胶溶剂之后，该溶胶随后被中和（例如用单异丙醇胺，称为MIPA）。过量可溶性盐可以去除至所需电导率，例如使用错流过滤，例如该洗涤可以将电导率降低至<2ms/cm。
- [0065] 可通过控制该喷雾干燥步骤过程中所采用的温度来进一步控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌；在一个此类实施方案中，喷雾干燥的温度控制在50至150°C，如75至140°C，或100至125°C的范围内。这进一步有助于制造小的牢固颗粒，该颗粒优选是球形的。
- [0066] 喷雾干燥过的溶胶在一个实施方案中可以具有1重量%至35重量%，例如2至25重量%或5至20重量%或10至18重量%的固体含量。
- [0067] 可通过由采用硫酸盐法中的沉淀步骤所获得的含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶来进一步控制干燥的二氧化钛颗粒的形貌，其中将沉淀过程中形成的胶束的尺寸控制在10至150纳米，如15至125纳米，或20至100纳米的范围内。
- [0068] 合适的是将沉淀过程中形成的胶束的尺寸控制在20至50纳米的范围内。例如，在一个实施方案中，它们的尺寸可以为20至45纳米或20至40纳米或25至45纳米或25至40纳米。
- [0069] 在一个此类实施方案中，通过使用Mecklenburg沉淀以0.1至15重量%，例如1至15重量%或5至12重量%的成核水平来控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸。
- [0070] 合适的是，该成核水平为5至10重量%，如5.5至9重量%，尤其为6至8重量%。
- [0071] 在另一个此类实施方案中，通过使用Blumenfeld沉淀以50:50至99:1，例如50:50至80:20或50:50至78:22或50:50至75:25（如60:40至75:25）或80:20至98:2或82:18至98:2（如85:15至98:2）的下降比（drop ratio）来控制沉淀过程中形成的胶束的尺寸。
- [0072] 可能合适的是，该下降比为50:50至75:25或50:50至70:30，例如55:45至75:25，如60:40至75:25或55:45至70:30。
- [0073] 因此，本发明在第七方面还提供了颗粒形式的二氧化钛，其可以通过本发明的第六方面的方法来获得。
- [0074] 特别地，通过该方法获得的这些颗粒各自具有连续的外部凸面，该颗粒具有30微米或更低的使用激光衍射测得的直径，以及50m²/g或更大的BET比表面积，其中该颗粒是多孔的。
- [0075] 优选地，该颗粒为球形形状或环形形状。

[0076] 优选地，该颗粒具有20微米或更小，如2至20微米的使用激光衍射测得的直径。

[0077] 优选地，该颗粒具有 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或更大，如80至 $320\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0078] 第七方面的颗粒的益处在于它们具有高完整性，耐受外力，包括高剪切混合。如实例中所示，即使在热处理后(例如在 500°C 下热处理7天后)也保留这种高完整性。

[0079] 因此，这些新型颗粒即使在暴露于高水平的外力时也能够保持它们的尺寸和形状。

[0080] 在第八方面，这些新型颗粒可以用作催化剂或用作催化剂负载体。它们特别可以用作催化剂或用作催化剂负载体，其中该催化剂或催化剂负载体通过涉及暴露于外力，例如挤出或高剪切混合的方法制得。

[0081] 在这方面，第七方面的多孔二氧化钛可与粘合剂混合并挤出以产生用作催化剂或催化剂负载体的高表面积二氧化钛丸粒。如果该二氧化钛要用做载体的话，其可以是用于任何催化材料的载体。但是，该催化材料可以适宜地选自：钌、铑、钯、铱、铂、锇、铁、钴、镍、铜、银、钒、钨、铬和钼以及其组合。

[0082] 在一个实施方案中，该二氧化钛可以涂有氧化硅或类似物以提供改进的热稳定性。

[0083] 在一个实施方案中，该多孔二氧化钛颗粒或由此形成的挤出物可以经历浸渍过程，由此将助催化剂(如钼、镍、钴或其混合物)浸渍到该多孔二氧化钛的孔隙中。

[0084] 在一个实施方案中，并入热稳定剂(如来自前体如偏钨酸铵或仲钨酸铵的三氧化钨，来自前体如六水合硝酸镧的氧化镧，来自前体如六水合硝酸铈的氧化铈，或来自前体如硅酸的氧化硅)。这可以用于通过在提高温度下保持高BET表面积来改进催化剂性能。

[0085] 在一个优选实施方案中，第七方面的二氧化钛颗粒(或由此形成的挤出物)在选自以下的应用中用作催化剂或用作催化剂负载体：排放物催化；工业化学反应催化；以及光催化。在一个实施方案中，该颗粒(或由此形成的挤出物)在选自以下的应用中用作催化剂或用作催化剂负载体：氨基气体的选择性催化还原(包括在组合柴油机颗粒过滤器/选择性催化还原单元中)；通过克劳斯法在石油工业中的气体脱硫；以及光催化净化、提纯或消毒。

[0086] 特别有益的是在排放物催化，尤其在选择性催化还原(SCR)中使用该颗粒。存在两种涉及SCR所用的主要制造方法：i) 制备挤出的陶瓷产物，其由基于二氧化钛、氧化铝和/或沸石的载体制成，活性催化剂在挤出前混合到该载体中；和ii) 制备陶瓷或金属产物，其随后浸入含有二氧化钛和活性催化剂的浆料中，随后将其干燥；这称为涂层。在两种情况下，该产物具有“蜂窝”形式。

[0087] 当二氧化钛颗粒在采用挤出法的SCR制造过程中使用时，良好的强度性质和牢固性特别重要。

[0088] 因此，在一个实施方案中，第七方面的新型颗粒在高压下经挤出模具挤出以制造适用于排气系统的催化产物。

[0089] 一种或多种活性催化剂在挤出前混合到该载体中。活性催化剂可以适宜地选自：钌、铑、钯、铱、铂、锇、铁、钴、镍、铜、银、钒、钨、铬和钼以及其组合。在排放物催化剂领域中，铂、钯、钨和/或钒往往是优选的。在一个实施方案中，该催化剂是铂和/或钒。

[0090] 第七方面的新型颗粒在挤出前可以与任何其它所需材料混合(例如其它载体或负载体材料，或粘合剂材料)。在一个实施方案中，该颗粒可以与堇青石和粘合剂以及与活性

催化剂材料混合,随后挤出以形成催化剂产物。

[0091] 第七方面的新型颗粒的强度特性意味着它们不太可能在外力,例如高压下坍塌。因此它们保持其形状、尺寸和孔隙率特性。相反,发现已知的多孔产物在压力下表现出一定程度的坍塌或孔隙尺寸的降低。

[0092] 因此,在本发明的第九方面,提供了制备催化剂产物的方法,该方法包括以下步骤:

[0093] -提供根据第七方面的干燥的二氧化钛颗粒;

[0094] -将该颗粒与活性催化剂材料混合;

[0095] -在压力下经挤出模具将该混合物挤出以制造催化剂产物。

[0096] 该活性催化剂材料可以是一种或多种活性催化剂,优选选自上文中对于第八方面所讨论的那些。

[0097] 在一个实施方案中,该方法还包括将该颗粒与其它载体或负载体材料(例如陶瓷,如氧化铝或堇青石,或沸石)和/或粘合剂材料混合的步骤。这可以在将该颗粒与活性催化剂材料混合的步骤之前或之后进行,但是必须在挤出步骤之前进行。

[0098] 在一个实施方案中,根据第七方面的提供干燥的二氧化钛颗粒的步骤通过实施第六方面的方法来实施。

[0099] 通过第九方面的方法制得的催化剂产物特别适用于排气系统。由于产物中二氧化钛颗粒的改进的牢固性,该催化剂产物具有改进的催化性质,因为即使在制造方法中所涉及的挤出过程后该二氧化钛颗粒仍保持它们的孔隙率。如本领域阅读者要理解的那样,载体/负载体的改进的孔隙率影响催化剂产物的性质。

[0100] 因此,在第十方面,提供了包含二氧化钛和催化剂材料的催化剂产物,该催化剂产物可以通过第九方面的方法获得。

[0101] 发明详述

[0102] 本发明允许在该颗粒的整体形状(例如球形或环形,光滑外表面或粗糙外表面,致密或空心)方面和在孔隙尺寸(其进而影响比表面积)方面控制二氧化钛颗粒的形貌。

[0103] 尽管本发明可以应用于任何尺寸的二氧化钛颗粒,但如上所述在某些地方存在围绕使用纳米材料的问题,并需要具有大比表面积的替代性二氧化钛材料。因此,在一些实施方案中,该二氧化钛颗粒的尺寸可以大于纳米颗粒,例如它们可以是介观或宏观颗粒。在一些实施方案中,该二氧化钛颗粒可以具有大于0.1微米的颗粒尺寸。

[0104] 本发明的二氧化钛颗粒可以适宜地具有大于0.15微米的颗粒尺寸,例如0.2微米或更大,0.3微米或更大,0.4微米或更大,0.5微米或更大,0.6微米或更大,0.7微米或更大,0.8微米或更大或0.9微米或更大。在一些实施方案中,该颗粒尺寸为1.0微米或更大,如1.1微米或更大,1.2微米或更大,1.3微米或更大,1.4微米或更大,1.5微米或更大,1.6微米或更大,1.7微米或更大,1.8微米或更大,或1.9微米或更大。该颗粒尺寸可以是2.0微米或更大。

[0105] 在一些实施方案中,该二氧化钛颗粒可以具有0.2微米至15微米的颗粒尺寸,如0.5微米至12微米,例如0.7微米至10微米或0.8微米至8微米,如1微米至6微米或1.5微米至5微米或2微米至4微米。

[0106] 该颗粒尺寸是颗粒尺寸的几何加权平均值(适于大致对数正态分布,这常常在此

类颗粒中发现)。

[0107] 或者,该颗粒尺寸可以通过激光衍射来测定,并可以使用激光衍射机器,如可以获自Malvern Instruments Ltd的那些,例如MasterSizer机来测量。

[0108] 或者,该颗粒尺寸可以通过X射线沉降来测定,并可以使用X射线盘式离心机,如可获自Brookhaven的那些,例如BI-XDC机来测量。

[0109] 如本领域技术人员所意识到的那样,晶体尺寸不同于颗粒尺寸。晶体尺寸涉及具有内在一致的晶格面的基本晶体单位的尺寸,该基本晶体单位构成该粒状材料。制造二氧化钛作为颜料的常规制造方法在沉淀法过程中将产生微晶;这些被视为基本颗粒,并普遍承认为100Å的量级。在沉淀法过程中,微晶自组装成称为胶束的“筏(rafts)”。这些是透镜形状的,并通常具有约3:1的纵横比,对于金红石具有约350 Å的主轴,对于锐钛矿具有约600 Å的主轴。制造二氧化钛作为颜料的常规制造方法将并入热处理步骤,所述步骤导致这些微晶的晶体中心合并并产生大得多的晶体。

[0110] 例如,金红石晶形的常规二氧化钛产物具有约0.17微米-0.29微米的晶体尺寸和约0.25微米-0.40微米的颗粒尺寸,而锐钛矿晶形的常规二氧化钛产物具有约0.10微米-0.25微米的晶体尺寸和约0.20微米-0.40微米的颗粒尺寸。该颗粒尺寸由此受以下因素的影响:如晶体尺寸和晶体的不完全融合——以及制造过程中使用的研磨技术,如干法、湿法或合并研磨,以及造成晶体聚集的后续处理。

[0111] 该二氧化钛的晶体尺寸与颗粒尺寸可以通过本领域技术人员公知的方法来测定。例如,该晶体尺寸可以通过在擦拭样品上的透射电子显微镜法以及对所得照片的图像分析来测定。晶体尺寸的结果可以通过使用胶乳NANOSHSPHERETM尺寸标准(可获自Thermo Scientific)进行参考来验证。如上所述,可用于测定二氧化钛颗粒尺寸的方法是激光衍射。X射线沉降法可以用作替代方案。

[0112] 该二氧化钛的颗粒尺寸因此可以大于或约等于该晶体尺寸。

[0113] 通常,为了制造二氧化钛,天然矿石(如钛铁矿和矿物金红石)、富集矿(如钛渣和精选钛铁矿)或其混合物可以用作起始原材料。这些矿石可以通过任何合适的手段,如硫酸盐法,或氯化物法处理以制造具有所需纯度和尺寸的二氧化钛微晶和胶束。这在本领域是已知的并且是常规的。要理解的是在本发明的方法中以溶胶形式提供的二氧化钛就整体而言可以通过任何合适的技术获得,并且本发明不限于任何制造方法。但是,优选使用硫酸盐法,因为这随后能够在硫酸盐法中在通过Mecklenburg、Blumenfeld或其它沉淀步骤进行的二氧化钛溶胶制备过程中采用受控成核。

[0114] 可以控制一种或多种上述条件以选择该二氧化钛颗粒的孔隙直径(即该颗粒自身中的实际孔隙,与颗粒之间的堆积或构成该颗粒的胶束中的孔隙相比)。优选地,本发明的二氧化钛颗粒可以具有大于2纳米的孔隙直径。

[0115] 在一个实施方案中,该二氧化钛颗粒是介孔的,具有大于2纳米但小于50纳米,例如3纳米至45纳米或5纳米至40纳米的孔隙直径。

[0116] 在其它实施方案中,该二氧化钛颗粒是大孔的,具有50纳米或更大,例如50纳米直至1000纳米或50纳米至500纳米的孔隙直径。

[0117] 可能期望的是将该孔隙直径控制为4纳米至50纳米,例如5纳米至50纳米或10纳米至50纳米,如20纳米至45纳米或25纳米至40纳米。

[0118] 孔隙直径可以使用压汞法(对约3纳米直至200微米的孔隙直径范围),例如使用Micromeritics AutoPore IV孔隙率计和/或通过氮吸附等温线(对纳米范围内的孔隙直径),例如使用Micromeritics TriStar 3020TM机来测量。

[0119] 可以控制一种或多种上述条件以选择该二氧化钛颗粒的比表面积。优选地,本发明的二氧化钛颗粒可以具有大于100m²/g的比表面积。

[0120] 本发明的二氧化钛颗粒可以具有大于125m²/g,例如150m²/g或更高或175m²/g或更高的比表面积。在一个实施方案中,它们具有200m²/g或更高,如210m²/g或更高,或220m²/g或更高,或225m²/g或更高的比表面积。

[0121] 在一个实施方案中,它们具有230m²/g或更高,如235m²/g或更高,或245m²/g或更高或250m²/g或更高的比表面积。该二氧化钛颗粒可具有260m²/g或更高,或270m²/g或更高,或275m²/g或更高,或280m²/g或更高,或290m²/g或更高的比表面积。本发明的二氧化钛颗粒甚至可具有大于300m²/g的比表面积。

