

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

二氧化鈦粒子及其製備方法

TITANIA PARTICLES AND A PROCESS FOR THEIR
PRODUCTION

【技術領域】

本發明一般而言係關於二氧化鈦粒子及其製備方法及用途。

【先前技術】

二氧化鈦(titanium dioxide/titania)為熟知的且具有多種應用，包括化妝品、個人護理產品、塑膠、表面塗層、自清潔表面、藥物傳遞及醫療器件、作為催化載體材料及用於光伏打應用中。

存在兩種製造原始二氧化鈦之主要方法：硫酸鹽法及氯化物法。

硫酸鹽法係基於鈦鐵礦或二氧化鈦渣於濃縮硫酸中之消化。在以硫酸鐵形式移除鐵之後，加熱溶液且用水稀釋。鈦水解形成含氧硫酸鈦沈澱物，其進一步經處理以產生TiO₂顏料。

氯化物法依賴於含鈦礦石或中間產物之碳熱氯化以形成TiCl₄，繼之以TiCl₄之氣相氧化。

可藉由含有二氧化鈦之漿料之pH調節而自該漿料絮凝及/或沈澱二氧化鈦。

如藉由任何已知方法獲得的用於二氧化鈦之後處理方法可包含以下中之一或多者：乾燥、研磨、過濾、洗滌及封裝。

許多應用需要二氧化鈦具有較大比表面積(例如大於200 m²/g)以增加功效。特定言之，此係由於該等較大表面積產生增加之氣體與固

體接觸比或增加之液體與固體接觸比。可藉由使用二氧化鈦之奈米粒子(亦即具有小於100 nm之直徑之粒子)達成該等較大比表面積且此為當前正常方法。

然而，使用奈米材料已自一些領域吸引宣傳及關注。一般而言，已在奈米材料之環境健康及安全性影響方面產生許多爭論。

亦可存在可能需要將表面積/孔隙率控制在一定範圍內之應用；最大可能之比表面積未必總是所需的。

亦需要具有適合於材料之所需最終用途之粒子形狀的二氧化鈦材料。取決於預期用途，不同粒子形狀可為更適當的。

因此，本發明人已鑑別明顯需要准許在製造二氧化鈦粒子時控制形態(亦即形式及結構)之方法。形態可尤其與二氧化鈦粒子之孔徑(其轉而影響粒子之比表面積)及/或二氧化鈦粒子之形狀(例如就粒子形狀是否為球形或是否存在諸如環形(亦即圓環圖型形狀)之替代形狀，以及粒子是否「疏鬆」或具有光滑表面而言)有關。

就此而言，尤其需要能夠在製造二氧化鈦粒子時控制孔隙率(且因此控制比表面積)及/或在製造二氧化鈦粒子時控制粒子形狀以使得可製備具有用於所需應用之適合之孔隙率及/或形狀之粒子。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明提供一種製備具有所需形態之二氧化鈦粒子之方法，該方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

且接著

乾燥該溶膠以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其特徵在於藉由應用以下標準中之一或多者控制乾燥二氧化鈦粒子之形態：

(a) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含TiO₂漿料產生二氧化

鈦溶膠，且控制在沈澱期間形成之膠束之尺寸，

(b) 自含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠且控制漿料之pH以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度，

(c) 自含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠且調節二氧化鈦之等電點以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度；

(d) 藉由施加熱量來乾燥二氧化鈦溶膠且控制在乾燥步驟期間使用之溫度。

就此而言，形態係指二氧化鈦粒子之形式及結構。形態包括(但不限於)二氧化鈦粒子中之孔隙之尺寸(其轉而影響粒子之比表面積)及二氧化鈦粒子之形狀。

在一個該態樣中，本發明提供一種製備具有所需形態之二氧化鈦粒子之方法，該方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

且接著

乾燥該溶膠以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其特徵在於：

(A) 藉由應用以下標準中之一或多者控制乾燥二氧化鈦粒子之孔徑：

(A-i) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠，且控制在沈澱期間形成之膠束之尺寸，

(A-ii) 自含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠且控制漿料之pH以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度，

(A-iii) 自含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠且調節二氧化鈦之等電點以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度；

及/或

(B) 藉由應用以下標準中之一或多者控制乾燥二氧化鈦粒子之形

狀：

(B-i) 自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠且控制漿料之pH以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度，

(B-ii) 藉由施加熱量來乾燥二氧化鈦溶膠且控制在乾燥步驟期間使用之溫度。

在第二態樣中，本發明亦提供在藉由硫酸鹽法中之沈澱步驟製備二氧化鈦溶膠期間受控成核(在彼之前乾燥該溶膠)之用途，其中控制在沈澱期間形成之膠束之尺寸以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之形態。較佳地，控制沈澱以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之孔徑及/或比表面積。

在第三態樣中，本發明亦提供在自二氧化鈦漿料製備二氧化鈦溶膠期間受控絮凝(在彼之前乾燥該溶膠)之用途，其中藉由調節漿料之pH控制溶膠之絮凝程度以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之形態。較佳地，控制絮凝以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之孔徑及/或比表面積及/或粒子形狀。可將pH調節為更靠近二氧化鈦之等電點，因此存在較大程度之絮凝，或可將pH調節為距二氧化鈦之等電點更遠，因此存在較小程度之絮凝。

在第四態樣中，本發明亦提供在形成二氧化鈦溶膠期間或之後受控絮凝(在彼之前乾燥該溶膠)之用途，其中藉由調節二氧化鈦之等電點控制溶膠之絮凝程度以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之形態。較佳地，控制絮凝以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之孔徑及/或比表面積。可調節等電點以更靠近漿料/溶膠之pH，因此存在較大程度之絮凝，或可將等電點調節為距漿料/溶膠之pH更遠，因此存在較小程度之絮凝。

在第五態樣中，本發明亦提供在自二氧化鈦溶膠製備乾燥二氧化鈦粒子期間受控乾燥之用途，其中控制在乾燥步驟期間使用之溫度

以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之形態。較佳地，控制溫度以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之粒子形狀。

本發明因此准許形成具有所需形態(例如就所需孔徑及/或所需粒子形狀而言)之二氧化鈦。本發明可實踐於具有一系列粒度之二氧化鈦上，包括奈米、中型及宏觀粒子。

其可例如用於提供具有較大比表面積之二氧化鈦，但其可用於期望避免使用奈米材料之需要的應用中。

在本發明之第六態樣中，一種製備二氧化鈦之方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

且接著

對該溶膠進行噴霧乾燥以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其特徵在於藉由以下各者控制乾燥二氧化鈦粒子之形態：

(i) 自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠且藉由添加膠溶劑將漿料之pH控制為距二氧化鈦之等電點3個pH單位或3個pH單位以上以減少二氧化鈦溶膠之絮凝程度；或

(ii) 自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠且藉由添加分散劑將等電點調節為距漿料之pH 3個pH單位或3個pH單位以上以減少二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

此方法為有益的，因為藉由將膠溶期間之pH控制為遠離等電點(其通常將在約pH 5-6處)，或藉由將等電點調節為遠離漿料之pH，溶膠將完全分散(不絮凝)。在此之後繼之以噴霧乾燥處理產生尺寸相對較小(30 μm或30 μm以下之粒徑)且具有高完整性、對包括高剪切混合之外力具有抗性之光滑彎曲外表面之粒子產物。粒子可為球形或環形，但具有連續外部彎曲(凸狀)表面。

在一個實施例中，藉由添加膠溶劑將漿料之pH調節為與二氧化鈦之等電點相距3.5個pH單位或3.5個pH單位以上，或4個pH單位或4

個pH單位以上，諸如4至6個pH單位，以減少二氧化鈦溶膠之絮凝程度。藉由添加任何適合之膠溶劑(其實例陳述於下文中)調節漿料之pH。一種適合之膠溶劑為單質子酸，諸如鹽酸，其將降低pH且使其遠離等電點。

在一個實施例中，藉由添加分散劑將二氧化鈦之等電點調節為與漿料之pH相距3.5個pH單位或3.5個pH單位以上，或4個pH單位或4個pH單位以上，諸如4至6個pH單位，以減少二氧化鈦溶膠之絮凝程度。藉由添加任何適合之分散劑(其實例陳述於下文中)調節二氧化鈦之等電點。一種適合之分散劑為 α -羥基羧酸，諸如檸檬酸。

在一個實施例中，該方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

且接著

對該溶膠進行噴霧乾燥以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其特徵在於藉由以下各者控制乾燥二氧化鈦粒子之形態：

自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠且藉由添加膠溶劑將漿料之pH控制在1至3範圍內以減少二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

此方法為有益的，因為藉由將膠溶期間之pH控制為較低，溶膠將完全分散(不絮凝)。在此之後繼之以噴霧乾燥處理產生尺寸相對較小(30 μ m或30 μ m以下之粒徑)且具有高完整性、對包括高剪切混合之外力具有抗性之光滑彎曲外表面之粒子產物。粒子可為球形或環形，但具有連續外部彎曲(凸狀)表面。

在一較佳實施例中，藉由添加膠溶劑將漿料之pH控制在1至2、尤其為1至1.5範圍內以使二氧化鈦溶膠之絮凝程度減小/最小化。

儘管可使用任何膠溶劑，但在一個實施例中，藉由添加鹽酸或另一單質子酸作為膠溶劑控制漿料之pH。

在第六態樣之方法中，可在添加分散劑/添加膠溶劑之後，隨後

中和溶膠(例如藉由單異丙醇胺-被稱為MIPA)。可例如使用交叉流過濾移除過量可溶鹽以達到所需導電性，舉例而言，洗滌可將導電性減小至 $<2\text{ ms/cm}$ 。