[0122] 对本发明的二氧化钛颗粒的比表面积没有特定的上限,但是在另一个实施方案中,其最高为350m²/g,或最高为400m²/g,或最高为450m²/g,或最高为500m²/g。这可适用于例如在其中该晶体尺寸为约4纳米的实施方案。

[0123] 该比表面积可以使用如J.Am.Chem.Soc., 1938, 60, 309中所述的Brunauer、Emmett和Teller法(BET法)来测定。

[0124] 可以控制一种或多种上述条件以控制该二氧化钛颗粒的形状。本发明的二氧化钛颗粒可能具有球形的形状,或者该形状可为椭球体(例如扁长(狭长的)球形或扁平(压平的)球形),或者该形状可为环形(油炸圈饼形),或者它们可以显示为棉絮状或毛茸茸的。本发明的二氧化钛颗粒可能具有光滑的外表面,或者该外表面可为粗糙的。本发明的二氧化钛颗粒可为致密的,或者它们可为中空的。

[0125] 为了形成该二氧化钛颗粒而提供的方法首先包括提供二氧化钛溶胶。二氧化钛溶胶是TiO₂颗粒的胶体悬浮液。所用的TiO₂颗粒可以是锐钛矿、金红石或无定形的或其混合。

[0126] 如本领域技术人员充分理解的那样,溶胶是固体颗粒在液体中的胶体悬浮液。在这方面,胶体是颗粒的悬浮,由此该颗粒尺寸足够小以致于不受重力的影响,由此该颗粒在标准条件下在延长的一段时间内保持悬浮,例如在室温和室压下一天或更久,一周或更久,或一个月或更久(如一年或更久)。

[0127] 在其中提供该二氧化钛颗粒的液体优选是极性的。在一个实施方案中,该液体是水性的;这可以是水或水溶液。但是颗粒的其它极性载体也可以考虑,例如它们可以选自极性有机溶剂或醇类。液体载体还可以是两种或更多种极性载体的混合物,例如其可以是水和醇的混合物。

[0128] 该二氧化钛溶胶中的二氧化钛颗粒可以得自任何合适的前体。在一个实施方案中,它们得自获自硫酸盐制造法的二氧化钛(例如Mecklenburg或Blumenfeld沉淀)。它们在一个实施方案中可以得自获自氧硫酸钛前体的二氧化钛。

[0129] 在一个实施方案中,该二氧化钛溶胶由通过硫酸盐法中的沉淀步骤(例如Mecklenburg或Blumenfeld沉淀)制备的TiO₂制得。

[0130] 在沉淀后,获得的二氧化钛水合物可以过滤,洗涤至不含杂质,并与水基成分(aqueous base)接触以形成具有约中性的pH的悬浮液。

[0131] 硫酸根离子可以随后通过过滤和洗涤从中和的悬浮液中除去。可以洗涤过滤后获得的滤饼直到洗涤滤液的 SO_4^{2-} 含量小于0.1克/升(这可以通过氯化钡溶液滴定来测定)。

[0132] 该滤饼随后在水中制浆以制造二氧化钛水合物的水悬浮液。这随后可以用酸pH调节(例如采用一元强酸pH调节)来胶溶以提供纳米二氧化钛溶胶。

[0133] 在一个优选实施方案中,将提供的二氧化钛溶胶浓缩,按照W02011/033286中描述的方法制造中性二氧化钛溶胶。

[0134] 在一个实施方案中,已经通过经由硫酸盐法(例如采用Mecklenburg或Blumenfeld沉淀)制备浆液(pulp)获得提供的二氧化钛溶胶。随后将所述浆液中和(例如用氨水)。任选地,洗涤该材料至不含硫酸根。随后将该浆料进行胶溶(例如使用盐酸)。

[0135] 任选地,降低该二氧化钛的等电点(例如添加柠檬酸)。随后可以将该浆料中和(例如用单异丙醇胺)。

[0136] 随后可以除去过量的可溶性盐至所需电导率,例如使用错流过滤,接着除水以浓缩该溶胶。

[0137] 要理解的是本发明基于控制颗粒中孔隙尺寸的能力和控制颗粒形状的能力,以获得具有适于给定最终用途的特性的粒状产物。下面更详细地描述要在本发明中控制的因素:

[0138] 通过硫酸盐沉淀步骤制备二氧化钛溶胶过程中的受控成核

[0139] 本领域技术人员要认识到,胶束是由硫酸盐法制造的二氧化钛的基本结构单元。在硫酸盐法过程中,微晶从钛和硫酸溶液中沉淀出来;这些具有约100 Å的直径。随后由通过硫酸根离子和水结合在一起的这些微晶形成该胶束;通常,这些稳定的胶束由数百个微晶构成。该胶束为透镜形状,并且主轴的尺寸通常为约600 Å。

[0140] 沉淀时产生的胶束的尺寸可以通过改变制备该溶胶的方法中使用的晶核水平来控制。本领域技术人员应当理解,在Mecklenburg法中,成核涉及在沉淀过程中用晶核(其是微细尺寸的二氧化钛颗粒)引晶(seeding)该溶胶以引发或增强晶体生长。在Blumenfeld法中发生自成核,并控制条件以影响自成核的程度。其它沉淀法也是已知的,并且在这些沉淀法过程中同样可以控制该胶束的尺寸。

[0141] 通常认为,每个胶束含有一个核,并且胶束的数量在沉淀过程中保持不变。在Mecklenburg法中,胶束的数量是引入的成核位点数量的函数。当 TiO_2 沉淀时,该胶束的最终尺寸因此也是成核位点数量的含量:可用的成核位点越多,最终的胶束越小。这些胶束颗粒随后将在标准沉淀中絮凝为更大的、轮廓不那么清晰的颗粒;这些在标准硫酸盐法沉淀中通常为最高~2微米的量级。

[0142] 在Blumenfeld法中,成核位点自发地生长;以小心控制的速率将含水 TiOSO_4 (称为“含 TiOSO_4 液体”)引入一定体积的水中(称为“底水(foot water)”),其体积初始比加入的 TiOSO_4 溶液(含 TiOSO_4 液体)的体积大。此时,初始存在高的水浓度,其驱动以下反应

[0143] $\text{TiOSO}_4 + \text{晶核} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_{2n}\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

[0144] 朝向右侧,由此促进锐钛矿的成核。当继续进一步添加含水 TiOSO_4 时, TiO_2 的水解因提高的酸浓度而停止;反应随后被驱向左侧。当已经引入所有含水 TiOSO_4 时,将存在足够的晶核以持续沉淀。

[0145] 两个变量影响成核位点的数量;这些是:

[0146] i) 含TiOSO₄液体对底水的体积比,称为“下降比 (drop ratio)”。

[0147] ii) 向底水中完全引入所需体积的含TiOSO₄液体所花费的时间,称为“下降时间 (drop time)”。

[0148] 在本发明中,已经确定,通过控制下降比,可以在与Mecklenburg沉淀(其中可以通过改变添加的晶核体积来改变晶核水平)相同的尺寸范围内在Blumenfeld沉淀中生长胶束。

[0149] 当使用Mecklenburg或Blumenfeld之外的方法时,应分析该方法以确定是否原位或离位产生晶核。当成核为离位时,可以因使用较大量的晶核形成较小的孔隙。当成核为原位时,可以缩短反应时间或提高稀释以降低孔隙尺寸。

[0150] 在一个优选实施方案中,提供的纳米二氧化钛溶胶是其中沉淀的二氧化钛胶束已经控制在尺寸为10至150纳米或更高(例如10至200纳米)如15至125纳米,或20至100纳米的纳米二氧化钛溶胶。在一个此类实施方案中,提供的纳米二氧化钛溶胶是其中沉淀的二氧化钛胶束已经被控制以致于尺寸为10至60纳米,如15至55纳米,并优选20至50纳米的纳米二氧化钛溶胶。例如,它们的尺寸可以为20至45纳米或20至40纳米或25至45纳米或25至40纳米。

[0151] 胶束越大,所得二氧化钛颗粒中的孔隙尺寸越高。

[0152] 在Mecklenburg法中可以通过控制成核水平来控制胶束尺寸。在这方面,较低水平的晶核获得较大的胶束。

[0153] 在一个实施方案中,以0.1重量%或更高,如0.5重量%或更高的成核水平制备该溶胶。在一个实施方案中,以15重量%或更低的成核水平制备该溶胶。在一个实施方案中,以1至15重量%的成核水平制备该溶胶。

[0154] 通过将成核水平控制在该范围的下端,例如0.1至5重量%,或0.3至4.5重量%,或0.5至4重量%,或0.7至3.5重量%,或1至3重量%,获得更大的胶束,并由此获得更高的孔隙尺寸(直径)。

[0155] 通过将成核水平控制在该范围的上端,例如5至15重量%,或5至12重量%,或5.5至10重量%,或6至8重量%,获得更小的胶束,并由此获得更小的孔隙尺寸(直径)。

[0156] 如上所述,可以通过改变该下降比在Blumenfeld法中控制胶束尺寸。提高的下降比获得更大的胶束。

[0157] 在一个实施方案中,使用50:50或更高,如60:40或更高的下降比(液体与所用水的体积比)来制备该溶胶。在一个实施方案中,使用99:1或更低的下降比来制备该溶胶。在一个实施方案中,使用50:50至99:1的下降比来制备该溶胶。

[0158] 在一个实施方案中,该下降比控制为约60:40至99:1。

[0159] 通过控制下降比在该范围的下端,例如50:50至80:20,或50:50至78:22,或50:50至75:25,或60:40至75:25,或70:30至75:25,获得较小的胶束并由此获得较小的孔隙尺寸(直径)。在一个实施方案中,将该下降比控制为约60:40至80:20。

[0160] 通过控制下降比在该范围的上端,例如80:20至98:2,或82:18至98:2,或82:18至95:5,或85:15至98:2,或85:15至95:5,获得较大的胶束并由此获得较高的孔隙尺寸(直径)。在一个实施方案中,将该下降比控制为约80:20至95:5。

[0161] 通过pH控制进行的受控絮凝

[0162] 当由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶时,可以控制该浆料的pH以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度。

[0163] 在采用该特征时,该方法中使用的纳米二氧化钛溶胶絮凝,使得提供用于干燥的溶胶絮凝至所需程度。如下文所讨论的那样,可以控制该絮凝以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸和/或比表面积和/或颗粒形状。

[0164] 可以调节该pH至接近该二氧化钛的等电点,以便存在更大程度的絮凝,或者可以调节该pH至远离该二氧化钛的等电点,以便存在更小程度的絮凝。

[0165] 该等电点通常在5至6的pH处。

[0166] 可以使用酸(以降低该pH)或使用碱(以提高该pH)来实现该pH调节。

[0167] 例如,可以使用一元强酸,例如具有小于或等于-1.0的pKa的一元酸,尤其是具有小于或等于-1.5的pKa,并在一个实施方案中具有小于或等于-1.74的pKa的一元酸。可以使用的酸的实例包括盐酸、氢溴酸和硝酸。优选使用盐酸。

[0168] 在另一实施方案中,可以使用一元强碱,例如具有小于或等于1.0的pKb的一元碱,尤其是具有小于或等于0.5的pKb,并在一个实施方案中具有小于或等于0.3的pKa的一元碱。可以使用的碱的实例包括氢氧化钠和氢氧化钾。

[0169] 因此,在本发明的受控絮凝中,可以以受控方式加入酸或碱,以便调节pH接近该等电点或远离该等电点。

[0170] 当调节pH接近该等电点时,该浆料较少分散(更絮凝)。这导向更大的孔隙尺寸。这还导向具有粗糙外表面并看起来“毛茸茸”的颗粒。由此在一个实施方案中,如果需要此类特性,可以将pH适宜地调节为4至7,优选4.5至6.5,如5至6。

[0171] 在一个实施方案中,将该pH调节至在该等电点的2.5个pH单位内,优选在该等电点的2个pH单位内,更优选在1.5个pH单位内和最优选在1个pH单位内,以获得更大的孔隙尺寸和/或获得具有粗糙外表面并看起来“毛茸茸”的颗粒。

[0172] 当调节pH远离该等电点时,该浆料更分散(较少絮凝)。这导向更小的孔隙尺寸。这还导向具有光滑外表面并为环形或球形的颗粒。由此在一个实施方案中,如果需要此类特性,可以将pH调节为0.5至4,优选1至3.5,或1至3,如1.5至3。或者,可以将该pH调节为7至12,优选7.5至11.5,如8至11。

[0173] 在一个实施方案中,将该pH调节至距离该等电点3个pH单位或更多,优选距离该等电点3.5个pH单位或更多,更优选距离该等电点4个pH单位或更多和最优选距离该等电点4.5个pH单位或更多,如5个单位或更多,或5.5个单位或更多,以获得更小的孔隙尺寸和/或获得具有光滑外表面并为环形或球形的颗粒。

[0174] 在形成二氧化钛溶胶的过程中,已知胶溶该浆料。这使用酸来进行,尤其是一元强酸,例如具有小于或等于-1.0的pKa的一元酸,尤其是具有小于或等于-1.5的pKa和在一个实施方案中具有小于或等于-1.74的pKa的一元酸。

[0175] 可用于胶溶的酸的实例包括盐酸、氢溴酸和硝酸。优选使用盐酸。

[0176] 因此,在本发明的受控絮凝的一个实施方案中,该胶溶步骤可以以受控方式进行,以便调节该pH接近该等电点或远离该等电点。

[0177] 通过等电点控制进行的受控絮凝

[0178] 当由含TiO₂浆料制造该二氧化钛溶胶时,可以控制该二氧化钛的等电点以影响该二氧化钛溶胶絮凝的程度。

[0179] 在采用该特征时,该方法中使用的纳米二氧化钛溶胶絮凝,使得提供用于干燥的溶胶絮凝至所需程度。该絮凝可以在溶胶形成的过程中或在其形成后进行。但是,提供用于干燥的溶胶必须是絮凝的。

[0180] 如下文所讨论的那样,可以控制该絮凝以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的孔隙尺寸和/或比表面积和/或颗粒形状。

[0181] 可以将该等电点调节至接近该浆料/溶胶的pH,以便存在更大程度的絮凝,或者可以调节该pH至远离该浆料/溶胶的pH,以便存在更小程度的絮凝。

[0182] 该等电点通常在5至6的pH处。但是,可以调节该等电点,例如通过加入分散剂,其可以提高或降低该等电点。

[0183] 可在溶胶形成的胶溶阶段之前、期间或之后调节该等电点。在一个实施方案中,可以在溶胶形成的胶溶阶段进行该调节。

[0184] 当调节该等电点接近该pH时,该浆料可较少分散(更絮凝)。这导向更大的孔隙尺寸。其还导向具有粗糙外表面并看起来“毛茸茸”的颗粒。

[0185] 因此,在一个实施方案中,将该等电点调节至在该pH的3个pH单位内,优选在2.5个pH单位内,更优选在2个pH单位内,例如在1.5个单位内,并且最优选在该pH的1个pH单位内,以获得更大的孔隙尺寸和/或获得具有粗糙外表面和看起来“毛茸茸”的颗粒。

[0186] 当调节该等电点远离该pH时,该浆料更分散(较少絮凝)。这导向更小的孔隙尺寸。这还导向具有光滑外表面并为环形或球形的颗粒。

[0187] 因此,在一个实施方案中,可以将该等电点调节至距离该pH值3个pH单位或更多,优选距离该pH值3.5个pH单位或更多,更优选距离该pH值4个pH单位或更多,并且最优选距离该pH值4.5个pH单位或更多,如5个单位或更多,或5.5个单位或更多,以便获得更小的孔隙尺寸和/或获得具有光滑外表面并为环形或球形的颗粒。

[0188] 在一个实施方案中,通过使该纳米二氧化钛溶胶与分散剂接触来实现该受控絮凝。

[0189] 该分散剂可以合适地包含一种或多种选自以下的分散剂材料:水溶性羧酸、羧酸的水溶性盐、水溶性多元羧酸、多元羧酸的水溶性盐、磷酸盐和硅酸盐。

[0190] 在一个实施方案中,该水溶性羧酸是α-羟基羧酸。该α-羟基羧酸可以包含一个、两个或三个羧酸基团。可以使用的α-羟基羧酸的实例是乳酸、乙醇酸、苹果酸、酒石酸、扁桃酸和柠檬酸。

[0191] 在另一实施方案中,该水溶性羧酸是β-羟基羧酸。

[0192] 该水溶性多元羧酸可以是二羧酸或三羧酸。

[0193] 通常,柠檬酸因其低成本和容易获得而是优选的选择。

[0194] 将该分散剂以实现等电点的所需调节并因此造成更多或更少的絮凝的水平添加到该溶胶中。更大的絮凝将导致絮凝颗粒的更大尺寸。

[0195] 在一个实施方案中,该分散剂以0.1至15重量%,如0.2至12重量%或0.5至10重量%的量添加到该溶胶中。

[0196] 通常,该浆料将处于接近天然等电点的pH,因此使用少量分散剂确保等电点与pH

之间的接近程度。这导致该二氧化钛颗粒的更大孔隙尺寸和更高比表面积。例如，该分散剂的量可以为0.1至5重量%，如0.3至4重量%或0.5至3重量%，例如1至2.5重量%。

[0197] 相反，使用更大量的分散剂确保在等电点与pH之间存在更大的间隔。这导致该二氧化钛颗粒的更小孔隙尺寸和更低比表面积。例如，该分散剂的量可以为6至15重量%，如7至13重量%或8至12重量%，例如约9至10重量%。

[0198] 在由二氧化钛溶胶制备干燥的二氧化钛颗粒的过程中的受控干燥

[0199] 在本发明的方法中，一旦已经提供合适的絮凝溶胶，随后对该溶胶施以干燥过程。

[0200] 可以控制干燥步骤过程中采用的温度以控制所得干燥的二氧化钛颗粒的形貌。优选地，控制该温度以便控制所得干燥的二氧化钛颗粒的颗粒形状。

[0201] 较高的干燥温度导致环形(油炸圈饼形状)颗粒，较低的干燥温度导致更为球形的颗粒。

[0202] 在一个实施方案中，该干燥温度为50至350°C，如75至325°C，或100至300°C。

[0203] 使用较低的干燥温度导致更为球形的颗粒。例如，该干燥温度可以为50至150°C，如75至140°C，或100至125°C。

[0204] 使用较高的干燥温度导致更为环形的颗粒。例如，该干燥温度可以为160至350°C，如200至300°C，或220至280°C。

[0205] 该干燥过程可以适宜地为喷雾干燥或热干燥。该干燥过程优选是喷雾干燥。

[0206] 干燥后的溶胶在一个实施方案中可具有1重量%至35重量%的固体含量，例如2至25重量%或5至20重量%或10至18重量%的固体含量。

[0207] 当然，如果在使用本发明的方法时决定不通过使用干燥温度来控制颗粒形状的话，可以使用任何已知的干燥方法。这包括冷冻干燥、热干燥和喷雾干燥。

[0208] 任选步骤

[0209] 可洗涤该二氧化钛颗粒，但是这并不是必不可少的。如果洗涤该颗粒的话，可以进行该洗涤以降低盐的水平并由此降低电导率。在一个实施方案中，进行洗涤以获得小于2ms/cm的电导率。

[0210] 当盐水平(并因此电导率)降低时，电荷屏蔽降低，使得能够显示斥力，并因此允许获得颗粒的自由重构和更紧密的堆积。这意味着可以实现更高的表面积。此外，当电导率降低时，该溶胶的胶凝行为似乎降低，可获得该溶胶中更高的颗粒浓度。

[0211] 但是在另一实施方案中不洗涤该颗粒。

[0212] 任选组分

[0213] 取决于该二氧化钛的预期最终用途，在二氧化钛的制造过程中还可以存在其它组分。这可以例如在干燥该溶胶之前并入到该溶胶中。

[0214] 在一个实施方案中，在该二氧化钛颗粒的制造过程中包括一种或多种活性催化组分如钨或钒。这使得该产物适于催化还原单元，如用于汽车和静态应用的SCR(选择性催化还原)单元。

[0215] 在另一实施方案中，在该二氧化钛颗粒的制造过程中包括一种或多种热稳定剂组分，如氧化硅、二氧化铈或氧化镧。这些有助于确保当产物用于存在提高温度的应用时可以保持大的比表面积。

[0216] 在另一实施方案中，可以使用一种或多种模板剂如聚苯乙烯胶乳纳米球(PSL)。

PSL或任何其它模板剂可以在干燥前与该溶胶混合。所得颗粒随后可以进一步热处理以除去该模板剂,以形成高度多孔的颗粒。模板剂是本领域技术人员已知的,并例如在Nandiyanto等人,Chemical Engineering Journal 152 (2009) 293-296中讨论了模板剂的使用。

[0217] 通过使用一种或多种模板剂,通过本发明获得的产物可以提供有更高水平的内部孔隙。

[0218] 用途

[0219] 如下文中进一步描述的那样,本发明可用于制造适用于多种应用的二氧化钛颗粒。取决于预期用途,本领域技术人员将能够确定该二氧化钛的所需形貌特性,例如在孔隙尺寸和/或颗粒形状方面,并随后可以如上所述控制该制造方法以获得所述所需特性。

[0220] 该颗粒的一种优选用途是制造催化剂产物,例如该颗粒可以用作催化剂负载体,但是如下文所述,也可以预期其它合适的最终用途。

[0221] 排放物催化剂

[0222] 当设想涉及提供该二氧化钛作为催化负载体,如关于排放物催化剂的最终用途时,该二氧化钛颗粒可以产生大的孔隙尺寸并因此产生高表面积的方式制造。

[0223] 该二氧化钛颗粒可以用作催化剂的载体,所述催化剂用于在释放到大气前减少或消除有害气体。用途的实例包括在移动道路系统(如汽车、摩托车和卡车)中的应用;移动非道路应用(如铁路和海运)和静态应用(如发电厂和垃圾焚烧炉)。

[0224] 可以在该二氧化钛颗粒上提供的催化剂包括钌、铑、钯、铱、铂、锇、铁、钴、镍、铜、银、钒、钨、铬和钼。在这些领域中,铂、钯和钒往往是优选的。这些催化剂可以将氮氧化物、一氧化碳和硫氧化物转化为毒性较低的物质。还使用钨,尤其在选择性催化还原中。

[0225] 在氨的存在下,氨基气体的选择性催化还原(SCR)是可能的。这些氨基气体包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)和一氧化二氮(N₂O);这些具有不利的环境影响,如促进地面臭氧、产生酸雨和全球变暖。它们还引起和/或加剧医疗问题,如呼吸道问题。

[0226] 可以通过使排放物与氨一起通过催化剂如铂或钒上方来实现这些气体的去除。

[0227] 为了实现高效率,需要允许气体对单位面积催化剂的最大接触的大表面积。二氧化钛、氧化铝和沸石是常见的可提供这种大表面积的催化载体。

[0228] 存在两种主要的制造方法:i)由二氧化钛、氧化铝或沸石以及挤出前混入该载体的活性催化剂制成的挤出陶瓷蜂窝,和ii)陶瓷或金属蜂窝,其随后浸入含有二氧化钛和活性催化剂的浆料,其随后干燥;这称为洗涂层。

[0229] 在一个实施方案中,该催化多孔二氧化钛存在于负载体上。负载体材料的实例包括玻璃、陶瓷、金属、塑料、水泥、混凝土、沥青、织物和纸张。该负载体可以是多孔或非多孔的。多孔负载体的实例包括纤维毡、沸石或多孔膜。术语“在负载体上”是指在至少一部分负载体表面上提供该催化多孔二氧化钛。如果该负载体是多孔的,术语“在负载体上”进一步包括催化多孔二氧化钛存在于该负载体的一部分或所有孔隙中的可能性。

[0230] 在一个实施方案中,该二氧化钛颗粒可以用作选择性催化还原单元的载体或洗涂层。在此类实施方案中,需要制备具有大孔隙尺寸的二氧化钛颗粒,因为该多孔二氧化钛随后提供大的表面积。

[0231] 在一个此类实施方案中,可以制备该二氧化钛颗粒以便具有环形形状,因为当用

于诸如汽车的选择性催化还原(SCR)单元的应用和静态应用时,这种形状有助于改进的渗透性。

[0232] 在另一实施方案中,当制备该颗粒时,该二氧化钛溶胶可以在喷雾干燥前与活性催化剂混合。在此类实施方案中,需要制备具有大孔隙尺寸的二氧化钛颗粒,因为该多孔二氧化钛随后将提供大的表面积。这会获得具有催化活性的大表面积多孔材料。此类活性催化剂包括钌、铑、钯、铱、铂、锇、铁、钴、镍、铜、银、钨、钒、铬和钼。

[0233] 在再一实施方案中,制备具有大的孔隙尺寸的二氧化钛颗粒,因为该多孔二氧化钛随后将提供大的表面积,并且该二氧化钛溶胶在喷雾干燥前与有助于在暴露于提高的温度时保持其大表面积的化合物混合。在这方面已知的是,用于陶瓷挤出或用作洗涂层的二氧化钛可能因操作该催化剂时提高的温度而倾向于表面积降低。通过使用特定化合物,可以减轻这种影响。这些化合物包括来自前体如偏钨酸铵或仲钨酸铵的钨(vi)氧化物、来自前体如六水合硝酸镧的氧化镧、来自前体如六水合硝酸铈的氧化铈,以及来自前体如硅酸的氧化硅。可以使用一种或多种此类化合物。此类化合物可以在喷雾干燥前加入到该溶胶中。这些可以在喷雾干燥前立即并入,或可以在硫酸盐法的某部分过程中添加。例如,偏钨酸铵可以并入到硫酸盐法的沉淀步骤中。

[0234] 另一实施方案是在制造柴油机颗粒过滤器(DPF)/SCR组合单元中使用多孔二氧化钛。为了尝试在保持功效的同时降低单元的尺寸,制造商尝试在排放物控制系统中结合这两个单元。但是,通过使用常规二氧化钛作为过滤器,由于该结构低劣的孔隙率,将发生提高的背压。使用多孔二氧化钛将允许气体以降低的背压流经该过滤器,但是保持良好的气体与固体接触比。

[0235] 在本发明的一个实施方案中,可以制备该二氧化钛颗粒以具有环形形状,因为这种形状提供对气流的良好渗透性(DPF)和对选择性催化还原(SCR)的改进的比表面积。

[0236] 此外,该二氧化钛可涂有二氧化硅或类似物以提供改善的热稳定性。

[0237] 化学催化

[0238] 该二氧化钛颗粒可以产生大孔隙尺寸并因此产生高表面积的方式来制造。当设想涉及提供该二氧化钛作为催化剂负载体,如关于化学催化剂的最终用途时,这可为有利的。

[0239] 实例包括通过克劳斯(Claus)法在石油工业中的气体脱硫,由此该多孔二氧化钛珠粒充当催化剂以促进羰基硫化物和二硫化碳向硫化氢和二氧化碳的水解。二氧化钛已知与氧化铝基催化剂相比提供改进的转化率。在一个实施方案中,该多孔二氧化钛将提供改进的气体与固体接触,并由此增强化学催化过程如克劳斯法。

[0240] 在另一实施方案中,该多孔二氧化钛可以与粘合剂混合并挤出以产生用作化学催化剂或化学催化剂负载体的高表面积二氧化钛丸粒。

[0241] 在再一实施方案中,该多孔二氧化钛珠粒或挤出物可以经历浸渍过程,由此助催化剂如钼、镍、钴等等或其混合物可以浸入到该多孔二氧化钛的孔隙中。

[0242] 在另一实施方案中,添加热稳定剂(如偏钨酸铵或仲钨酸铵,来自前体如六水合硝酸镧的氧化镧,来自前体如六水合硝酸铈的氧化铈和来自前体如硅酸的氧化硅)可用于通过在提高的温度下保持高BET表面积来改善催化剂性能。

[0243] 光催化实施方案——自清洁、抗菌、空气净化

[0244] 该二氧化钛颗粒可以产生大孔隙尺寸并因此产生高表面积的方式来制造。当设想催化性最终用途如涉及光催化时,这可为有益的。

[0245] 公知的是,TiO₂是一种有效和良性的光催化剂。具有大于或等于TiO₂的带隙(对于锐钛矿相为3.2eV)的能量的光子撞击TiO₂晶体,向电子提供能量,电子进而从价带跳跃至未占据的导带。这导致在导带中的电子对和在价带中的正性电子空穴。这进而可以分别与O₂反应以形成羟基自由基O₂⁻和与H₂O反应以形成羟基基团OH。这些基团是极度活性的,并会降解有机物。

[0246] 在一个实施方案中,可以提供具有大表面积的多孔二氧化钛,因为这将在表面处产生更多电子对和空穴,并因此更具有光催化性。当并入材料如外用涂料、混凝土、瓷砖、挤出的陶瓷面砖(fascias)、塑料、织物等等时,其可用于自清洁目的。