可藉由控制在噴霧乾燥步驟期間使用之溫度進一步控制乾燥二氧化鈦粒子之形態；在一個該實施例中，噴霧乾燥之溫度控制在50至 150°C ，諸如75至 140°C 或100至 125°C 範圍內。此另外幫助製備小型強粒子，其較佳為球形的。

在一個實施例中，噴霧乾燥之溶膠可具有1%至35% wt/wt，例如2%至25% wt/wt或5至20% wt/wt或10%至18% wt/wt之固體含量。

可藉由在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含 TiO_2 漿料產生二氧化鈦溶膠進一步控制乾燥二氧化鈦粒子之形態，其中將在沈澱期間形成之膠束之尺寸控制在10至150 nm，諸如15至125 nm或20至100 nm範圍內。

將在沈澱期間形成之膠束之尺寸控制在20至50 nm範圍內可為適當的。舉例而言，在一個實施例中，其尺寸可為20至45 nm或20至40 nm或25至45 nm或25至40 nm。

在一個該實施例中，藉由使用梅克倫堡沈澱(Mecklenburg precipitation)控制在沈澱期間形成之膠束之尺寸，成核程度在0.1至15 wt%，例如1至15 wt%或5至12 wt%範圍內。

成核程度為5至10 wt%，諸如5.5至9 wt%，且尤其在6至8 wt%範圍內可為適當的。

在另一該實施例中，藉由使用布魯門菲德沈澱(Blumenfeld precipitation)控制在沈澱期間形成之膠束之尺寸，滴加比率為50:50至99:1，例如50:50至80:20或50:50至78:22或50:50至75:25 (諸如60:40至75:25)或80:20至98:2或82:18至98:2 (諸如85:15至98:2)。

滴加比率在50:50至75:25或50:50至70:30，例如55:45至75:25，諸

如60:40至75:25或55:45至70:30範圍內可為適當的。

因此，在第七態樣中，本發明亦提供呈粒子形式之二氧化鈦，其可藉由本發明之第六態樣之方法獲得。

特定言之，可藉由此方法獲得之此等粒子各具有連續外部凸狀表面，如藉由使用雷射繞射量測，粒子直徑為30 μm 或30 μm 以下，且BET比表面積為50 m^2/g 或50 m^2/g 以上，其中粒子為多孔的。

較佳地，粒子形狀為球形或環形。

較佳地，如藉由使用雷射繞射量測，粒子之直徑為20 μm 或20 μm 以下，諸如2至20 μm 。

較佳地，粒子之BET比表面積為80 m^2/g 或80 m^2/g 以上，諸如80至320 m^2/g 。

第七態樣之粒子為有益的，因為其具有高完整性，對包括高剪切混合之外力具有抗性。如在實例中所示，甚至在熱處理之後(例如在於500°C下熱處理7天之後)亦保留此高完整性。

因此，此等新穎粒子具有即使在暴露於高水準之外力時亦保留其尺寸及形狀之能力。

在第八態樣中，此等新穎粒子可用作催化劑或催化劑支撐體。其可尤其在藉由涉及暴露於外力之方法，例如擠壓或高剪切混合製備催化劑或催化劑支撐體時用作催化劑或催化劑支撐體。

就此而言，可將第七態樣之多孔二氧化鈦與黏合劑混合且經擠壓以產生用作催化劑或催化劑支撐體之高表面積二氧化鈦球粒。若二氧化鈦用作支撐體，則其可為用於任何催化材料之支撐體。然而，催化材料可適當地選自由以下組成之群：鈦、銻、鈹、鉍、鉑、鐵、鐵、鈷、鎳、銅、銀、鈳、鎢、鉻及鉬以及其組合。

在一個實施例中，二氧化鈦可塗佈有二氧化矽或其類似物以提供改良之熱穩定性。

在一個實施例中，多孔二氧化鈦粒子或自其形成之擠出物可經歷浸漬方法，藉此將催化促進劑(諸如鉬、鎳、鈷或其混合物)浸漬至多孔二氧化鈦之孔隙中。

在一個實施例中，併入熱穩定劑(諸如來自諸如偏鎢酸銨或仲鎢酸銨之前驅體之三氧化鎢、來自諸如六水合硝酸鑷之前驅體之氧化鑷、來自諸如六水合硝酸銻之前驅體之氧化銻或來自諸如矽酸之前驅體之二氧化矽)。此可藉由在高溫下維持高BET表面積而起改良催化劑效能作用。

在一個較佳實施例中，第七態樣之二氧化鈦粒子(或自其形成之擠出物)在選自由以下組成之群的應用中用作催化劑或催化劑支撐體：排放物催化；工業化學反應之催化；及光催化。在一個實施例中，粒子(或自其形成之擠出物)在選自由以下組成之群的應用中用作催化劑或催化劑支撐體：基於氮之氣體(包括於組合柴油粒子過濾器/選擇性催化還原單元中)之選擇性催化還原；藉由克勞斯方法(Claus process)在石油工業中對氣體之脫硫；及光催化性清潔、純化或消毒。

尤其有益的是在排放物催化且尤其在選擇性催化還原(SCR)中使用該等粒子。關於SCR，存在兩種使用之主要製造方法：i)製備擠壓陶瓷產物，其由基於二氧化鈦、氧化鋁及/或沸石之載體製得，其中活性催化劑在擠壓之前混合至載體中；及ii)製備陶瓷或金屬產物，其隨後浸漬至含有二氧化鈦及活性催化劑之漿料中，隨後乾燥該漿料；此被稱為洗塗層。在任一情況下，產物具有「蜂巢」形式。

當二氧化鈦粒子用於使用擠壓方法之SCR製造方法中時，良好強度特性及穩固性可為尤其重要的。

因此，在一個實施例中，經由擠壓模在高壓下擠壓第七態樣之新穎粒子以產生適用於排氣系統之催化產物。

在擠壓之前將一或多種活性催化劑混合至載體中。活性催化劑可適當地選自由以下組成之群：鈦、銻、鈮、鉍、鉑、鐵、鐵、鈷、鎳、銅、銀、鈳、鎢、鉻及鉬以及其組合。在排放物催化劑領域中，鉑、鈮、鎢及/或鈳傾向於較佳。在一個實施例中，催化劑為鉑及/或鈳。

第七態樣之新穎粒子可在擠壓之前與任何其他所需材料(例如其他載體或支撐體材料，或黏合劑材料)混合。在一個實施例中，粒子可與堇青石及黏合劑以及活性催化劑材料混合，隨後經擠壓以形成催化劑產物。

第七態樣之新穎粒子之強度特徵意謂其較不可能在外力(例如高壓)下皺縮。因此，其保留其形狀、尺寸及孔隙率特徵。相比之下，發現已知多孔產物可在壓力下展現一些程度之皺縮或孔徑減小。

因此，在本發明之第九態樣中，提供一種用於製備催化劑產物之方法，該方法包含以下步驟：

- 提供根據第七態樣之乾燥二氧化鈦粒子；
- 將粒子與活性催化劑材料混合；
- 經由擠壓模在壓力下擠壓混合物以產生催化劑產物。

活性催化劑材料可為一或多種活性催化劑，較佳選自如上文關於第八態樣所述之彼等活性催化劑。

在一個實施例中，該方法亦包括將粒子與其他載體或支撐體材料(例如陶瓷，諸如氧化鋁或堇青石或沸石)及/或黏合劑材料混合之步驟。此可在將粒子與活性催化劑材料混合之步驟之前或之後進行，但必須在擠壓步驟之前進行。

在一個實施例中，藉由進行第六態樣之方法進行提供根據第七態樣之乾燥二氧化鈦粒子之步驟。

藉由第九態樣之方法製得之催化劑產物尤其適用於排氣系統。

由於產物中之二氧化鈦粒子之改良之穩固性，催化劑產物具有改良之催化特性，因為二氧化鈦粒子甚至在製造方法中涉及之擠壓方法之後亦保留其孔隙率。如熟練的讀者將瞭解，載體/支撐體之改良之孔隙率對催化劑產物之特性有影響。

因此，在第十態樣中，提供一種包含二氧化鈦及催化劑材料之催化劑產物，可藉由第九態樣之方法獲得該催化劑產物。

【圖式簡單說明】

圖1為藉由對實例2中獲得之產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖2a為對在實例3中於沈澱中使用6%成核獲得之產物之粒子使用穿透式電子顯微術(TEM)獲得之影像。

圖2b至圖2f為對在實例3中藉由分別在6%、2%、1%、0.5%及0.1%之成核程度下之硫酸鹽沈澱製備之膠束使用穿透式電子顯微術(TEM)獲得之影像。

圖3a至圖3e為藉由對分別在pH 5.5、4.5、3.25、pH 2及1.5下在實例4中獲得之產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖4a為藉由對實例6中獲得的使用15%二氧化矽作為摻雜劑製備之產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖4b為藉由對實例6中獲得的使用10% WO_3 作為摻雜劑製備之產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖5a至圖5d為藉由對分別在110°C、150°C、200°C、250°C之乾燥器入口溫度下關於具有1%固體之溶膠在實例7中獲得之乾燥產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖6a至圖6d為藉由對分別在110°C、150°C、200°C、250°C之乾燥器入口溫度下關於具有10%固體之溶膠在實例7中獲得之乾燥產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

圖7a至圖7d為藉由對分別在110℃、150℃、200℃、250℃之乾燥器入口溫度下關於具有17%固體之溶膠在實例7中獲得之乾燥產物之粒子之掃描電子顯微術(SEM)獲得之影像。

【實施方式】

本發明准許就粒子之總體形狀(例如球形或環形、光滑外表面或粗糙外表面、緻密或中空)及孔徑(其轉而將影響比表面積)二者而言控制二氧化鈦粒子之形態。

儘管本發明可應用於任何尺寸之二氧化鈦粒子，但如上文所指出，在一些領域中存在圍繞使用奈米材料之問題且需要具有較大比表面積的替代性二氧化鈦材料。因此，在一些實施例中，二氧化鈦粒子可經尺寸化以大於奈米粒子，例如其可為中型或宏觀粒子。在一些實施例中，二氧化鈦粒子可具有大於0.1 μm 之粒度。

本發明之二氧化鈦粒子可適當地具有大於0.15 μm ，例如0.2 μm 或0.2 μm 以上、0.3 μm 或0.3 μm 以上、0.4 μm 或0.4 μm 以上、0.5 μm 或0.5 μm 以上、0.6 μm 或0.6 μm 以上、0.7 μm 或0.7 μm 以上、0.8 μm 或0.8 μm 以上或0.9 μm 或0.9 μm 以上之粒度。在一些實施例中，粒度為1.0 μm 或1.0 μm 以上，諸如1.1 μm 或1.1 μm 以上、1.2 μm 或1.2 μm 以上、1.3 μm 或1.3 μm 以上、1.4 μm 或1.4 μm 以上、1.5 μm 或1.5 μm 以上、1.6 μm 或1.6 μm 以上、1.7 μm 或1.7 μm 以上、1.8 μm 或1.8 μm 以上或1.9 μm 或1.9 μm 以上。粒度可為2.0 μm 或2.0 μm 以上。

在一些實施例中，二氧化鈦粒子可具有0.2 μm 至15 μm ，諸如0.5 μm 至12 μm ，例如0.7 μm 至10 μm 或0.8 μm 至8 μm ，諸如1 μm 至6 μm 或1.5 μm 至5 μm 或2 μm 至4 μm 之粒度。

粒度為粒度之幾何重量平均值(適合於通常在該等粒子之情況下發現之近似對數正態分佈)。

或者，可藉由雷射繞射測定粒度且可使用雷射繞射機器，諸如購自Malvern Instruments Ltd之彼等機器，例如MasterSizer機器量測。

或者，可藉由X射線沈降測定粒度且可使用X射線圓盤式離心機，諸如購自Brookhaven之彼等圓盤離心機，例如BI-XDC機器量測。

如熟習此項技術者所感知，晶體尺寸不同於粒度。晶體尺寸係關於構成粒狀材料的具有內部一致晶格平面之基本晶體單元之尺寸。製造顏料形式之二氧化鈦之習知製造方法將在沈澱法期間產生微晶；將此等微晶視為基本粒子且一般認可為約100Å。在沈澱法期間，微晶自裝配為被稱為膠束之「閥」。此等膠束之形狀為雙凸的且一般具有約3:1之縱橫比，具有就金紅石而言約350Å及就銳鈦礦而言約600Å之主軸。製造顏料形式之二氧化鈦之習知製造方法將併入使得此等微晶之晶體中心合併且產生大得多的晶體之熱加工步驟。

舉例而言，金紅石結晶形態之習知二氧化鈦產物具有約0.17 μm-0.29 μm之晶體尺寸及約0.25 μm-0.40 μm之粒度，而銳鈦礦結晶形態之習知二氧化鈦產物具有約0.10 μm-0.25 μm之晶體尺寸及約0.20 μm-0.40 μm之粒度。粒度因此受諸如晶體尺寸及晶體之不完全融合-以及在製備期間使用之研磨技術(諸如乾式、濕式或合併研磨)及引起晶體聚集之後續處理的因素影響。

可藉由熟習此項技術者熟知之方法測定二氧化鈦之晶體尺寸及粒度。舉例而言，可藉由對擦出樣品之穿透式電子顯微術以及所得相片之影像分析測定晶體尺寸。可使用乳膠NANOSHPERE™ Size Standards (購自Thermo Scientific)供參考地進一步證實晶體尺寸之結果。如上文所指出，可用於測定二氧化鈦之粒度之一種方法為雷射繞射。X射線沈降可用作替代方案。

二氧化鈦之粒度可因此大於或約等於晶體尺寸。

一般而言，為製備二氧化鈦，天然礦石(諸如鈦鐵礦及礦物金紅石)、富集礦石(諸如鈦渣及精選鈦鐵礦)或其混合物可用作起始原料。可藉由任何適合之方法(諸如硫酸鹽法或氯化物法)加工此等礦石以製備具有所需純度及尺寸之二氧化鈦微晶及膠束。此為此項技術中已知的且為習知的。應瞭解在本發明之方法中以溶膠形式提供之二氧化鈦可大體上藉由任何適合之技術獲得且本發明不限於任何製造方法。然而，使用硫酸鹽法可為較佳的，因為此方法隨後准許藉由在此硫酸鹽法中之梅克倫堡、布魯門菲德或其他沈澱步驟而在製備二氧化鈦溶膠期間使用受控成核。

可控制如上文所述之該等條件中之一或多者以選擇二氧化鈦粒子之孔徑(亦即相比於粒子之間的填料或構成粒子之膠束內之孔隙的粒子本身內之實際孔隙)。較佳地，本發明之二氧化鈦粒子可具有大於2 nm之孔徑。

在一個實施例中，二氧化鈦粒子為中孔性的，具有大於2 nm但小於50 nm，例如3 nm至45 nm或5 nm至40 nm之孔徑。

在其他實施例中，二氧化鈦粒子為大孔性的，具有50 nm或50 nm以上，例如50 nm達至1000 nm或50 nm至500 nm之孔徑。

可能需要將孔徑控制為4 nm至50 nm，例如5 nm至50 nm或10 nm至50 nm，諸如20 nm至45 nm或25 nm至40 nm。

可使用汞壓孔率測定法(用於約3 nm達至200 μm 之孔徑範圍)，例如使用Micromeritics AutoPore IV孔率計，及/或藉由氮氣等溫線(用於奈米範圍內之孔徑)，例如使用Micromeritics TriStar 3020TM機器量測孔徑。

可控制如上文所述之該等條件中之一或多者以選擇二氧化鈦粒子之比表面積。較佳地，本發明之二氧化鈦粒子可具有大於100 m^2/g 之比表面積。

本發明之二氧化鈦粒子可具有大於 $125\text{ m}^2/\text{g}$ ，例如 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上或 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積。在一個實施例中，其具有 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，諸如 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積。

在一個實施例中，其具有 $230\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $230\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，諸如 $235\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $235\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $245\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $245\text{ m}^2/\text{g}$ 以上或 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積。二氧化鈦粒子可具有 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $270\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $275\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $275\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，或 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積。本發明之二氧化鈦粒子可甚至具有大於 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

本發明之二氧化鈦粒子之比表面積無特定上限，但在一個實施例中，其為達至 $350\text{ m}^2/\text{g}$ ，或達至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ ，或達至 $450\text{ m}^2/\text{g}$ ，或達至 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 。此可例如應用於晶體尺寸為約 4 nm 之一個實施例中。

可使用如J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309中所述之布魯諾爾、艾米特及泰勒方法(Brunauer, Emmett and Teller method)(BET方法)測定比表面積。

可控制如上文所述之該等條件中之一或多者以控制二氧化鈦粒子之形狀。本發明之二氧化鈦粒子可具有球形形狀，或形狀可為橢球(例如長球形(細長)球狀體或扁球形(扁平)球狀體)，或形狀可為環形(圓環圖形)，或其可呈現棉絮樣或疏鬆狀。本發明之二氧化鈦粒子可具有光滑外表面或外表面可為粗糙的。本發明之二氧化鈦粒子可為緻密的或其可為中空。

提供用於形成二氧化鈦粒子之方法首先涉及提供二氧化鈦溶膠。二氧化鈦溶膠為 TiO_2 粒子之膠態懸浮液。所用之 TiO_2 粒子可為銳鈦礦、金紅石或非晶體或其混合物。

如熟習此項技術者將充分瞭解，溶膠為固體粒子於液體中之膠

態懸浮液。就此而言，膠體為粒子之懸浮液，藉此粒度足夠小以免受重力影響且因此粒子經擴展時段在標準條件下，例如持續一日或一日以上、一週或一週以上或一月或一月以上(諸如一年或一年以上)在室溫及常壓下保持懸浮。

提供二氧化鈦粒子之液體較佳為極性的。在一個實施例中，液體為水性的；此液體可為水或水溶液。然而，亦可涵蓋用於粒子之其他極性載劑，例如其可選自極性有機溶劑或醇。液體載劑亦可為兩種或兩種以上極性載劑之混合物，例如其可為水及乙醇之混合物。

二氧化鈦溶膠中之二氧化鈦粒子可來源於任何適合之前驅體。在一個實施例中，其來源於獲自硫酸鹽製造方法(例如梅克倫堡或布魯門菲德沈澱)之二氧化鈦。在一個實施例中，其可來源於獲自含氧硫酸鈦前驅體之二氧化鈦。

在一個實施例中，二氧化鈦溶膠產生自藉由硫酸鹽法中之沈澱步驟(例如梅克倫堡或布魯門菲德沈澱)製備之 TiO_2 。

在沈澱之後，獲得之二氧化鈦水合物可經過濾、洗除雜質且與鹼水溶液接觸以形成具有約中性之pH之懸浮液。

可隨後藉由過濾及洗滌自中和懸浮液移除硫酸根離子。可在過濾之後洗滌獲得之濾餅直至洗滌濾液之 SO_4^{2-} 含量小於0.1 g/l (其可藉由氯化鋇溶液滴定測定)。