[0247] 在另一实施方案中,可以提供多孔但并非纳米级(例如具有1微米或更大的颗粒尺寸)的二氧化钛材料,其将导致较低程度的光散射/较低的折射率,允许该多孔二氧化钛在有色体系中用于自清洁,同时与颜料二氧化钛相比具有较低的着色力。

[0248] 在另一实施方案中,在二氧化钛颗粒的制造过程中可以加入掺杂剂。这导致该多孔二氧化钛中催化效力的进一步改进。此外,某些掺杂剂可以改变带隙,并由此可以改变该催化剂在不同光波长下的响应性。掺杂剂的实例包括i)贵金属:金、镍、氮、钯、铂、铑、银、锡和钒,ii)阳离子金属:铝、铈、铬、钴、铜、铒、铕、钆、铁、镧、锰、钼、钕、镍、锇、镨、铼、钌、钐、钒和锌,以及iii)阴离子非金属:碳、氟、氮、磷和硫。

[0249] 在一个实施方案中,该催化多孔二氧化钛可以与反应物流体混合并用可见光照射以提供反应物流体的一种或多种组分的化学反应。该催化多孔二氧化钛可以随后从该流体中回收并再循环用于另一部分反应物流体。该催化多孔二氧化钛可用于替代常见的金属催化剂如钴、镍、铜、金、铱、镧、镍、锇、铂、钯、铑、钌、银、锶、钇和锡。

[0250] 在另一实施方案中,该催化多孔二氧化钛存在于负载体上,反应物流体可流动接触该负载体与该组合物,在用光照射时,提供该反应物流体的一种或多种组分的化学反应。在这种配置中,该催化多孔二氧化钛可以暴露于恒定的流体流而不需要在进行反应后将该催化多孔二氧化钛与该流体分离。例如,催化多孔二氧化钛可以施加到负载体上,例如汽车排气系统,其中该排气系统已经装有可见光或UV光源,如导光纤光源或LED光源。在汽车发动机运行过程中照射该催化多孔二氧化钛可以将发动机中产生的有机物和其它污染物降解成环境可接受的物质。

[0251] 在另一实施方案中,该催化多孔二氧化钛可以存在于与各种环境致污物或污染物,如灰尘、油脂与其它有机和无机致污物和污染物接触的表面上。将该催化多孔二氧化钛(任选为包含该催化多孔二氧化钛的制剂的形式)施加到表面上,并用UV/可见光照射该表面,同时该致污物或污染物接触该表面。在暴露于UV/可见光时,该表面变成“自清洁”的,因为其使致污物或污染物降解或失活。例如,自清洁玻璃可具有施加在玻璃一侧或两侧上的该催化多孔二氧化钛的透明或半透明涂层。当该玻璃暴露于UV/可见光时,接触该玻璃的致污物随后被降解。

[0252] 在另一实施方案中,该催化多孔二氧化钛可以存在于暴露于微生物(如细菌和真菌)和/或病毒的表面上。在暴露于UV/可见光时,此类表面可以是“消毒表面”,因为其破坏该表面上存在的微生物和/或病毒或使其失活。例如,在住宅、商业或医院环境中的表面可

以具有施加在该表面上的该催化多孔二氧化钛的涂层。当该表面暴露于UV/可见光时,接触该表面的微生物和/或病毒随后被破坏或失活。可以制成消毒表面的实例包括台面、地板、墙壁、手柄、开关、旋钮、键盘、电话、床架和医疗器械的表面。

[0253] 该催化多孔二氧化钛还可以施加到表面以提供该表面的临时消毒。例如,可以将该催化多孔二氧化钛引入清洁组合物中。该清洁组合物可以是液体、泡沫或洗剂的形式。将该清洁组合物施加到表面,接着将该表面暴露于UV/可见光,可以造成该表面上存在的微生物或病毒的破坏或失活。此类清洁组合物可以配制为在皮肤上使用以提供消毒个人护理产物。

[0254] 在再一实施方案中,该催化多孔二氧化钛可用于复合材料,包括聚合物复合材料、织物和非织造材料。例如,该催化多孔二氧化钛可以与纤维一起并入纺织织物。这些织物在暴露于UV/可见光时可以降解与该织物接触的致污物,导致自清洁和/或自消毒织物。

[0255] 该催化多孔二氧化钛还可以用于空气和/或水净化。例如,该催化多孔二氧化钛可以与被污染的空气或水混合并用UV/可见光照射。空气或水中的致污物可以被降解为挥发性的或更容易从空气或水中分离的物质。例如,含有有机物质和卤化物质的致污物可以被降解为二氧化碳和卤离子,其随后可以与空气或水分离。在空气净化的情况下,致污物如单独或共同的NO和NO₂和VOC的降解也会导致更清洁的空气和空气中的气味控制。

[0256] 药物释放

[0257] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是中空的,或是多孔的,具有大尺寸孔隙,或是具有高度粗糙表面的球形。这些二氧化钛颗粒可以在药物递送体系中用作载体,由此活性成分浸渍到中空颗粒中或渗透到高度多孔颗粒的孔隙中。

[0258] 该低密度多孔颗粒由于它们的产生良好的肺分散性的空气动力学形状可以理想地用于肺部药物递送。

[0259] 在另一实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是中空的,或是多孔的,具有大尺寸孔隙,或是具有高度粗糙表面的球形,并且这些颗粒用活性成分浸渍并随后在可降解涂料中涂覆,由此该涂层在例如递送至消化道后降解。递送类型包括立即释放、热敏释放和受控释放。

[0260] 另一实施方案包括在一种方法中制备具有大孔隙尺寸的二氧化钛颗粒,由此还将磁铁矿或另一可检测物质浸渍到该多孔二氧化钛中。或者,制备具有大孔隙尺寸的二氧化钛颗粒,接着通过喷雾干燥该二氧化钛溶胶与该磁铁矿或其它可检测物质来包封磁铁矿(或另一种可检测物质)。以这种方式制备的颗粒适于用作用于诊断目的如造影的血管内探针。

[0261] 另一实施方案包括在一种方法中制备具有大孔隙尺寸的二氧化钛颗粒和/或中空二氧化钛颗粒和/或高度粗糙球形二氧化钛颗粒,由此还将活性物质浸渍到该中空/多孔/粗糙表面的二氧化钛中。这些颗粒可以用作用于主动或被动靶向的药物递送体系。

[0262] 可生物降解包装

[0263] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是中空的,或是多孔的,具有大尺寸孔隙,或是具有高度粗糙表面的球形。这些二氧化钛颗粒可以用作在预定时间后生物降解包装的手段。

[0264] 这包括使用经预定时间段光催化降解的化合物包封该颗粒。所述颗粒随后随着时

间开始光催化降解混入其的包装。

[0265] Nb掺杂用于导电涂料

[0266] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是中空的,或是多孔的,具有大尺寸孔隙。这些二氧化钛颗粒可以用铌掺杂。因此,可以改变该二氧化钛的半导体性质,使得该颗粒变成导体。该颗粒可以随后用于导电涂料。

[0267] 在这方面,可产生基于此类掺杂颗粒的导电涂料,用于显示器屏幕或有机发光二极管。具有相对大的颗粒尺寸(高于纳米尺寸,例如直径为1微米或更大)的多孔或中空二氧化钛颗粒与为其颜料性质而制造的二氧化钛相比表现出较低程度的光散射。结果可产生透明涂层,其可用于显示目的。

[0268] 在一个实施方案中,通过本发明的方法制造多孔或中空二氧化钛颗粒并在生产过程中已经掺杂有铌。这些表现出透明性和导电性,并可以用于诸如显示器屏幕设备或有机发光二极管的应用。

[0269] 染料敏化太阳能电池(DSSC)

[0270] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。

[0271] 该二氧化钛的半导体性质结合这种大表面积和高度多孔结构意味着这些颗粒可以在DSSC(染料敏化太阳能电池)中用作半导体膜。

[0272] 例如,当染料分子通过暴露于光被激发时产生电流。激发的染料分子将电子转移进入到二氧化钛材料的导带,其将电子传导至集流体,所述集流体连接到具有负载的电路。该二氧化钛的高度多孔结构提供高表面积,并因此提供染料分子向该多孔二氧化钛结构上的高水平吸附,由此导致提高的电池效率。

[0273] 在进一步的实施方案中,该多孔二氧化钛材料可以在柔性DSSC中用作半导体膜。由于聚集颗粒中改善的初级颗粒接触,低温固化是可能的,由此导致跨越该颗粒的有效导电性。例如,可以在需要低固化温度的柔性塑料基材上产生DSSC。

[0274] 在再一实施方案中,用于DSSC的敏化染料可以在制造该二氧化钛的过程中或在获得干燥的二氧化钛后加入到该二氧化钛的孔隙结构中。因此将提供预先负载染料的材料,由此消除制造DSSC时干燥该电极的冗长过程。这将减少时间和DSSC生产的复杂性,并潜在地提高染料到催化材料上的吸收,因此提高该电池的潜在效率。

[0275] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有受控的孔隙尺寸。

[0276] 在DSSC应用中,对该二氧化钛颗粒而言有用的是可以对最终用途具体调整它们的孔隙结构。在该DSSC应用中,该TiO₂具有吸附到其表面上的染料,并且电解质可接触的染料越多,与TiO₂接触越多,电子传递越好。因此,通过调整该孔隙体系(例如在孔隙数量、孔隙尺寸方面),可以改进该太阳能电池的潜在效率。

[0277] UV防护

[0278] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。该颗粒优选大于纳米尺寸,例如1微米或更大的直径。

[0279] 由于这些颗粒具有相对大的颗粒尺寸,以及高度结构化的多孔性质,类似于气凝胶,该颗粒将具有低折射率。因此该颗粒可用于提供具有UV防护性质的材料,例如涂料。该

材料可以是透明的。

[0280] 在一个此类实施方案中,可以对该多孔二氧化钛赋予氧化硅的涂层;这将锁定该TiO₂的光活性,并由此制造用于UV防护的优异产物。

[0281] 这些颗粒可用于个人护理产物和化妆品制剂,如遮光剂、保湿剂、彩色粉底、唇膏、润唇膏、足部护理产物和油膏。这些颗粒还可以用于涂料和石工制剂,如用于汽车涂料、木材涂料、建筑涂料、玻璃涂料、地板、游泳池表面和水泥或混凝土涂料。

[0282] 在一个实施方案中,该多孔二氧化钛颗粒可以用氧化硅涂覆以提供在塑料中使用的效果UV防护剂。例如,涂覆氧化硅的颗粒可以并入聚合物,如塑料容器、窗框、建筑壁板等等,并可以向该聚合物提供对UV光的防护。这会使暴露于UV光的塑料具有更大的耐用性和寿命。

[0283] 在另一实施方案中,该颗粒可以包封在氧化硅中,例如稳定的纳米二氧化硅溶胶可以在干燥前与该TiO₂溶胶混合。随后在有利于包封的条件下喷雾干燥该合物;由于较小的氧化硅纳米颗粒在喷雾干燥过程中迁移到液滴的外边缘,因此获得包封在氧化硅中的二氧化钛珠粒。这将提供充分包封在氧化硅中的颗粒,并因此提供具有有效的UV防护性质的颗粒,该颗粒可用于需要UV防护涂层的任何情况。

[0284] 在进一步的实施方案中,该多孔氧化钛材料可以掺杂有金属,如Fe、Cr、Mn、Ce、Ni、Cu、Sn、Al、Pb、Ag、Zr、Zn、Co、Mo和W,或非金属如B、C、N、P、As、S、Se、Te、F、Cl、Br和I。用这些元素掺杂可以导致催化性质的提高和/或催化性质的降低;因此可提高UV防护性质。例如,共沉淀可用于将过渡金属掺杂到该二氧化钛晶格中,由此将掺杂剂添加到二氧化钛硫酸盐液中;其随后沉淀出来,获得掺杂的二氧化钛。由于带隙改变以减少光催化,这随后改善了UV防护。

[0285] 在一个附加实施方案中,可以对该多孔二氧化钛施以煅烧;这将晶体结构由锐钛矿结构转化为金红石结构。这因此使该颗粒的光活性降低,因为二氧化钛的金红石结构与锐钛矿形式相比光活性较低。当然,金红石二氧化钛颗粒也可以首先在该溶胶中制备。使用金红石二氧化钛可有助于UV防护应用,如上文所述那些。

[0286] CICP(复合无机着色颜料)

[0287] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。

[0288] 该多孔二氧化钛材料因其高度多孔性质和高表面积可以用作CICP材料的基底。

[0289] 例如,该二氧化钛基底可以与一种或多种金属离子如锑、铬、镍、锰、铁、铌、锡、钨、钒、锌或钴结合。可以随后煅烧该混合物以提供高度着色的高色度颜料。

[0290] 水裂解

[0291] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙。

[0292] 在一个此类实施方案中,该多孔二氧化钛材料可以用作催化材料用于经由水裂解产生氢和氧。

[0293] 例如,含有该催化组合物的水可以通过用UV/可见光照射水时的光催化分解成氢和氧。或者,这种分解可以在具有四元(quaternary)氧化物的光阳极的光化学电池中进行。使用光电化学电池的益处在于其可以由该电池单独收集氢和氧。

[0294] 锂离子电池

[0295] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙。

[0296] 在一个此类实施方案中,由于高度多孔的性质和聚集颗粒中良好的颗粒间接触,该多孔二氧化钛材料可以在锂离子电池中用作电极。这提供了锂离子的有效输送和有利的离子交换比,这导致高的充/放电容量值和良好的动力学特性。与使用常规碳负电极电池相比,这还具有较少的安全性问题。

[0297] 传感器

[0298] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。

[0299] 在此类实施方案中,二氧化钛的半导体和催化性质可用于感测气体。因此该二氧化钛颗粒可以用作传感器材料。

[0300] 感测过程主要是 TiO_2 表面和气体分子之间的表面过程;因此该多孔颗粒因高度多孔结构和大表面积证明是优异的候选者。

[0301] 二氧化钛可以用作气体传感器,因为二氧化钛的导电性可以随着环境的化学组成而改变。可以在一种环境中测量该二氧化钛颗粒(或含有该二氧化钛颗粒的材料)的电阻,并与对照环境中的电阻进行比较。实测电阻与对照电阻之间的差值可以与该环境中气体的量和/或种类相关联。

[0302] 可以识别和/或测量的气体的实例包括氢、一氧化碳、硫化氢和水、丙酮、乙醇和甲醇。某些基于二氧化钛的气体传感器可以在低温下使用,而其它气体传感器适于提高的温度。

[0303] 在一个附加实施方案中,该多孔二氧化钛可以掺杂有金属如Al、Pd、Pt、Nb、Cr、Pt、Ta、K和La;这将改善该多孔二氧化钛颗粒用作气体分析仪的选择性和灵敏性。