隨後將濾餅於水中製成漿料以製備二氧化鈦水合物之水性懸浮液。可隨後藉由酸性pH調節(例如藉由強單質子酸pH調節)使此懸浮液膠溶以提供奈米二氧化鈦溶膠。

在一個較佳實施例中，所提供之二氧化鈦溶膠為根據WO2011/033286中所述之方法製得之濃縮、中性二氧化鈦溶膠。

在一個實施例中，已藉由通過硫酸鹽法(例如藉由梅克倫堡或布魯門菲德沈澱)製備礦漿獲得所提供之二氧化鈦溶膠。隨後中和(例如

藉由氨水)該礦漿。視需要，使材料洗除硫酸鹽。漿料隨後經膠溶(例如使用鹽酸)。

視需要，使二氧化鈦之等電點降低(例如藉由添加檸檬酸)。漿料可隨後經中和(例如藉由單異丙醇胺)。

可隨後例如使用交叉流過濾移除過量可溶鹽以達到所需導電性，接著移除水以濃縮溶膠。

應瞭解本發明係基於控制粒子孔徑之能力及控制粒子形狀之能力，以獲得具有適合於既定最終用途之特徵的粒子產物。在下文中更詳細地描述欲在本發明中控制之因素：

在藉由硫酸鹽沈澱步驟製備二氧化鈦溶膠期間之受控成核

如熟習此項技術者將瞭解，膠束為自硫酸鹽法製造之二氧化鈦之基本結構單元。在硫酸鹽法期間，微晶自鈦及硫酸溶液沈澱出；此等微晶之直徑為約100Å。隨後由此等微晶藉由硫酸根離子及水結合在一起而形成膠束；通常，此等穩定膠束係由數百個微晶形成。膠束之形狀為雙凸透鏡狀且主軸尺寸通常為約600Å。

可藉由改變用於製備溶膠之方法中之晶核之含量來控制沈澱時所產生之膠束的尺寸。如熟習此項技術者將理解，在梅克倫堡方法中，成核涉及在沈澱期間藉由晶核(其為具有精細尺寸之二氧化鈦粒子)對溶膠播晶種，以起始或促進晶體生長。在布魯門菲德方法中，發生自成核，且控制條件以影響自成核程度。亦已知其他沈澱方法且在此等沈澱方法期間，同樣可控制膠束之尺寸。

公認的是各膠束含有一個晶核且膠束數目在沈澱期間保持恆定。在梅克倫堡方法中，膠束數目為引入之成核位點之數目之函數。由於TiO₂經沈澱，膠束之最終尺寸因此亦為成核位點之數目之函數：可供使用的成核位點愈多，最終膠束愈小。此等膠束粒子將隨後在標準沈澱中凝聚為較大、輪廓較不分明的粒子；在標準硫酸鹽法沈澱

中，此等粒子一般為約達至約2 μm 。

在布魯門菲德方法中，成核位點自發形成；將 TiOSO_4 水溶液(作為「含 TiOSO_4 之液體」提及)以謹慎控制之速率引入至與添加之 TiOSO_4 溶液(含 TiOSO_4 之液體)之體積相比體積起初較大之體積的水(作為「足部水」提及)中。此時，最初存在高水濃度，其驅動以下反應向右進行：



且因此促進銳鈦礦之成核。隨著繼續進一步添加 TiOSO_4 水溶液， TiO_2 之水解由於增加之酸濃度而停止；且隨後驅動反應向左進行。當已引入所有 TiOSO_4 水溶液時，將存在足夠的晶核繼續沈澱。

兩個變量影響成核位點之數目；此等變量為：

i) 含 TiOSO_4 之液體與足部水之體積比，稱為『滴加比率』。

ii) 將所需體積之含 TiOSO_4 之液體完全引入至足部水中所耗費之時間，稱為『滴加時間』。

在本發明中，已確定藉由控制滴加比率，有可能在布魯門菲德沈澱中在與梅克倫堡沈澱(其中可藉由改變添加之晶核之體積來改變晶核程度)相同之尺寸範圍內生長膠束。

當使用除梅克倫堡或布魯門菲德以外之方法時，應分析該方法以確定晶核為原位或非原位產生的。當非原位成核時，將因使用較大量之晶核而產生較小孔隙。當原位成核時，可縮短反應時間或增加稀釋度以減小孔徑。

在一個較佳實施例中，提供之奈米二氧化鈦溶膠為已控制沈澱二氧化鈦膠束以使尺寸為10至150 nm或150 nm以上(例如10至200 nm)，諸如15至125 nm或20至100 nm之溶膠。在一個該種實施例中，提供之奈米二氧化鈦溶膠為已控制沈澱二氧化鈦膠束以使尺寸為10至60 nm，諸如15至55 nm，且較佳20至50 nm之溶膠。舉例而言，其尺

寸可為20至45 nm或20至40 nm或25至45 nm或25至40 nm。

膠束愈大，所得二氧化鈦粒子之孔徑愈高。

可藉由控制成核程度而在梅克倫堡方法中控制膠束尺寸。就此而言，晶核之較低程度得到較大膠束。

在一個實施例中，在0.1 wt%或0.1 wt%以上，諸如0.5 wt%或0.5 wt%以上之成核程度下製備溶膠。在一個實施例中，在15 wt%或15 wt%以下之成核程度下製備溶膠。在一個實施例中，在1至15 wt%之成核程度下製備溶膠。

藉由將成核程度控制於範圍(例如0.1至5 wt%，或0.3至4.5 wt%，或0.5至4 wt%，或0.7至3.5 wt%，或1至3 wt%)之下端，獲得較大膠束且因此獲得較高孔徑(直徑)。

藉由將成核程度控制於範圍(例如5至15 wt%，或5至12 wt%，或5.5至10 wt%，或6至8 wt%)之高端，獲得較小膠束且因此獲得較小孔徑(直徑)。

如上文所指出，可藉由改變滴加比率而在布魯門菲德方法中控制膠束尺寸。增加之滴加比率得到較大膠束。

在一個實施例中，使用50:50或50:50以上，諸如60:40或60:40以上之滴加比率(使用之液體與水之體積比)製備溶膠。在一個實施例中，使用99:1或99:1以下之滴加比率製備溶膠。在一個實施例中，使用50:50至99:1之滴加比率製備溶膠。

在一個實施例中，將滴加比率控制為約60:40至99:1。

藉由將滴加比率控制於範圍(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)之下端，獲得較小膠束且因此獲得較小孔徑(直徑)。在一個實施例中，將滴加比率控制為約60:40至80:20。

藉由將滴加比率控制於範圍(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)之高端，獲得較大膠束且因此獲得較高孔徑(直徑)。在一個實施例中，將滴加比率控制為約80:20至95:5。

藉由pH控制之受控絮凝

當自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠時，可控制漿料之pH以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

在使用此特徵中，用於該方法中之奈米二氧化鈦溶膠經絮凝，使得提供用於乾燥之溶膠絮凝至所需程度。如下文所論述，可控制絮凝以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之孔徑及/或比表面積及/或粒子形狀。

可將pH調節為更靠近二氧化鈦之等電點，因此存在較大程度之絮凝，或可將pH調節為距二氧化鈦之等電點更遠，因此存在較小程度之絮凝。

等電點通常在pH 5至6處。

可使用酸(為降低pH)或使用鹼(為提高pH)實現pH調節。

舉例而言，可使用強單質子酸，例如具有小於或等於-1.0之pKa之單質子酸，尤其為具有小於或等於-1.5之pKa，且在一個實施例中，具有小於或等於-1.74之pKa之單質子酸。可使用之酸之實例包括鹽酸、氫溴酸及硝酸。較佳使用鹽酸。

在另一實施例中，可使用強單質子鹼，例如具有小於或等於1.0之pKb之單質子鹼，尤其為具有小於或等於0.5之pKb，且在一個實施例中，具有小於或等於0.3之pKa之單質子鹼。可使用之鹼之實例包括氫氧化鈉及氫氧化鉀。

因此，在本發明之受控絮凝中，可以受控方式添加酸或鹼以將pH調節為接近等電點或遠離等電點。

當將pH調節為接近等電點時，漿料較不分散(更絮凝)。此導致較

大孔徑。其亦導致具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」之粒子。因此，在一個實施例中，若該等特徵為所需的，則可將pH適當地調節至4至7，較佳4.5至6.5，諸如5至6範圍內。

在一個實施例中，將pH調節為在等電點之2.5個pH單位內，較佳在等電點之2個pH單位內，更佳在1.5個pH單位內，且最佳在1個pH單位內，以獲得較大孔徑及/或獲得具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」之粒子。

當將pH調節為遠離等電點時，漿料更分散(較不絮凝)。此導致較小孔徑。其亦導致具有光滑外表面且為環形或球形之粒子。因此，在一個實施例中，若該等特徵為所需的，則可將pH調節至0.5至4，較佳1至3.5或1至3，諸如1.5至3範圍內。或者，可將pH調節至7至12，較佳7.5至11.5，諸如8至11範圍內。

在一個實施例中，將pH調節為距等電點3個pH單位或3個pH單位以上，較佳距等電點3.5個pH單位或3.5個pH單位以上，更佳距等電點4個pH單位或4個pH單位以上，且最佳距等電點4.5個pH單位或4.5個pH單位以上，諸如5個單位或5個單位以上，或5.5個單位或5.5個單位以上，以獲得較小孔徑及/或獲得具有光滑外表面且為環形或球形之粒子。

在形成二氧化鈦溶膠期間，已知使漿料膠溶。此係藉由使用酸，尤其為強單質子酸，例如具有小於或等於-1.0之pKa之單質子酸，尤其為具有小於或等於-1.5之pKa，且在一個實施例中，具有小於或等於-1.74之pKa之單質子酸進行。

可用於膠溶之酸之實例包括鹽酸、氫溴酸及硝酸。較佳使用鹽酸。

因此，在本發明之受控絮凝的一個實施例中，可以受控方式進行此膠溶步驟以將pH調節為更靠近等電點或遠離等電點。

藉由等電點控制之受控絮凝

當自含TiO₂漿料產生二氧化鈦溶膠時，可控制二氧化鈦之等電點以影響二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

在使用此特徵中，用於該方法中之奈米二氧化鈦溶膠經絮凝，使得提供用於乾燥之溶膠絮凝至所需程度。可在形成溶膠期間或在其形成之後出現絮凝。然而，提供用於乾燥之溶膠必須經絮凝。

如下文所論述，可控制絮凝以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之孔徑及/或比表面積及/或粒子形狀。

可調節等電點以更靠近漿料/溶膠之pH，因此存在較大程度之絮凝，或可將等電點調節為距漿料/溶膠之pH更遠，因此存在較小程度之絮凝。

等電點通常在pH 5至6處。然而，可例如藉由添加分散劑調節此等電點，添加分散劑可提高或降低等電點。

可在溶膠形成之膠溶階段之前、在其期間或在其之後調節等電點。在一個實施例中，可在溶膠形成之膠溶階段進行此調節。

當將等電點調節為接近pH時，漿料較不分散(更絮凝)。此導致較大孔徑。其亦導致具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」之粒子。

因此，在一個實施例中，可將等電點調節為在pH之3個pH單位內，較佳在pH之2.5個pH單位內，更佳在2個pH單位內，例如在1.5個單位內，且最佳在1個pH單位內，以獲得較大孔徑及/或獲得具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」之粒子。

當將等電點調節為遠離pH時，漿料更分散(較不絮凝)。此導致較小孔徑。其亦導致具有光滑外表面且為環形或球形之粒子。

因此，在一個實施例中，可將等電點調節為距pH 3個pH單位或3個pH單位以上，較佳距pH 3.5個pH單位或3.5個pH單位以上，更佳距pH 4個pH單位或4個pH單位以上，且最佳距pH 4.5個pH單位或4.5個

pH單位以上，諸如5個單位或5個單位以上，或5.5個單位或5.5個單位以上，以獲得較小孔徑及/或獲得具有光滑外表面且為環形或球形之粒子。

在一個實施例中，藉由使奈米二氧化鈦溶膠與分散劑接觸達成受控絮凝。

分散劑可適當地包含一或多種選自以下之分散劑材料：水溶性羧酸、水溶性羧酸鹽、水溶性聚羧酸、水溶性聚羧酸鹽、磷酸鹽及矽酸鹽。

在一個實施例中，水溶性羧酸為 α -羥基羧酸。 α -羥基羧酸可包含一個、兩個或三個羧酸基團。可使用之 α -羥基羧酸之實例為乳酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、杏仁酸及檸檬酸。

在另一實施例中，水溶性羧酸為 β -羥基羧酸。

水溶性聚羧酸可為二羧酸或三羧酸。

一般而言，檸檬酸由於其低成本及即時可用性而可為較佳選擇。

將以達成等電點之所需調節且因此引起更多或更少絮凝之程度添加分散劑至溶膠中。較大程度之絮凝將導致絮凝粒子尺寸較大。

在一個實施例中，以0.1至15 wt%，諸如0.2至12 wt%或0.5至10 wt%之量添加分散劑至溶膠中。

一般而言，漿料將在接近天然等電點之pH處，且因此，使用較低量之分散劑確保在等電點與pH之間存在接近性。此導致二氧化鈦粒子之孔徑較大且比表面積較高。舉例而言，分散劑之量可為0.1至5 wt%，諸如0.3至4 wt%或0.5至3 wt%，例如1至2.5 wt%。

相比之下，使用較高量之分散劑確保在等電點與pH之間存在較大差距。此導致二氧化鈦粒子之孔徑較小且比表面積較低。舉例而言，分散劑之量可為6至15 wt%，諸如7至13 wt%或8至12 wt%，例如

約9至10 wt%。

在自二氧化鈦溶膠製備乾燥二氧化鈦粒子期間之受控乾燥

在本發明之方法中，一旦已提供適合之絮凝溶膠，隨後對溶膠進行乾燥方法。

可控制在乾燥步驟期間使用之溫度以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之形態。較佳地，控制溫度以控制所得乾燥二氧化鈦粒子之粒子形狀。

較高乾燥溫度產生環形(圓環圖形)粒子且較低乾燥溫度產生更呈球形之粒子。

在一個實施例中，乾燥溫度為50至350°C，諸如75至325°C，或100至300°C。

使用較低乾燥溫度產生更呈球形之粒子。舉例而言，乾燥溫度可為50至150°C，諸如75至140°C，或100至125°C。

使用較高乾燥溫度產生更呈環形之粒子。舉例而言，乾燥溫度可為160至350°C，諸如200至300°C，自220至280°C。

乾燥方法可適當地經噴霧乾燥或熱乾燥。較佳地，乾燥方法經噴霧乾燥。

在一個實施例中，乾燥之溶膠可具有1%至35% wt/wt，例如2%至25% wt/wt或5至20% wt/wt或10%至18% wt/wt之固體含量。

當然，若當使用本發明之方法時，則決定不藉由使用乾燥溫度控制粒子形狀，可使用任何已知乾燥方法。此包括冷凍乾燥、熱乾燥及噴霧乾燥。

視情況選用之步驟

二氧化鈦粒子可經洗滌，但此並非必需的。若粒子經洗滌，則可進行洗滌以減小鹽含量且因此減小導電性。在一個實施例中，進行洗滌以獲得小於2 ms/cm之導電性。

隨著鹽含量(且因此導電性)減小，電荷屏蔽減小，使得排斥力能夠得以表現且因此允許粒子之自由重組態及更緊密堆積。此意謂可達成較高表面積。另外，當導電性降低時，溶膠之膠凝特性似乎減小，且溶膠中較高濃度之粒子可為可能的。

然而，在另一實施例中，粒子未經洗滌。

視情況選用之組分

取決於二氧化鈦之預期最終用途，亦可在製造二氧化鈦期間存在其他組分。此等組分可例如在乾燥溶膠之前併入溶膠中。

在一個實施例中，在製造二氧化鈦粒子期間包括一或多種活性催化組分，諸如鎢或鈳。此等活性催化組分使得產物適合於催化還原單元，諸如用於汽車及靜態應用之SCR(選擇性催化還原)單元。

在另一實施例中，在製造二氧化鈦粒子期間包括一或多種熱穩定劑組分，諸如二氧化矽、二氧化鈾或氧化鋁。此等組分幫助確保在產物用於存在高溫之應用中時可維持較大比表面積。

在另一實施例中，可使用一或多種模板劑，諸如聚苯乙烯乳膠奈米球(PSL)。PSL或任何其他模板劑可在染色之前與溶膠混合。所得粒子可隨後進一步經熱處理以移除模板劑以形成高度多孔性粒子。模板劑為熟習此項技術者已知且模板劑之用途論述於例如Nandiyanto等人, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 293-296中。

藉由使用一或多種模板劑，藉由本發明獲得之產物可具有較高程度之內部孔隙。

用途

本發明可用於製造適用於如下文中進一步描述之多種應用之二氧化鈦粒子。取決於預期用途，熟習此項技術者將能夠鑑別二氧化鈦之所需形態特徵，例如就孔徑及/或粒子形狀而言，且可隨後控制如上文所述之製造方法以獲得所需特徵。

粒子之一種較佳用途為製造催化劑產物，例如粒子可用作催化劑支撐體，但亦涵蓋其他適合之最終用途(如下文論述)。

排放物催化劑

當設想最終用途涉及提供二氧化鈦作為催化劑支撐體(諸如關於排放物催化劑)時，可以產生較大孔徑，且因此產生高表面積之方式製備二氧化鈦粒子。

二氧化鈦粒子可用作用於在有害氣體釋放至大氣中之前減少或消除有害氣體之催化劑的載體。用途之實例包括在行動道路系統(諸如汽車、機車及卡車)中之應用；行動非道路應用(諸如軌道及船舶)及靜態應用(諸如發電廠及廢物焚燒爐)。

可關於二氧化鈦粒子提供之催化劑包括鈳、銻、鈮、鉍、鉑、鐵、鐵、鈷、鎳、銅、銀、鈳、鎢、鉻及鉬。在此等領域中，鉑、鈮及鈳傾向於較佳。此等催化劑可將氧化氮、一氧化碳及氧化硫轉化為有害性較小之物質。尤其在選擇性催化還原中亦使用鎢。

基於氮之氣體之選擇性催化還原(SCR)在氮存在下為可能的。此等基於氮氣之氣體包括氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)及氧化亞氮(N₂O)；此等氣體對環境具有有害影響，諸如導致地面臭氧、產生酸雨及全局變暖。其亦引起諸如呼吸道問題之醫療問題及/或使其加重。

可藉由經諸如鉑或鈳之催化劑傳遞排放物氣體連同氮達成此等氣體之移除。

為了達成高效率，需要較大表面積以准許氣體與單位面積之催化劑之最大接觸。二氧化鈦、氧化鋁及沸石為可提供此較大表面積之常用催化載劑。

存在兩種主要製造方法：i)由二氧化鈦、氧化鋁或沸石製得之擠壓陶瓷蜂巢，其中活性催化劑在擠壓之前混合至載體中，及ii)陶瓷或

金屬蜂巢，其隨後浸漬至含有二氧化鈦及活性催化劑之漿料中，該漿料隨後經乾燥；此被稱為洗塗層。

在一個實施例中，催化多孔二氧化鈦存在於支撐體上。支撐體材料之實例包括玻璃、陶瓷、金屬、塑膠、水泥、混凝土、瀝青、織物及紙。支撐體可為多孔或無孔的。多孔支撐體之實例包括纖維墊、沸石或多孔膜。術語「於支撐體上」係指催化多孔二氧化鈦提供於支撐體之表面的至少一部分上。若支撐體為多孔的，則術語「於支撐體上」進一步包括催化多孔二氧化鈦存在於支撐體之一些或所有孔隙內之可能性。