[0304] 燃料电池

[0305] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。

[0306] 在一个此类实施方案中,由于所述高表面积及其半导体性质,该多孔二氧化钛颗粒可以用作燃料电池中的催化剂载体,尤其在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中。

[0307] PEMFC通过使用燃料(通常为氢,但是在一些情况下为有机化合物如甲醇)来运行。该燃料电池由阳极、阴极和电解质组成。阳极由催化剂(通常为铂)组成;其氧化该燃料。带正电荷的颗粒移动穿过聚合物电解质膜,而带负电荷的电子必须穿过外电路向阴极运行,由此导致发电。该阴极也由催化剂(通常为铂)组成以便将带正电荷的颗粒还原为 H_2O 。

[0308] 该铂催化剂通常负载在多孔碳载体上;但是通过本发明的方法制得的多孔二氧化钛颗粒因其大表面积和优异的电子传输性质而证明为有效的载体介质。它们将具有与碳载体相比改善的稳定性。

[0309] 水净化

[0310] 在一个实施方案中,可以按照本发明制备二氧化钛颗粒以便是多孔的,具有大尺寸孔隙,并具有高表面积。优选地,该颗粒大于纳米尺寸,例如直径为1微米或更大。

[0311] 在一个此类实施方案中,具有大表面积和大颗粒尺寸的高度多孔产物与其催化组

合物结合意味着该多孔二氧化钛颗粒可用于水净化领域。因此该二氧化钛颗粒可以用作水净化材料。

[0312] 例如,该二氧化钛颗粒可以与被污染的水混合并用UV/可见光照射。水中的致污物可以被降解为挥发性的或更容易从水中分离的物质。例如,含有有机物质和卤化物质的致污物可以被降解为二氧化碳和卤离子,其随后可以与水分离。

[0313] 目前问题出现于使用纳米二氧化钛颗粒;该问题在于从水中分离该纳米颗粒。但是,按照本发明的方法制得的多孔二氧化钛颗粒可以具有大于纳米级的颗粒尺寸,由此从水中过滤该TiO₂颗粒将更容易和更有效。

[0314] 但是,该颗粒仍表现出纳米二氧化钛的有益性质,如大表面积和高光催化活性。因此,该颗粒与纳米二氧化钛颗粒同样有效,如果不是更有效的话。

[0315] 在一个此类实施方案中,该多孔二氧化钛颗粒可以掺杂有金属,如Fe、Cr、Mn、Ce、Ni、Cu、Sn、Al、Pb、Ag、Zr、Zn、Co、Mo和W,或非金属如B、C、N、P、As、S、Se、Te、F、Cl、Br和I。这种掺杂导致带隙的变化,并由此导致光催化性质的提高,因此提高了其在水净化系统中使用的有效性。

[0316] 参照下列实施例和附图将以非限制性方式进一步描述本发明。

[0317] 附图概述

[0318] 图1是实施例2中获得的产物颗粒的通过扫描电子显微镜法(SEM)获得的图像。

[0319] 图2a是在实施例3中在沉淀时使用6%成核获得的产物颗粒的使用透射电子显微镜法(TEM)获得的图像。

[0320] 图2b-2f是在实施例3中通过硫酸盐沉淀分别在6%、2%、1%、0.5%和0.1%成核水平下制得的胶束的使用透射电子显微镜法(TEM)获得的图像。

[0321] 图3a-3e是在实施例4中分别在5.5、4.5、3.25、2和1.5的pH值下获得的产物颗粒的通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

[0322] 图4a是使用15%氧化硅作为掺杂剂制备的在实施例6中获得的产物颗粒的通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

[0323] 图4b是使用10%W₀作为掺杂剂制备的在实施例6中获得的产物颗粒的通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

[0324] 图5a-5d是分别在110℃、150℃、200℃、250℃的干燥器入口温度下对具有1%固体的溶胶在实施例7中获得的干燥产物颗粒通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

[0325] 图6a-6d是分别在110℃、150℃、200℃、250℃的干燥器入口温度下对具有10%固体的溶胶在实施例7中获得的干燥产物颗粒通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

[0326] 图7a-7d是分别在110℃、150℃、200℃、250℃的干燥器入口温度下对具有17%固体的溶胶在实施例7中获得的干燥产物颗粒通过扫描电子显微镜(SEM)获得的图像。

实施例

[0327] 实施例1

[0328] 通过按照W02011/033286的方法进行的6%成核的沉淀获得浓缩的锐钛矿二氧化钛溶胶。该溶胶的样品在(a)105℃和(b)200℃下热干燥。

[0329] 采用BET法测定各干燥样品的比表面积。

[0330]	样品	热干燥样品	
		105℃	200℃
	BET 比表面积 (m ² /g)	280.9	311.2

[0331] 当用施加的更高干燥温度重复进行时,该颗粒的形状更环形,并具有更高的比表面积。

[0332] 实施例2

[0333] 使用清洁的Scarlino金红石核(洗涤至无盐,0.5ms/cm)制备浓缩二氧化钛溶胶。如W02011/033286中概述的方法那样制造该溶胶。在这方面,将洗涤的Scarlino核胶溶至pH 1.5,加入10%的柠檬酸,加入MIPA以便使该pH为8,并随后将颗粒洗涤至<2ms/cm。

[0334] 随后使用Lab Plant Super 7实验室喷雾干燥机在110℃下以17%喷雾干燥该浓缩溶胶。

[0335] 采用BET法测定该样品的比表面积。通过压汞法和氮吸附等温线来测量孔隙尺寸和孔隙体积。

[0336]

BET SSA (m ² /g)	87.52
汞 大孔隙尺寸(微米)	1.7018
汞 小孔隙尺寸(纳米)	23.1
氮 大孔隙尺寸(纳米)	40.65
氮 小孔隙尺寸(纳米)	1.4
孔隙体积 赫 (cm ³ /g)	0.36
孔隙体积 氮 (cm ³ /g)	0.31

[0337] 进行扫描电子显微镜法(SEM)以便对获得的产物的颗粒成像。获得的图像显示在图1中。

[0338] 当以施加更高干燥温度重复进行该试验时,该颗粒的形状变得更环形,并具有更高的比表面积。

[0339] 由此本发明适用于金红石材料和锐钛矿。

[0340] 实施例3

[0341] 通过按照W02011/033286的方法进行的沉淀获得几种不同的浓缩二氧化钛溶胶产物。在沉淀时使用不同的成核水平获得这些。一种具有1%成核的沉淀,一种具有2%成核的沉淀并且一种具有6%成核的沉淀。

[0342] 使用LabPlant SD-05实验室喷雾干燥机将来自各产物的样品喷雾干燥。

[0343] 使用BET法测定各干燥样品的比表面积。

[0344] 使用压汞法并使用Micromeritics AutoPore IV孔隙率计来测量该孔隙尺寸。

[0345]

沉淀时的%成核	1	2	6
BET SSA (m ² /g)	219.8	269.1	314.5
孔隙尺寸 (nm)	9.5	6.7	4.3

[0346] 可以看出,通过使用较低水平的成核,该孔隙尺寸(直径)更高。

[0347] 这证实了本发明人所确定的观点,即通过控制成核程度,并因此通过控制胶束尺寸,可以控制所得二氧化钛颗粒中的孔隙尺寸,较低的成核水平导致所得二氧化钛颗粒中较大的孔隙尺寸。

[0348] 因此,可以通过合适地控制二氧化钛制造过程中的参数来获得最终产物中所需的一组性质。

[0349] 还进行了透射电子显微镜法(TEM)以便对沉淀时采用6%成核获得的产物颗粒成像。获得的图像显示在图2a中。

[0350] 随后进行透射电子显微镜法(TEM)以便对在6%、2%、1%、0.5%和0.1%的成核水平下通过硫酸盐沉淀制得的胶束成像。获得的图像分别显示在图2b-2f中。

[0351] 可以看出,采用0.1%或更低的成核水平可以获得大至150纳米或更大的胶束尺寸。通过提高该成核水平,胶束尺寸降低。因此,可以控制胶束尺寸。因此,可以控制所得二氧化钛颗粒中的孔隙尺寸。

[0352] 如上所述,本发明人已经确定,通过控制胶束尺寸,可以控制所得二氧化钛颗粒中的孔隙尺寸,较大的胶束导致所得二氧化钛颗粒中较大的孔隙尺寸。

[0353] 因此,可以通过合适地控制二氧化钛制造过程中的参数来获得最终产物中所需的一组性质。

[0354] 实施例4

[0355] 按照W02011/033286的方法通过Mecklenberg沉淀获得一系列浓缩浆料。在沉淀时采用6%的成核水平。用胶溶剂胶溶该二氧化钛浆料以实现不同的pH水平(1.5、2、3.25、4.5和5.5)。盐酸用作胶溶剂。

[0356] 在Brookhaven机器(BI-XDC X射线盘式离心机)上使用X射线沉降法测定该浆料的絮凝尺寸。

来自胶溶的 pH	5.5	4.5	3.25	2	1.5
浆料中絮凝产物的尺寸 (nm)	1319	962	957	33	14

[0358] 可以看出,在接近等电点(pH 5-6)的pH下存在更多絮凝,并且该浆料较少分散。

[0359] 这导向更大的孔隙尺寸。这还导向具有粗糙外表面并且看起来“毛茸茸”的颗粒。这通过使用扫描电子显微镜来图示。

[0360] 在这方面,进行扫描电子显微镜法(SEM)以便对获得的产物颗粒成像。获得的图像显示在图3a-e中。图3a是pH 5.5,图3b是pH 4.5,图3c是pH 3.25,图3d是pH 2,并且图3e是pH 1.5。

[0361] 可以看出,在接近等电点(pH 5-6)的pH下,获得更大的孔隙尺寸,该颗粒具有粗糙外表面并且看起来“毛茸茸”。当pH移动远离等电点时,获得更小的孔隙尺寸,该颗粒具有更光滑的外表面,并且是环形或球形。

[0362] 实施例5

[0363] 按照W02011/033286的方法通过Mecklenberg沉淀获得一系列浓缩溶胶。在沉淀时

采用1.8%的成核水平,进行胶溶至pH 1.5,并加入柠檬酸(分散剂)。

[0364] 用不同水平的柠檬酸(1%、2.3%、3%和10%)作为分散剂制备该溶胶以获得具有不同絮凝程度的一系列溶胶。随后,加入MIPA以便将pH变为8。该颗粒随后保持未洗涤或进行洗涤(以获得<2ms/cm的电导率)。随后使用LabPlant Super 7实验室喷雾干燥机喷雾干燥该溶胶。

[0365] 随后经由BET法分析该干燥样品的表面积,并通过压汞法和氮吸附等温线分析孔隙率。

[0366]

柠檬酸水平 (%)	1	2. 3	3	10
电导率 (ms/cm ⁻¹)	20. 6	21. 1	19. 8	20. 6
BET SSA (m ² /g)	177. 8	179. 9	136	75. 4
汞 大孔隙尺寸(微米)	2. 599	1. 9317	2. 2885	1. 5703
汞 小孔隙尺寸(纳米)	14. 2	14. 2	13. 1	11. 2
氮 大孔隙尺寸(纳米)	39. 6	42. 5	33. 5	26. 5
氮 小孔隙尺寸(纳米)	0. 67	0. 67	0. 66	0. 64

[0367]

柠檬酸水平 (%)	1	2. 3	3	10
电导率 (ms/cm ⁻¹)	<2	<2	<2	<2
BET SSA (m ² /g)	248. 8	254. 1	258	239. 6
汞 大孔隙尺寸(微米)	1. 8142	1. 6069	1. 59	1. 9178
汞 小孔隙尺寸(纳米)	14. 9	13. 2	11. 4	8. 9
氮 大孔隙尺寸(纳米)	33. 5	26. 7	21. 1	14. 8
氮 小孔隙尺寸(纳米)	0. 81	0. 54	0. 54	0. 56

[0368] 当使用较低量的分散剂时,等电点更接近该浆料的pH。这导致该浆料较少分散。

[0369] 从结果可以看出,使用较低量的分散剂(1%和2.3%)在洗涤和未洗涤的产物中均导致大的表面积。使用较低量的分散剂(1%和2.3%)在洗涤和未洗涤的产物中还均导致颗粒中更大的孔隙尺寸。

[0370] 孔隙率结果显示三个不同的孔隙尺寸区域:

[0371] ●>1微米=颗粒之间的空腔

[0372] ●5-20纳米=颗粒中的孔隙(在胶束之间)

[0373] ●<0.6纳米=胶束中的孔隙。

[0374] 该颗粒的洗涤降低了盐水平，并因此降低了电导率。当盐水平(由此的电导率)降低时，存在较少的导致颗粒之间斥力的电荷，并因此颗粒可以更紧密地堆积在一起。此外，留下此前被盐填充的间隙。这意味着可以实现更高的表面积。

[0375] 此外，当电导率降低时，该溶胶的胶凝行为似乎降低，在该溶胶中颗粒的更高浓度是可能的。

[0376] 实施例6

[0377] 以70:30下降比和10分钟下降时间(获得23纳米的模态胶束尺寸)使用Blumenfeld法制备一系列凝胶。以WO 2011/033286中概述的标准方法制备一种溶胶。另一种溶胶在沉淀时用偏钨酸铵形式的10% WO₃掺杂，并随后按照WO 2011/033286中概述的方法进行处理。随着以硅酸形式加入的10% 氧化硅制备最终的溶胶；其在胶溶阶段后添加，通过使硅酸钠穿过离子交换柱来制造硅酸，随后如WO 2011/033286中那样制备溶胶。

[0378] 随后使用Lab Plant Super 7实验室喷雾干燥机喷雾干燥该溶胶。

[0379] 进行扫描电子显微镜法(SEM)以便对获得的掺杂产物的颗粒成像。获得的图像显示在图4a-b中。图4a为15%二氧化硅，图4b为10% WO₃。

[0380] 随后在500 °C下煅烧该喷雾干燥的多孔二氧化钛样品5小时、1天、3天和7天。随后经由BET法测量煅烧样品的比表面积。

[0381]

变量	在 500°C 下煅烧后的 BET SSA (m ² /g)				
	对照	5 小时	1 天	3 天	7 天
标准	301. 3	84. 8	77. 7	70. 5	65. 3
标准+10% WO ₃	257. 7	113. 6	112. 5	102. 0	100. 4
标准+15% SiO ₂	278. 1	265. 2	262. 8	257. 2	255. 4

[0382] 可以看出，使用掺杂剂导致改善的热稳定性。特别地，使用SiO₂掺杂剂获得了其中即使在高温煅烧一段延长时间后该颗粒也足够稳定以保持其大表面积的产物。

[0383] 实施例7

[0384] 在沉淀时采用6%的成核水平通过Mecklenberg法制备一系列溶胶。以标准方式制备该溶胶，并稀释至不同水平以提供一系列固体含量(1重量%、10重量%、17重量%和25重量%固体)下的溶胶。