在一個實施例中，二氧化鈦粒子可用作用於選擇性催化還原單元之載體或洗塗層。在該實施例中，將需要製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子，因為多孔二氧化鈦隨後將賦予較大表面積。

在一個該實施例中，可製備二氧化鈦粒子以具有環形形狀，因為當此形狀用於諸如用於汽車及靜態應用之選擇性催化還原(SCR)單元之應用中時，其可有助於改良滲透率。

在另一實施例中，當製備粒子時，二氧化鈦溶膠可與活性催化劑在噴霧乾燥之前混合。在該實施例中，將需要製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子，因為多孔二氧化鈦隨後將賦予較大表面積。此將產生具有催化活性之較大表面積多孔材料。該等活性催化劑包括鈣、銻、鈹、鋇、鋁、鐵、鐵、鈷、鎳、銅、銀、鎢、鈳、鉻及鉬。

在另一實施例中，製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子，因為多孔二氧化鈦隨後將賦予較大表面積，且二氧化鈦溶膠與化合物在噴霧乾燥之前混合，此操作幫助在暴露於高溫時維持其較大表面積。就此而言，已知用於陶瓷擠壓或洗塗層形式之二氧化鈦可易於由於操作催化劑之高溫而使表面積減小。藉由使用某些化合物，可減輕此效果。此等化合物包括來自諸如偏錳酸銨或仲錳酸銨之前驅體之氧化錳

(vi)、來自諸如六水合硝酸鑷之前驅體之氧化鑷、來自諸如六水合硝酸銻之前驅體之氧化銻及來自諸如矽酸之前驅體之二氧化矽。可使用一或多種該等化合物。可在噴霧乾燥之前將該等化合物添加至溶膠中。此等化合物可在緊鄰噴霧乾燥之前併入，或可在硫酸鹽法的一部分期間添加。舉例而言，偏鎢酸銨可併入硫酸鹽法之沈澱步驟中。

另一實施例為多孔二氧化鈦於製造柴油粒子過濾器(DPF)/SCR組合單元中之用途。在致力於減小單元尺寸同時維持功效中，製造商試圖在排放物控制系統內合併此等兩個單元。然而，藉由使用習知二氧化鈦作為過濾器，將由於結構之不良孔隙率而接著發生背壓增加。使用多孔二氧化鈦將准許氣體在背壓減小之情況下流經過濾器但維持良好氣體與固體之接觸比。

在本發明之一個實施例中，可製備二氧化鈦粒子以具有環形形狀，因為此形狀提供改良之氣流滲透率(DPF)以及用於選擇性催化還原(SCR)之改良之比表面積。

另外，二氧化鈦可塗佈有二氧化矽或其類似物以提供改良之熱穩定性。

化學催化

可以產生較大孔徑，且因此產生高表面積之方式製備二氧化鈦粒子。當設想最終用途涉及提供二氧化鈦作為催化劑支撐體(諸如關於化學催化劑)時，此可為有益的。

實例包括藉由克勞斯方法在石油工業中對氣體脫硫，藉此多孔二氧化鈦珠粒充當催化劑以促進氧硫化碳及二硫化碳水解為硫化氫及二氧化碳。已知二氧化鈦給出相比於基於氧化鋁之催化劑的改良轉化率。在一個實施例中，多孔二氧化鈦將賦予改良之氣體與固體之接觸且因此增強化學催化方法，諸如克勞斯方法。

在另一實施例中，多孔二氧化鈦可與黏合劑混合且經擠壓以產

生用作化學催化劑或化學催化劑支撐體之高表面積二氧化鈦球粒。

在另一實施例中，多孔二氧化鈦珠粒或擠出物可經歷浸漬方法，藉此催化促進劑(諸如鉬、鎳、鈷等或其混合物)可浸漬至多孔二氧化鈦之孔隙中。

在另一實施例中，添加熱穩定劑(諸如偏鎢酸銨或仲鎢酸銨，來自諸如六水合硝酸鎢之前驅體之氧化鎢、來自諸如六水合硝酸鈾之前驅體之氧化鈾及來自諸如矽酸之前驅體之二氧化矽)可用於藉由在高溫下維持高BET表面積改良催化劑效能。

光催化性實施例-自清潔、抗菌性、空氣純化

可以產生較大孔徑，且因此產生高表面積之方式製備二氧化鈦粒子。當設想催化最終用途(諸如關於光催化)時，此可為有益的。

眾所周知的是 TiO_2 為高效且良性的光催化劑。打擊 TiO_2 晶體的具有大於或等於 TiO_2 之能帶隙(就銳鈦礦相而言為3.2 eV)之能量之光子為電子供給能量，電子轉而自價帶跳轉至未佔用傳導帶中。此於傳導帶中產生電子對，且於價帶中產生正電子電洞。此等物質轉而可隨後分別與 O_2 反應以形成羥基自由基 O_2^- 及與 H_2O 反應以形成羥基自由基 OH 。此等自由基極具反應性且將降解有機物質。

在一個實施例中，可提供具有較大表面積之多孔二氧化鈦，因為此將於表面處產生更多電子對及電洞且因此將更具光催化性。當併入諸如外部塗層、混凝土、瓷磚、擠壓陶瓷橫帶、塑膠、織物等材料中時，其可用於自清潔目的。

在另一實施例中，可提供多孔但並非奈米尺寸化(例如具有1微米或1微米以上之粒度)之二氧化鈦材料，其將導致較低程度之光散射/較低折射率，允許多孔二氧化鈦在顯色系統中用於自清潔，同時相比於顏料二氧化鈦具有較低著色強度。

在另一實施例中，可在製備二氧化鈦粒子期間添加摻雜劑。此

導致多孔二氧化鈦之催化功效之進一步改良。另外，某些摻雜劑可改變能帶隙且因此可改變催化劑在不同光波長下之反應性。摻雜劑之實例包括i)貴金屬：金、鎳、氮、鈮、鉑、銻、銀、錫及鈇，ii)陽離子金屬：鋁、銻、鉻、鈷、銅、鉬、鎢、釷、鐵、鎳、錳、鉬、鈳、鎳、鐵、鎳、銻、鈳、鈣、鈇及鋅及iii)陰離子非金屬：碳、氟、氮、磷及硫。

在一個實施例中，催化多孔二氧化鈦可與反應物流體混合且藉由可見光照射以提供反應物流體之一或多種組分之化學反應。可隨後自流體回收催化多孔二氧化鈦且經再循環以用於另一部分反應物流體中。可使用催化多孔二氧化鈦代替一般金屬催化劑，諸如鈷、鎳、銅、金、銻、鎳、鎳、鐵、鉑、鈮、銻、鈳、銀、鋁、鈳及錫。

在另一實施例中，催化多孔二氧化鈦存在於支撐體上，且反應物流體可與支撐體及組合物接觸流動，且當藉由光照射時，提供反應物流體之一或多種組分之化學反應。在此組態中，催化多孔二氧化鈦可暴露於流體之恆定流且不需要在進行反應之後分離催化多孔二氧化鈦與流體。舉例而言，催化多孔二氧化鈦可應用於支撐體，例如汽車排氣系統，其中排氣系統已裝配可見或UV光源，諸如光纖光源或LED光源。在操作汽車引擎期間照射催化多孔二氧化鈦可提供引擎中產生之有機物及其他污染物降解為環境可接受之物質。

在另一實施例中，催化多孔二氧化鈦可存在於與各種環境污染物(諸如污跡、潤滑脂及其他有機及無機污染物)接觸之表面上。將視情況呈包含催化多孔二氧化鈦之調配物形式之催化多孔二氧化鈦塗覆於表面上且在污染物與表面接觸時藉由UV/可見光照射表面。在暴露於UV/可見光後，表面變得「自清潔」，因為其降解污染物或使其不活化。舉例而言，自清潔玻璃可具有塗覆於玻璃之或兩側上之催化多孔二氧化鈦之透明或半透明塗層。當玻璃暴露於UV/可見光時，與玻

璃接觸之污染物可隨後經降解。

在另一實施例中，催化多孔二氧化鈦可存在於暴露於微生物(諸如細菌及真菌)及/或病毒之表面上。在暴露於UV/可見光後，該表面可為「消毒表面」，因為其消滅存在於表面上之微生物及/或病毒或使其不活化。舉例而言，住宅、商業或醫院環境中之表面可具有塗覆於表面上之催化多孔二氧化鈦之塗層。當表面暴露於UV/可見光時，與表面接觸之微生物及/或病毒可隨後被消滅或不活化。可製成為消毒表面之表面之實例包括工作台面、地板、牆壁、手柄、開關、把手、小鍵盤、電話、床架及醫療儀器之表面。

催化多孔二氧化鈦亦可塗覆於表面以提供表面之臨時消毒。舉例而言，可將催化多孔二氧化鈦引入清潔組合物中。清潔組合物可呈液體、發泡體或洗劑形式。將清潔組合物塗覆至表面，接著將表面暴露於UV/可見光可使得存在於表面上之微生物或病毒遭到破壞或使其不活化。該等清潔組合物可經調配以用於皮膚上來提供消毒個人護理產品。

在另一實施例中，催化多孔二氧化鈦可用於包括聚合物複合物、織物及非編織材料之複合材料中。舉例而言，催化多孔二氧化鈦可與纖維一起併入至紡織物中。當暴露於UV/可見光時，此等織物可提供與織物接觸之污染物之降解，從而產生自清潔及/或自消毒織物。

催化多孔二氧化鈦亦可用於空氣及/或水純化。舉例而言，催化多孔二氧化鈦可與被污染的空氣或水混合且經UV/可見光照射。空氣或水中之污染物可降解為揮發性或更易於與空氣或水分離之物質。舉例而言，含有有機物質及鹵化物質之污染物可降解為二氧化碳及鹵素離子，其可隨後與空氣或水分離。在空氣純化之情況下，個別或共同地降解諸如NO及NO₂之污染物及VOC亦可使空氣更清潔且控制空氣

中之氣味。

藥物釋放

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為中空的，或具有較大尺寸孔隙之多孔狀，或具有高度粗糙表面之球形。此等二氧化鈦粒子可用作藥物傳遞系統中之載體，藉此將活性成分浸漬至中空粒子中或高度多孔粒子之孔隙中。

低密度多孔粒子由於其產生良好經肺分散性之空氣動力形狀而對於經肺藥物傳遞理想。

在另一實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為中空的，或具有較大尺寸孔隙之多孔狀，或具有高度粗糙表面之球形，且藉由活性成分浸漬此等粒子且接著在可降解塗層中塗佈，藉此塗層在傳遞(例如)至胃腸道之後降解。傳遞類型包括立即傳遞、熱敏釋放及控制釋放。

另一實施例涉及在一種方法中製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子，藉此亦存在將磁鐵礦或另一可偵測物質浸漬至多孔二氧化鈦中。或者，製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子，接著藉由用磁鐵礦或另一可偵測物質對二氧化鈦溶膠進行噴霧乾燥而囊封磁鐵礦(或另一可偵測物質)。以此方式製備之粒子適用作用於診斷目的(諸如成像)之血管內探針。

另一實施例涉及在一種方法中製備具有較大孔徑之二氧化鈦粒子及/或中空二氧化鈦粒子及/或高度粗糙球形二氧化鈦粒子，藉此亦存在將活性物質浸漬至中空/多孔/粗糙表面二氧化鈦中。此等粒子可用作用於主動及被動靶向之藥物傳遞系統。

可生物降解封裝

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為中空的，或具有較大尺寸孔隙之多孔狀，或具有高度粗糙表面之球形。

此等二氧化鈦粒子可用作在預定時段之後使封裝生物降解之方法。

此涉及藉由將經預定時段光催化降解之化合物囊封粒子。該粒子隨後將隨時間推移開始光催化降解其併入之封裝。

導電塗層之Nb摻雜

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為中空的，或具有較大尺寸孔隙之多孔狀。此等二氧化鈦粒子可摻雜有鈮。因此，二氧化鈦之半導體性質可經改質以使得粒子實際上變為導體。粒子可隨後用於導電塗層中。

就此而言，有可能產生用於顯示螢幕或有機發光二極體中的基於該等摻雜粒子之導電塗層。具有相對較大粒度(直徑在奈米尺寸以上，例如1微米或1微米以上)之多孔或中空二氧化鈦粒子由於其顏料特性而展現相比於製造之二氧化鈦較低程度之光散射。因此，有可能產生可用於顯示目的之透明塗層。

在一個實施例中，藉由本發明之方法製備多孔或中空二氧化鈦粒子且其已在製造方法期間摻雜有鈮。此等粒子展現透明度及導電性且可用於諸如顯示螢幕設備或有機發光二極體之應用中。

染料致敏化太陽能電池(DSSC)

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。

二氧化鈦之半導體特性與此較大表面積及高度多孔結構組合意謂此等粒子可用作DSSC(染料致敏化太陽能電池)中之半導體膜。

舉例而言，當染料分子藉由暴露於光激發時產生電流。激發之染料分子將電子轉移至二氧化鈦材料之傳導帶中，該傳導帶將電子傳導至與具有負載之電路連接的集電器。二氧化鈦之高度多孔結構產生高表面積且因此使得以高水準吸收染料分子至多孔二氧化鈦結構上，因此導致電池效率增加。

在另一實施例中，多孔二氧化鈦材料可用作可撓性DSSC中之半導體膜。由於凝聚粒子中改良之初始粒子接觸，低溫固化為可能的，因此導致跨粒子之有效導電性。舉例而言，可在需要低固化溫度之可撓性塑膠基板上創造DSSC。

在另一實施例中，可在製造二氧化鈦期間或在已獲得乾燥二氧化鈦之後將用於DSSC中之敏化染料添加至二氧化鈦之孔隙結構中。因此將預負載染料來供應材料，因此消除在製造DSSC時對電極染色之冗長方法。此將減少DSSC製備之時間及複雜度二者，且潛在地增加吸收至催化材料上之染料，因此增加電池之潛在效率。

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有受控孔隙尺寸之多孔狀。

在DSSC應用中，二氧化鈦粒子可使其孔隙結構關於最終用途專門「調諧」可為適用的。在DSSC應用中， TiO_2 具有吸附至其表面上之染料及更多電解質可接近之染料，且與 TiO_2 接觸之電解質愈多，電子轉移愈佳。因此，藉由調諧孔隙系統(例如就孔隙數目、孔隙尺寸而言)，可改良太陽能電池之潛在效率。

UV保護

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。較佳地，粒徑為大於奈米尺寸，例如1微米或1微米以上。

由於此等粒子具有相對較大粒度，以及高度結構化多孔性質(與氣凝膠類似)，粒子將具有低折射率。因此，粒子可用以提供具有UV保護特性之材料，例如塗層。材料可為透明的。

在一個該實施例中，多孔二氧化鈦可經給予二氧化矽塗層；此將鎖定 TiO_2 之光活性，且因此製造用於UV保護之極佳產物。

此等粒子可用於諸如防曬劑、增濕劑、粉底、口紅、唇膏、足

部護理產品及軟膏之個人護理產品及化妝品調配物中。此等粒子亦可用於塗層及砌體調配物中，諸如用於汽車塗層、木材塗層、建築物塗層、玻璃塗層、地板、游泳池表面及水泥或混凝土塗層中。

在一個實施例中，多孔二氧化鈦粒子可經二氧化矽塗佈以提供用於塑膠中之有效UV保護劑。舉例而言，二氧化矽塗佈粒子可併入諸如塑膠容器、窗框、建築物護牆板或其類似物之聚合物中，且可為聚合物提供對於UV光之保護。此將導致暴露於UV光之塑膠之較大耐久性及使用壽命。

在另一實施例中，粒子可囊封於二氧化矽中，例如穩定奈米二氧化矽溶膠可與 TiO_2 溶膠在乾燥之前混合。隨後將在有利於囊封之條件下對混合物進行噴霧乾燥；此將產生囊封於二氧化矽中之二氧化鈦珠粒，因為在噴霧乾燥方法中，較小二氧化矽奈米粒子遷移至小滴外緣。此將提供完全囊封於二氧化矽中之粒子且因此提供具有有效UV防護特性之粒子，其可在任何需要UV保護塗層之情況下使用。

在其他實施例中，多孔二氧化鈦材料可摻雜有金屬，諸如Fe、Cr、Mn、Ce、Ni、Cu、Sn、Al、Pb、Ag、Zr、Zn、Co、Mo及W，或非金屬，諸如B、C、N、P、As、S、Se、Te、F、Cl、Br及I。摻雜此等元素可使催化特性增加及/或使催化特性減少；因此有可能增加UV保護特性。舉例而言，共沈澱可用以將過渡金屬摻雜至二氧化鈦晶格中，藉此添加摻雜劑至二氧化鈦硫酸鹽液體中；此隨後經沈澱析出，產生摻雜二氧化鈦。此隨後將由於能帶隙之變化而提高UV保護以減少光催化。

在另一實施例中，多孔二氧化鈦可經受煅燒；此將晶體結構自銳鈦礦結構轉化為金紅石結構。此因此使粒子較不光敏，因為二氧化鈦之金紅石結構比銳鈦礦形式較不光敏。當然，亦可首先在溶膠中製備金紅石二氧化鈦粒子。使用金紅石二氧化鈦可對諸如以上所指出之

UV保護應用有幫助。

CICP(複合無機彩色顏料)

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。

由於此多孔二氧化鈦材料之高度多孔性質及高表面積，其可用作CICP材料之基材。

舉例而言，二氧化鈦基材可與諸如銻、鉻、鎳、錳、鐵、鈮、錫、鎢、釩、鋅或鈷之一或多種金屬離子組合。可隨後煅燒混合物以獲得色彩鮮明之高色度顏料。

水解離

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀。

在一個該實施例中，多孔二氧化鈦材料可用作用於經由水解離製備氫氣及氧氣之催化材料。

舉例而言，可藉由在用UV/可見光照射水時之光催化將含有催化組合物之水分解為氫氣及氧氣。或者，可在具有含有四級氧化物之光陽極之光化電池中進行此分解。使用光電化學電池具有其可提供來自電池之氫氣及氧氣之單獨收集的益處。

鋰離子電池

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀。

在一個該實施例中，由於多孔二氧化鈦材料之高度多孔性質及在凝聚粒子中之良好粒子間接觸，其可用作鋰離子電池中之電極。此提供鋰離子之高效傳輸及有利離子交換比，其產生充電/放電容量之高值及良好動力學特徵。亦比使用習知碳負電極電池組存在較少安全性問題。

感測器

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。

在該實施例中，二氧化鈦之半導體及催化特性可用於感測氣體。因此，二氧化鈦粒子可用作感測器材料。

感測方法主要為在TiO₂表面與氣體分子之間的表面方法；因此，多孔粒子由於高度多孔結構及較大表面積而證實極佳候選物。

二氧化鈦可用作氣體感測器，因為二氧化鈦之導電性可取決於環境之化學組成而變化。可在一環境中量測二氧化鈦粒子(或含有二氧化鈦粒子之材料)之電阻且相比於控制環境中之電阻。量測電阻與控制電阻之間的差異可與環境中之氣體之量及/或特性相關。