[0385] 该溶胶随后经由Lab Plant实验室喷雾干燥机干燥，并使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer仪器经由激光衍射法测量颗粒尺寸。

[0386]

干燥器进料浓度(重量%)	1%	10%	17%	25%
颗粒尺寸(微米) Malvern	3.05	6.75	8.59	10.17

[0387] 因此可以看出，可以通过控制喷雾干燥器进料的固体含量来控制颗粒尺寸，更高的固体含量导致更大的颗粒。

[0388] 改变进入干燥器的入口温度(110 °C、150 °C、200 °C、250 °C)以评估该干燥温度对含有1%固体、10%固体和17%固体的溶胶的影响。

[0389] 进行扫描电子显微镜法 (SEM) 以便对获得的干燥产物的颗粒成像。获得的图像显示在图5a-d (1% 固体)、图6a-d (10% 固体) 和图7a-d (17% 固体) 中。

[0390] 在各种情况下, 图像a是在110°C下干燥后, 图像b是在150°C下干燥后, 图像c是在200°C下干燥后, 图像d是在250°C下干燥后。

[0391] 因此可以看出, 可以经由喷雾干燥器入口温度来控制颗粒形状。较低的入口温度提供更球形的颗粒(其可以是中空的), 而更高的温度导致形成环形(油炸圈饼形状) 颗粒。

[0392] 实施例8

[0393] 通过按照W02011/033286的方法进行的沉淀获得浓缩二氧化钛溶胶。

[0394] 所用样品来自6% 成核的Mecklenburg沉淀, 其已经胶溶至pH 1.5, 添加10% 的柠檬酸, MIPA中和并CFF洗涤至<2ms/cm。

[0395] 该溶胶使用实验室规模的Lab Plant Super 7喷雾干燥机喷雾干燥以形成多孔球形颗粒。该溶胶的固体浓度为17重量%, 并在110°C的温度下喷雾干燥。

[0396] 干燥的颗粒随后以100克/升的浓度分散在水中。

[0397] 所得分散体随后使用高剪切Silverson混合机研磨30分钟。使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer激光衍射仪器测量该颗粒尺寸。在研磨之前(0分钟)、在研磨过程中(在10分钟和20分钟处) 和在研磨后(在30分钟处) 进行测量。

[0398]

研磨时间	0分钟	10分钟	20分钟	30分钟
d (v, 0.1) 微米	2.24	1.99	1.95	1.98
d (v, 0.5) 微米	6.55	6.09	5.98	5.79
d (4, 3) 微米	8.05	6.89	6.55	6.18
d (v, 0.9) 微米	14.64	12.64	11.9	10.81
模式颗粒尺寸微米	7.99	7.15	7.13	7.02

[0399] 这显示了获得的颗粒在高剪切力下是非常稳定的。

[0400] 随后重复该试验, 但是喷雾干燥的颗粒在研磨前在500°C下热处理7天, 以评估在热处理后是否仍然保持该颗粒的稳定性。

[0401] 再一次, 使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer激光衍射仪器测量该颗粒尺寸。在研磨之前(0分钟)、在研磨过程中(在10分钟和20分钟处) 和在研磨后(在30分钟处) 进行测量。

[0402]

研磨时间	0分钟	10分钟	20分钟	30分钟
d (v, 0.1) 微米	2.64	2.96	2.34	2.30
d (v, 0.5) 微米	6.64	7.46	6.01	5.78
d (4, 3) 微米	8.03	8.85	6.95	6.65
d (v, 0.9) 微米	14.70	16.02	11.85	11.32
模式颗粒尺寸微米	7.92	9.16	7.05	6.94

[0403] 可以看出, 该颗粒甚至在热处理后在高剪切力下仍保持非常稳定。

[0404] 高剪切混合稳定性对预测牢固性有重要意义, 并显示对机械应力(包括压缩力, 如催化剂装置中的那些) 的良好耐受性。这种牢固性例如在涉及催化的最终用途中, 尤其在该

催化剂产物的制造中需要挤出法时,如在SCR和混合SCR/DPF中具有重要意义。

[0405] 实施例9

[0406] 通过按照BS4359:Part 2:1982进行的试验获得布莱恩数据,比较通过本发明获得的环形颗粒和通过本发明获得的球形颗粒。

[0407] 两个样品均获自实施例7。

[0408] 该环形样品是在10重量%固体的浓度下喷雾干燥和在250°C下喷雾干燥的样品(即图6d中显示的产物)。

[0409] 该球形样品是在10重量%固体的浓度下喷雾干燥和在110°C下喷雾干燥的样品(即图6a中显示的产物)。

[0410]

样品	环形	球形
布莱恩孔隙率	0.720	0.688
布莱恩试验- cm^2/g	21180	19869
SG(比重计)- g/cm^3	3.08	2.98

[0411] 可以看出,通过本发明获得的环形颗粒与通过本发明获得的球形颗粒相比具有改进的孔隙率。

[0412] 这表明,当设想最终应用需要良好的渗透性时,本发明的方法可以确保获得环形形状颗粒的方式进行。这例如可以是在诸如SCR和混合SCR/DPF的最终用途中的情况。

[0413] 实施例10

[0414] 通过按照W02011/033286的方法进行的沉淀获得浓缩二氧化钛溶胶产物。这些经由Blumenfeld法使用不同的下降比获得。各自具有10分钟的下降时间。

[0415] 通过CPS盘式离心机颗粒尺寸分析仪测量该二氧化钛溶胶的胶束尺寸。

[0416] 使用LabPlant SD-05实验室喷雾干燥机喷雾干燥来自各产物的样品。采用BET法测试各个干燥样品的比表面积。使用Micromeritics AutoPore IV孔隙率计采用压汞法测量孔隙尺寸。

[0417] 在这些试验中可以看出,通过改变下降比,可以控制胶束尺寸,并可以进而控制孔隙尺寸。在这方面,当下降比由70:30上升至90:10时,该胶束尺寸提高,孔隙尺寸提高,表面积降低。

[0418]

下降比	90:10	70:30
胶束尺寸(纳米)	56.7	22.1
孔隙尺寸(纳米)	23.4	3.6
SSA(m^2/g)	170.1	295.1

[0419] 上表中所列的结果清楚地表明,改变下降比具有显著效果:下降比由90:10变为70:30将胶束尺寸降低超过2.5倍,由此导致明显更小的孔隙尺寸和因此更大的比表面积值。

[0420] 因此,可以通过合适地控制二氧化钛制造过程中的参数来获得最终产物中所需的一组性质。例如,如果在产物中需要较小的孔隙尺寸(和较高的SSA),可以选择较低的下降比。

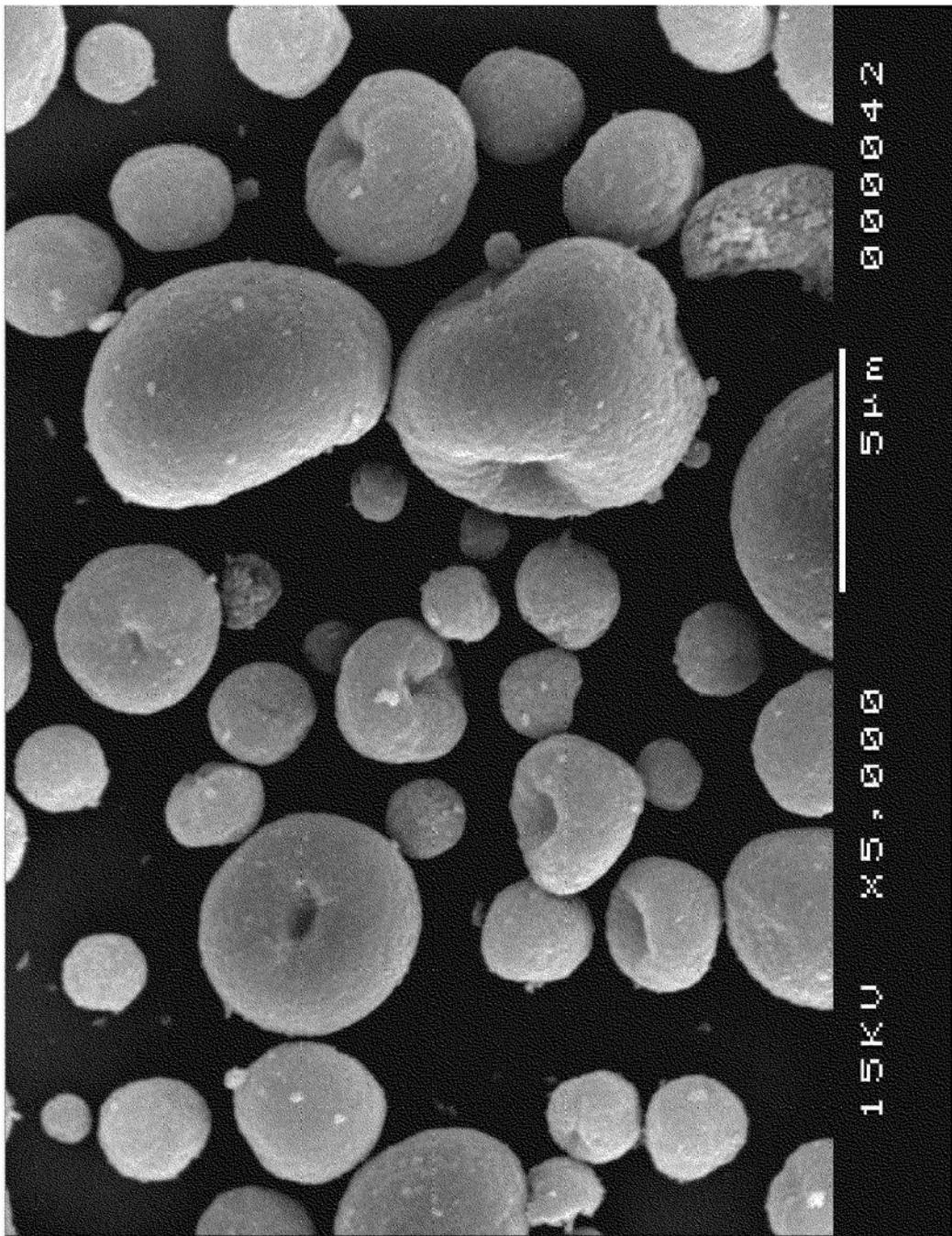


图1

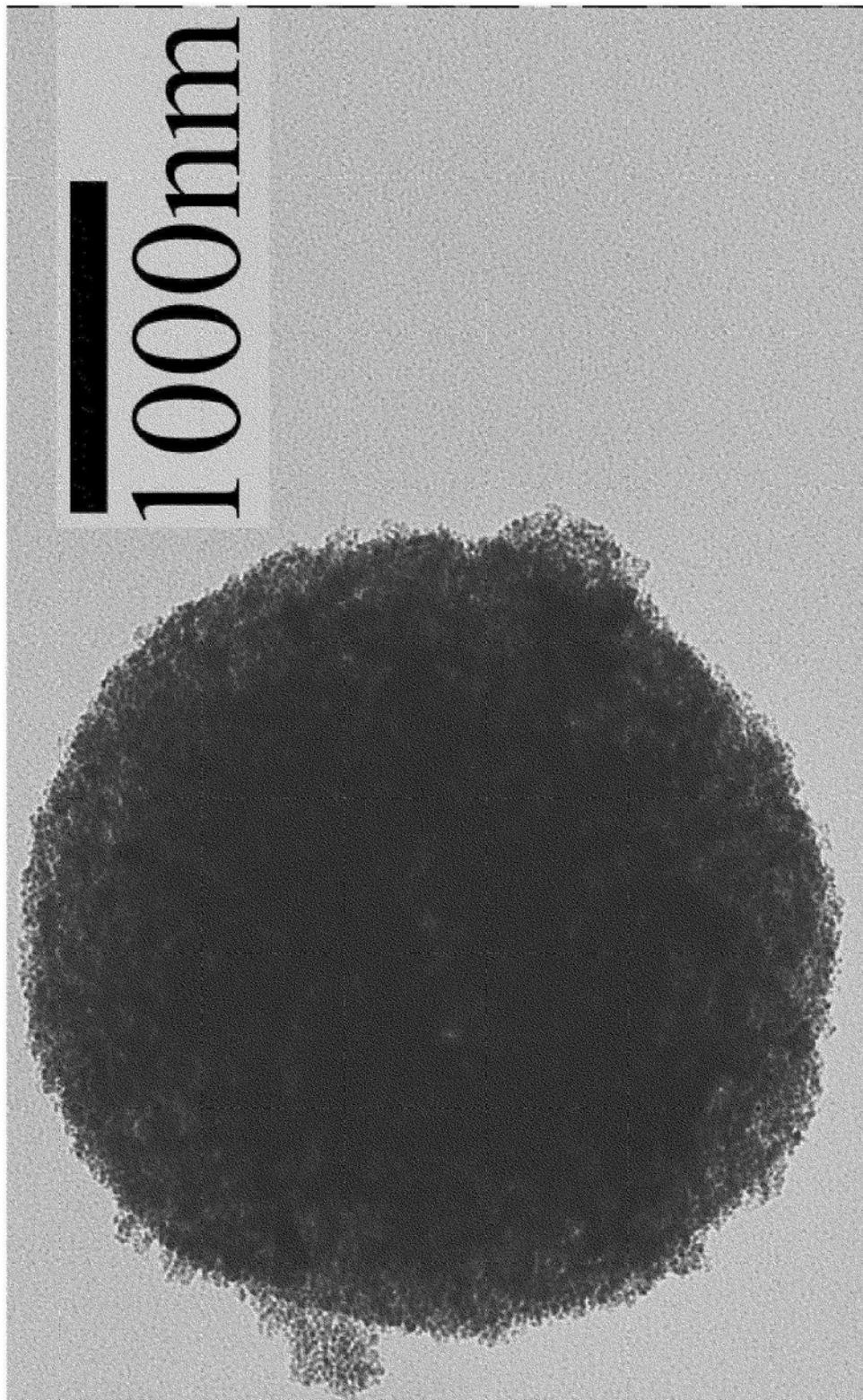


图2a

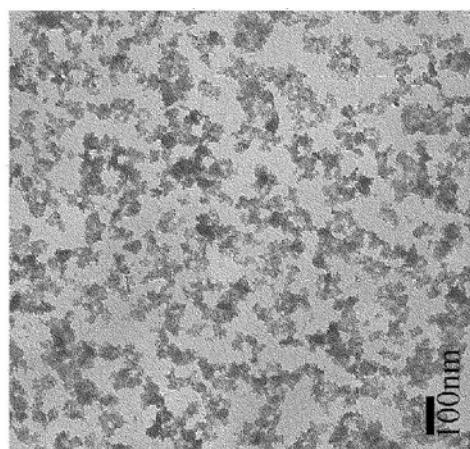


图2b

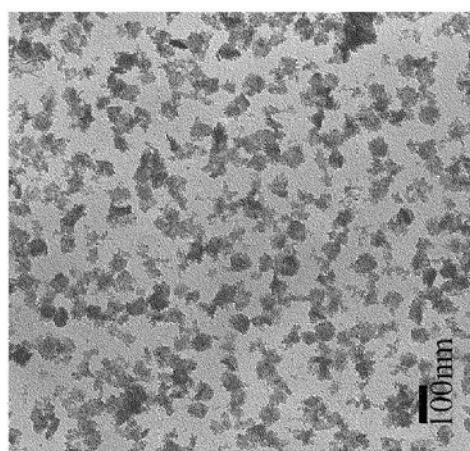


图2c

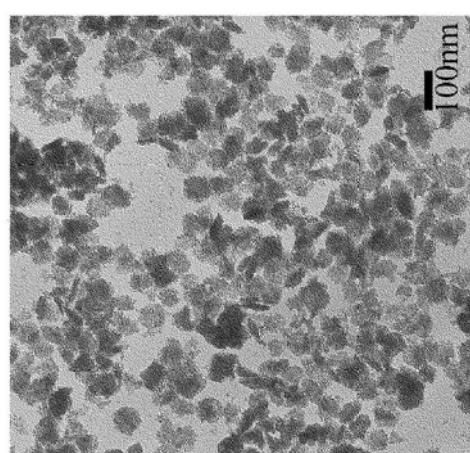


图2d

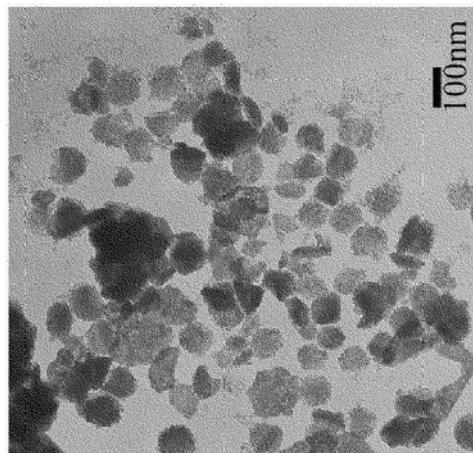


图2e

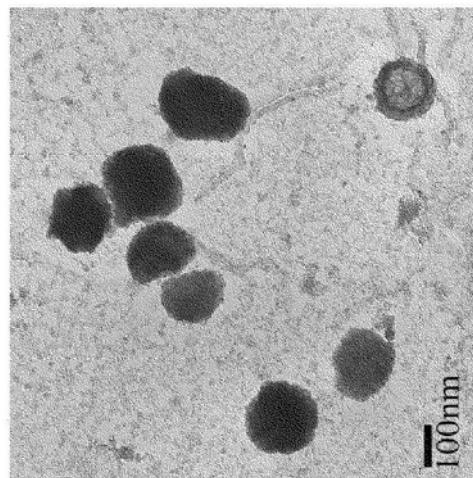


图2f

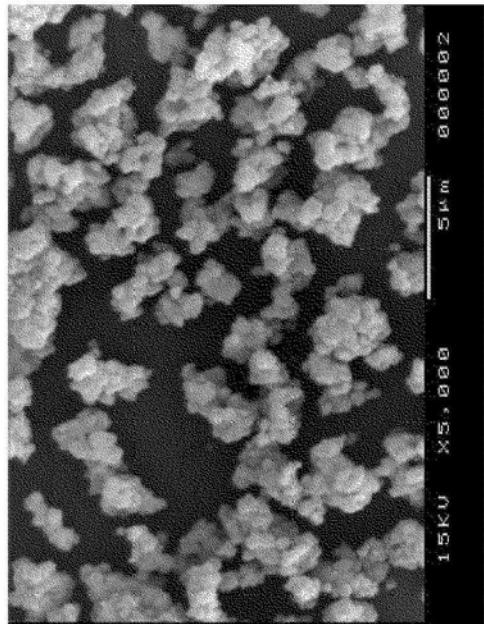


图3a

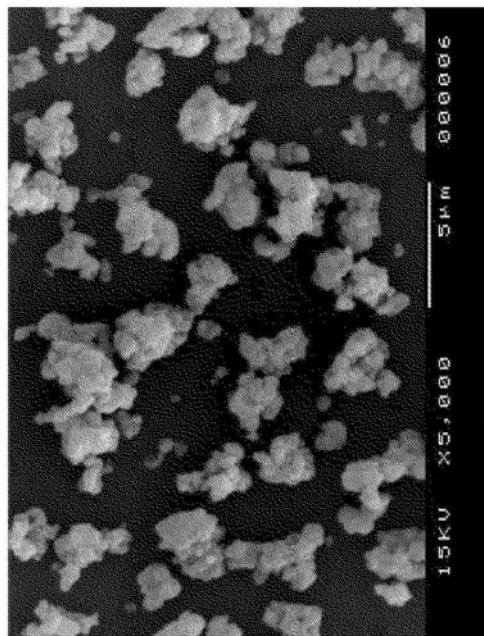


图3b

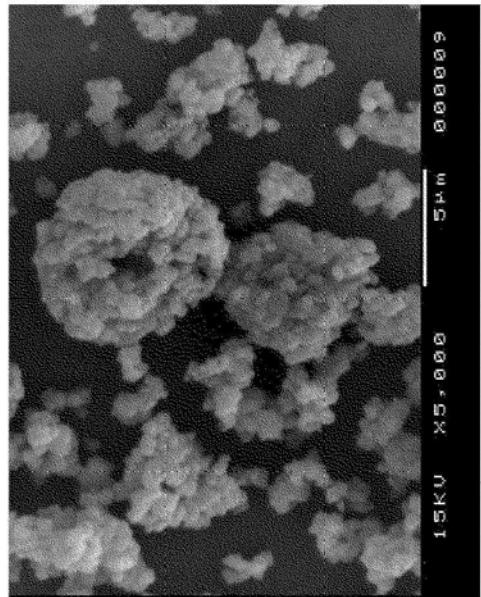


图3c

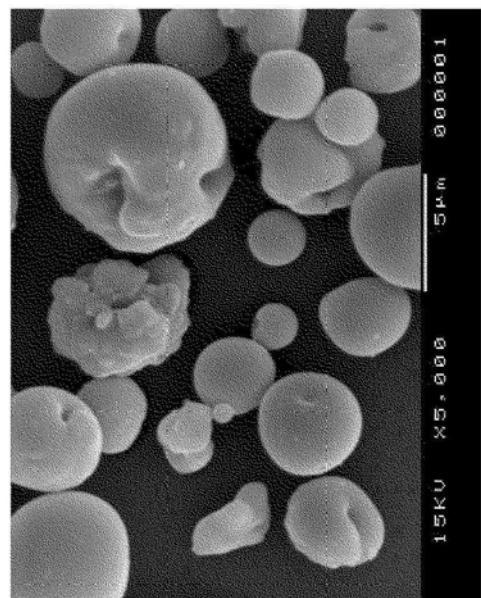


图3d

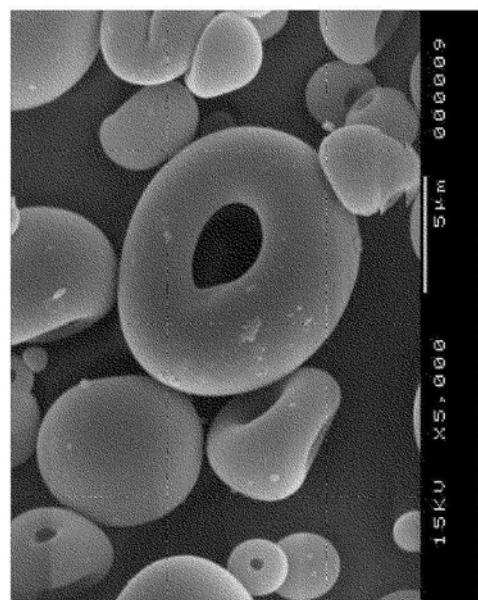


图3e

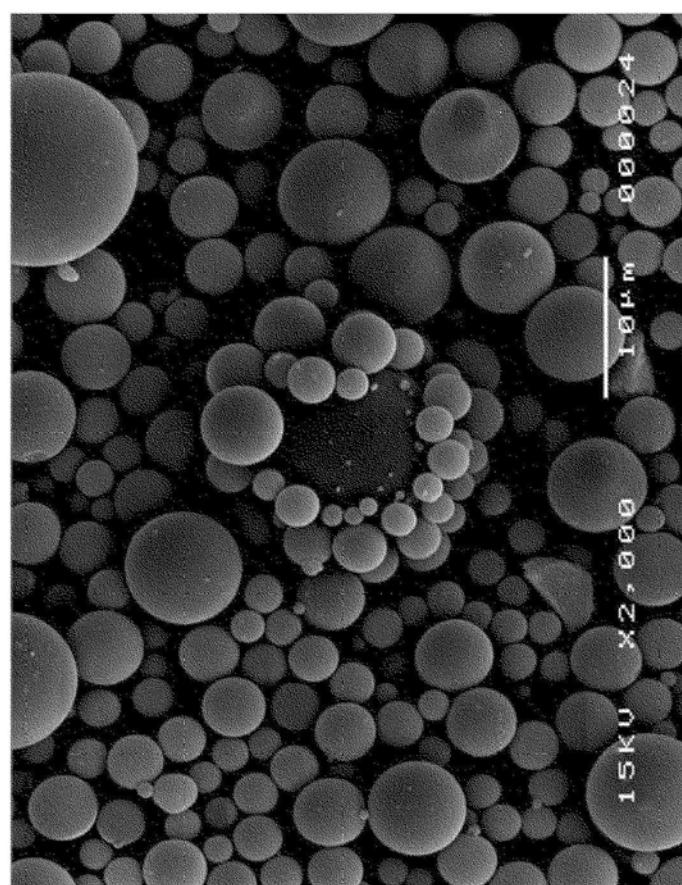


图4a

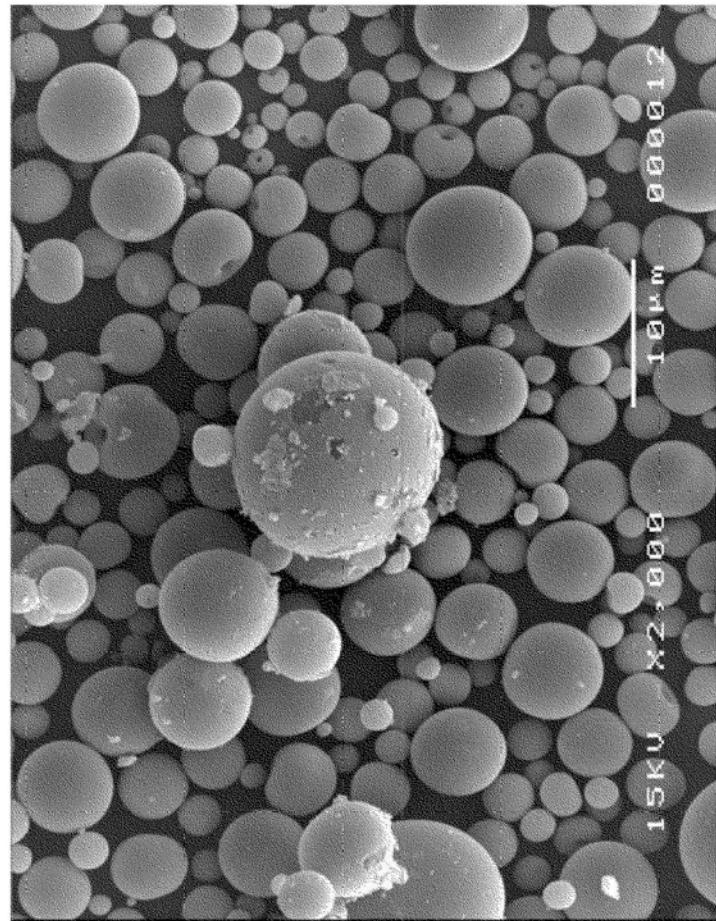


图4b

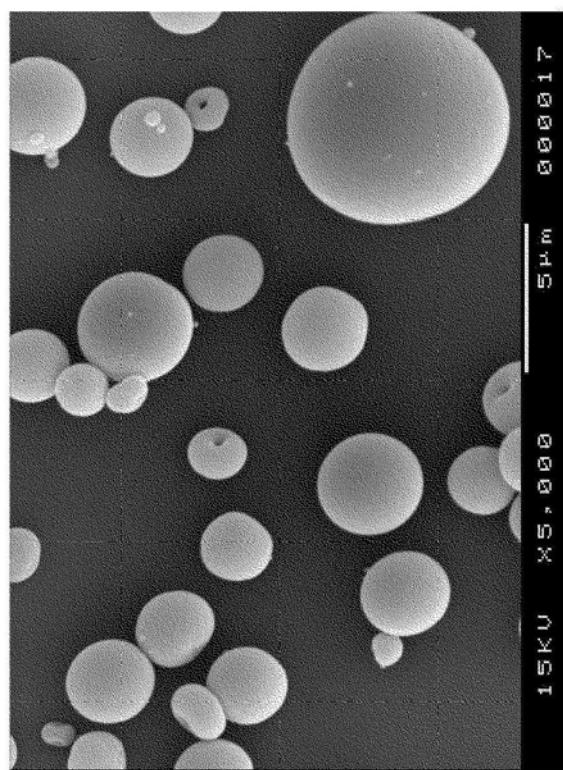


图5a

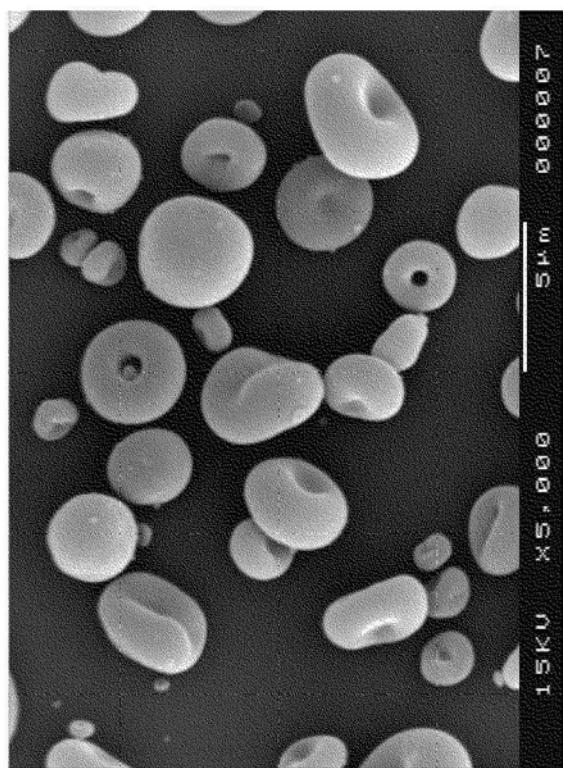


图5b

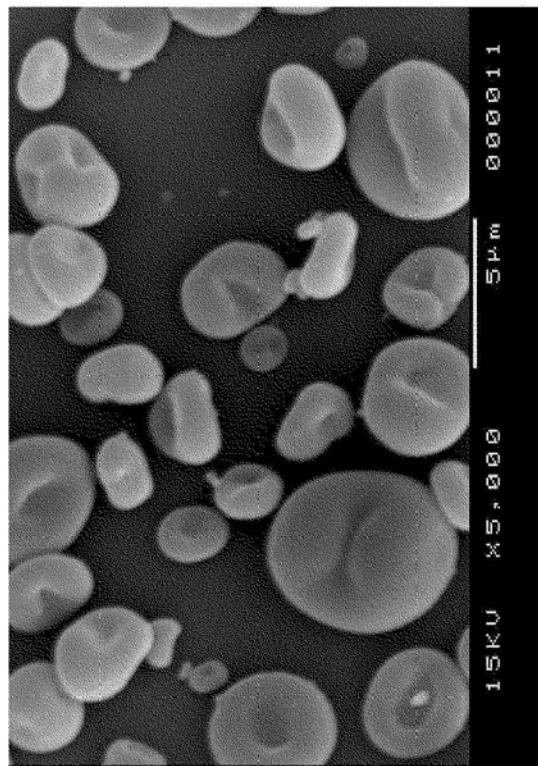


图5c

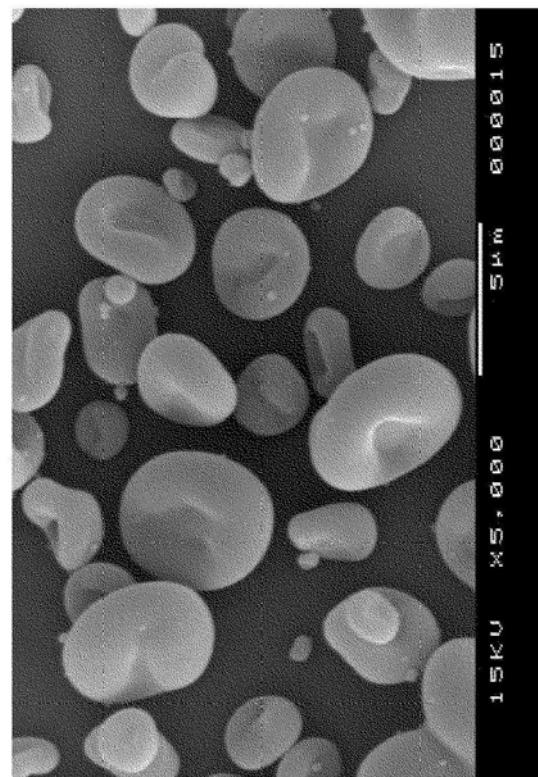


图5d

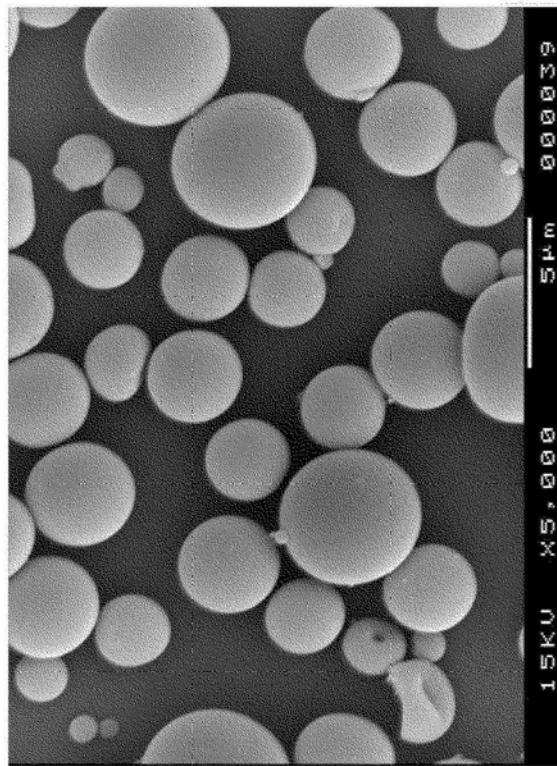


图6a

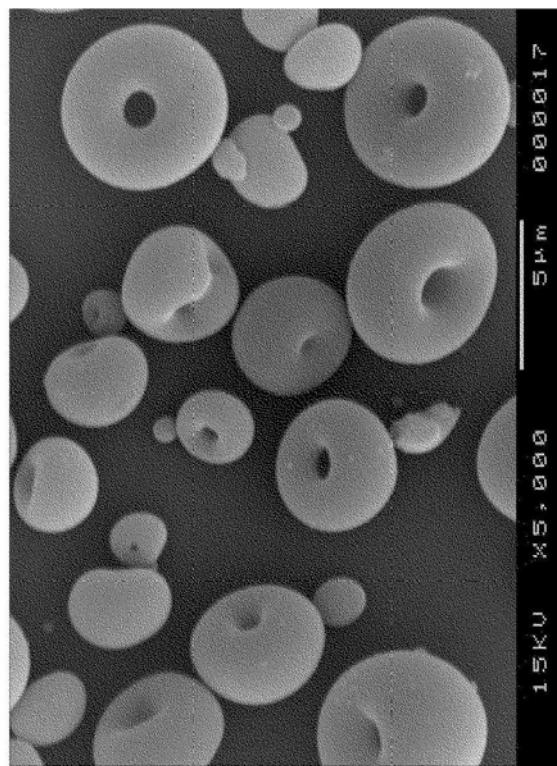


图6b

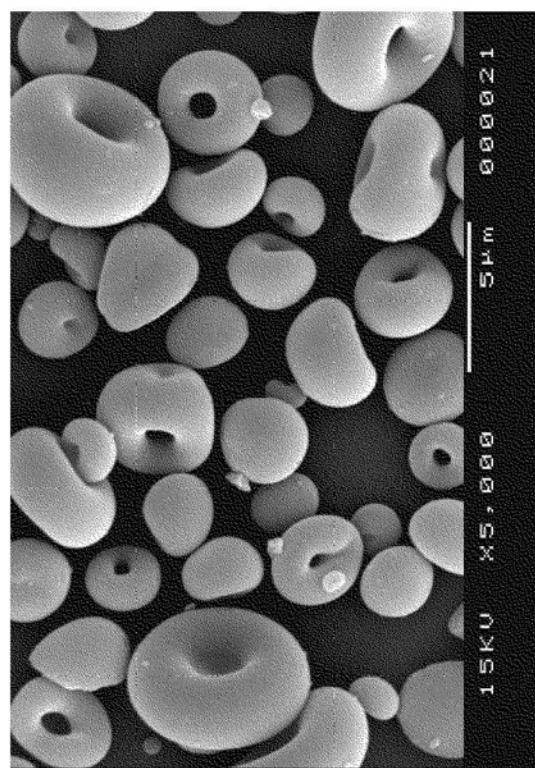


图6c

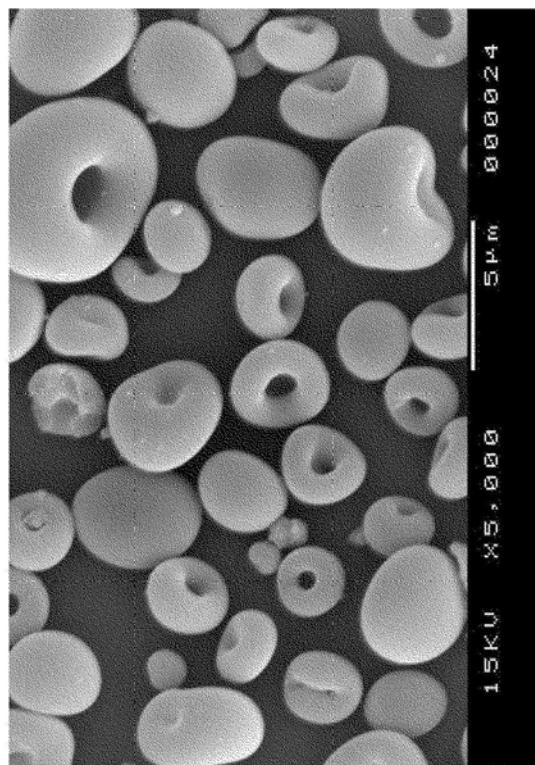


图6d

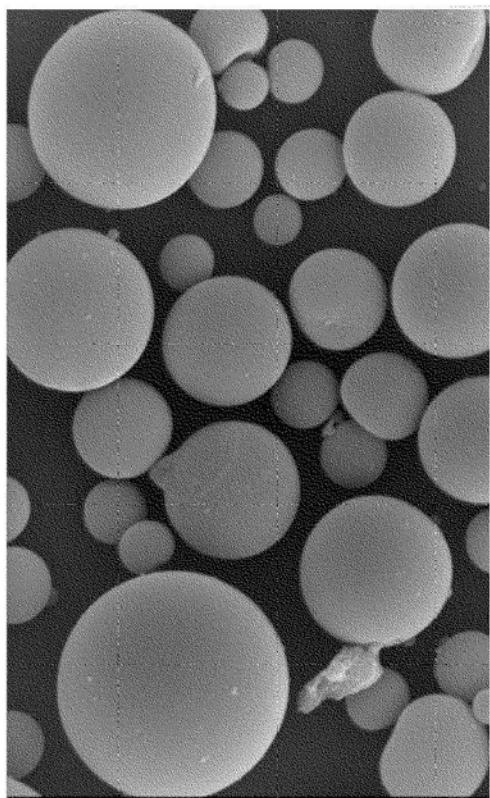


图7a

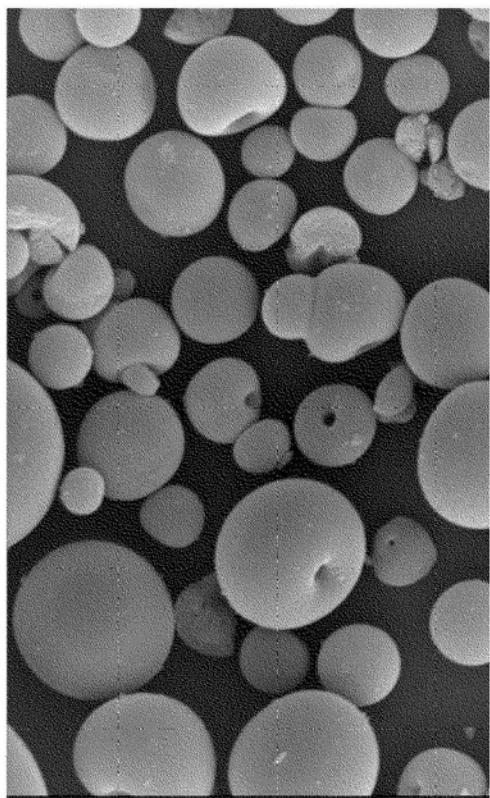


图7b

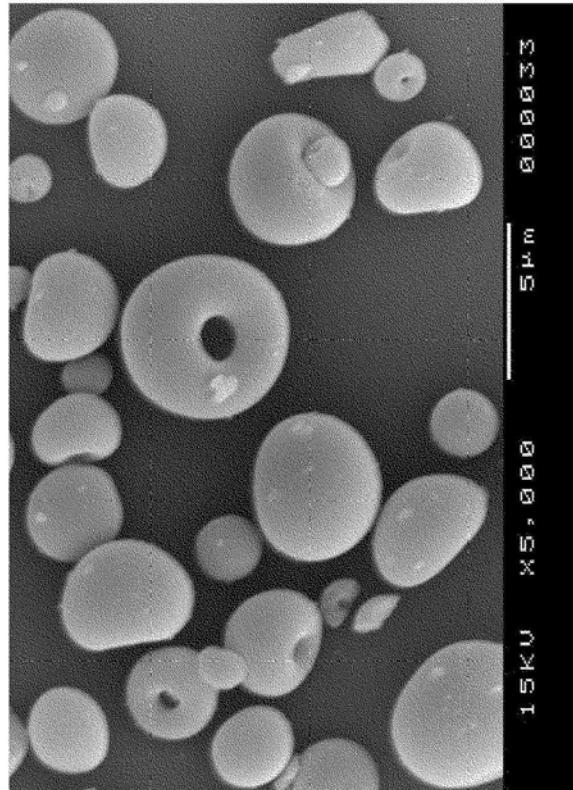


图7c

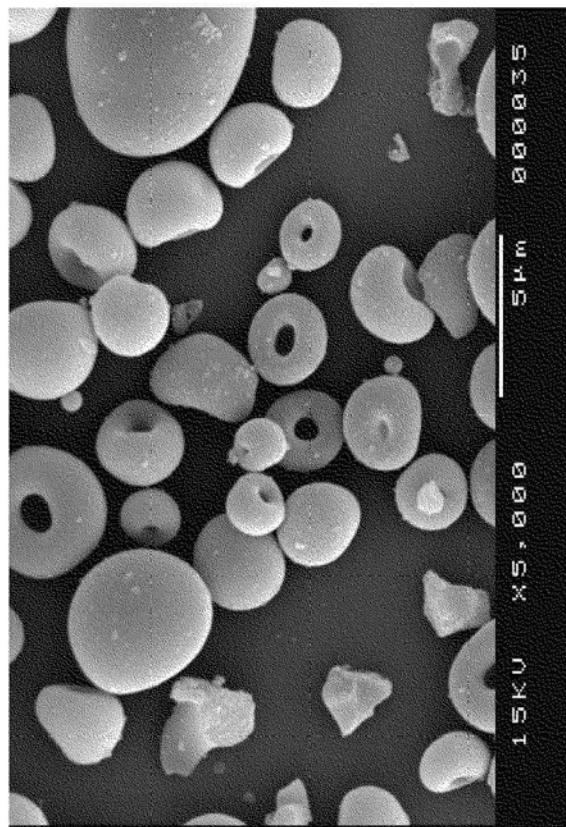


图7d