可鑑別及/或量測之氣體之實例包括氫氣、一氧化碳、硫化氫及水、丙酮、乙醇及甲醇。可在低溫下使用某些基於二氧化鈦之氣體感測器，而其他者適合於高溫。

在另一實施例中，多孔二氧化鈦可摻雜有金屬，諸如Al、Pd、Pt、Nb、Cr、Pt、Ta、K及La；此將改良用作氣體分析儀之多孔二氧化鈦粒子之選擇性及敏感性。

燃料電池

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。

在一個該實施例中，由於高表面積及其半導體特性，多孔二氧化鈦粒子可用作燃料電池，尤其為質子交換膜燃料電池(PEMFC)中之催化劑支撐體。

PEMFC藉由使用燃料(通常為氫氣，但在某些情況下為有機化合物，諸如甲醇)工作。燃料電池由陽極、陰極及電解質組成。陽極由催化劑(通常鉑)組成；此陽極氧化燃料。帶正電粒子經由聚合物電解

膜行進，而帶負電電子必須經由外部電路運行至陰極，因此導致產生電力。陰極亦由催化劑(通常鉑)組成以將帶正電粒子還原為 H_2O 。

鉑催化劑通常負載於多孔碳支撐體上；然而，藉由本發明之方法製得之多孔二氧化鈦粒子由於其較大表面積及極佳電子轉移特性而將證實有效支撐體介質。其亦將具有相比於碳支撐體改良之穩定性。

水純化

在一個實施例中，可根據本發明製備二氧化鈦粒子以使其為具有較大尺寸孔隙之多孔狀且因此具有高表面積。較佳地，粒徑為大於奈米尺寸，例如1微米或1微米以上。

在一個該實施例中，具有較大表面積及較大粒度之高度多孔產物與其催化組合物組合意謂多孔二氧化鈦粒子可用於水純化領域中。因此，二氧化鈦粒子可用作水純化材料。

舉例而言，二氧化鈦粒子可與被污染的水混合且藉由UV/可見光照射。水中之污染物可降解為揮發性或更易於與水分離之物質。舉例而言，含有有機物質及鹵化物質之污染物可降解為二氧化碳及鹵素離子，其可隨後與水分離。

當前，關於使用奈米二氧化鈦粒子出現問題；問題在於分離奈米粒子與水。然而，根據本發明之方法製得之多孔二氧化鈦粒子可具有大於奈米之粒度，因此將更容易且更有效地自水過濾 TiO_2 粒子。

然而，粒子仍展現奈米二氧化鈦之有益特性，諸如較大表面積及高光催化性活性。因此，粒子即使不比奈米二氧化鈦粒子更有效，亦將同樣有效。

在一個該實施例中，多孔二氧化鈦粒子可摻雜有金屬，諸如Fe、Cr、Mn、Ce、Ni、Cu、Sn、Al、Pb、Ag、Zr、Zn、Co、Mo及W，或非金屬，諸如B、C、N、P、As、S、Se、Te、F、Cl、Br及I。此摻雜造成能帶隙之變化且因此使光催化特性增加，因此增加其用於

水純化系統中之有效性。

現將參考以下實例以非限制方式進一步描述本發明。

實例

實例1

藉由根據 WO2011/033286之方法進行之6%成核沈澱獲得濃縮銳鈦礦二氧化鈦溶膠。在(a) 105°C 及(b) 200°C 下熱乾燥溶膠樣品。

使用BET方法測試乾燥樣品中之每一者之比表面積。

樣品	熱乾燥樣品	
	105°C	200°C
BET比表面積(m ² /g)	280.9	311.2

當在施加較高乾燥溫度之情況下重複時，粒子形狀更呈環形且具有較高比表面積。

實例2

使用清潔 Scarlino 金紅石晶核(洗除鹽，0.5 ms/cm)製備濃縮二氧化鈦溶膠。根據 WO2011/033286中概述之方法製備溶膠。就此而言，將洗滌之 Scarlino 晶核膠溶至pH 1.5，添加10%檸檬酸，添加MIPA以使pH達到8，且接著將粒子洗滌至<2 ms/cm。

隨後使用Lab Plant Super 7實驗室噴霧乾燥器在110°C 下以17%對濃縮溶膠進行噴霧乾燥。

使用BET方法測試樣品之比表面積。藉由汞壓孔率測定法及氮氣等溫線二者量測孔徑及孔隙體積。

BET SSA (m ² /g)	87.52
汞大孔徑(μm)	1.7018
汞小孔徑(nm)	23.1
氮大孔徑(nm)	40.65
氮小孔徑(nm)	1.4
汞孔隙體積(cm ³ /g)	0.36
氮孔隙體積(cm ³ /g)	0.31

進行掃描電子顯微術(SEM)以對獲得之產物之粒子進行成像。獲得之影像顯示於圖1中。

當在施加較高乾燥溫度之情況下重複實驗時，粒子形狀變得更呈環形且具有較高比表面積。

因此，本發明申請金紅石材料以及銳鈦礦。

實例3

藉由根據WO2011/033286之方法進行之沈澱獲得若干不同濃縮二氧化鈦溶膠產物。在沈澱中使用不同成核程度獲得此等產物。一者具有1%成核沈澱，一者具有2%成核沈澱且一者具有6%成核沈澱。

使用LabPlant SD-05實驗室噴霧乾燥器對來自各產物之樣品進行噴霧乾燥。

使用BET方法測試乾燥樣品中之每一者之比表面積。

使用Micromeritics AutoPore IV孔率計，使用汞壓孔率測定法量測孔徑。

%成核沈澱	1	2	6
BET SSA (m ² /g)	219.8	269.1	314.5
孔徑(nm)	9.5	6.7	4.3

可見藉由使用較低成核程度，孔徑(直徑)較高。

此證實本發明人已確定之觀點，亦即藉由控制成核程度，且因此藉由控制膠束尺寸，可控制所得二氧化鈦粒子之孔徑，其中較低成核程度產生所得二氧化鈦粒子之較大孔徑。

因此，可藉由適當控制製造二氧化鈦之方法中之參數獲得最後產物之所需特性集合。

亦進行穿透式電子顯微術(TEM)以對在沈澱中使用6%成核獲得之產物之粒子進行成像。獲得之影像顯示於圖2a中。

隨後進行穿透式電子顯微術(TEM)以對藉由在6%、2%、1%、0.5%及0.1%之成核程度下之硫酸鹽沈澱製備之膠束進行成像。獲得之影像分別顯示於圖2b至圖2f中。

可見可在0.1%或0.1%以下之成核程度下獲得大至150 nm或150

nm以上之膠束尺寸。藉由增加成核程度，膠束尺寸減小。因此，可運用對膠束尺寸之控制。因此，可控制所得二氧化鈦粒子之孔徑。

如上文所論述，本發明人已確定藉由控制膠束尺寸，可控制所得二氧化鈦粒子之孔徑，其中較大膠束產生所得二氧化鈦粒子之較大孔徑。

因此，可藉由適當控制製造二氧化鈦之方法中之參數獲得最後產物之所需特性集合。

實例4

根據WO2011/033286之方法，藉由梅克倫堡沈澱獲得一系列濃縮漿料。在沈澱中使用6%成核程度。藉由膠溶劑膠溶二氧化鈦漿料以達成各種pH程度(1.5、2、3.25、4.5及5.5)。將鹽酸用作膠溶劑。

在Brookhaven機器(BI-XDCX射線圓盤式離心機)上使用X射線沈降法測定漿料之絮凝尺寸。

自膠溶達成之pH	5.5	4.5	3.25	2	1.5
漿料中之絮凝產物之尺寸(nm)	1319	962	957	33	14

可見在接近等電點之pH (pH 5-6)處，存在更多絮凝且漿料較不分散。

此導致較大孔徑。其亦導致具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」之粒子。此係藉由使用掃描電子顯微術說明。

就此而言，進行掃描電子顯微術(SEM)以對獲得之產物之粒子進行成像。獲得之影像顯示於圖3a至圖3e中。圖3a為pH 5.5，圖3b為pH 4.5，圖3c為pH 3.25，圖3d為pH 2，且圖3e為pH 1.5。

可見在更接近等電點之pH (pH 5-6)處，獲得較大孔徑且粒子具有粗糙外表面且呈現「疏鬆狀」。隨著pH進一步遠離等電點移動，獲得較小孔徑且粒子具有更光滑外表面且為環形或球形。

實例5

根據 WO2011/033286 之方法，藉由梅克倫堡沈澱製備一系列濃縮溶膠。在沈澱中使用 1.8% 成核程度，進行膠溶至達到 1.5，且添加檸檬酸(分散劑)。

以各種含量之檸檬酸(1%、2.3%、3%及10%)作為分散劑來製備溶膠以獲得具有不同絮凝程度之一系列溶膠。隨後，添加 MIPA 以使 pH 達到 8。隨後使粒子維持未洗滌或經洗滌(以獲得 $<2 \text{ ms/cm}$ 之導電性)。隨後使用 LabPlant Super 7 實驗室噴霧乾燥器對溶膠進行噴霧乾燥。

隨後經由 BET 方法分析乾燥樣品之表面積，且藉由汞壓孔率測定法及氮氣等溫線二者分析孔隙率。

檸檬酸含量(%)	1	2.3	3	10
導電性(ms/cm^{-1})	20.6	21.1	19.8	20.6
BET SSA (m^2/g)	177.8	179.9	136	75.4
汞大孔徑(μm)	2.599	1.9317	2.2885	1.5703
汞小孔徑(nm)	14.2	14.2	13.1	11.2
氮大孔徑(nm)	39.6	42.5	33.5	26.5
氮小孔徑(nm)	0.67	0.67	0.66	0.64

檸檬酸含量(%)	1	2.3	3	10
導電性(ms/cm ⁻¹)	<2	<2	<2	<2
BET SSA (m ² /g)	248.8	254.1	258	239.6
汞大孔徑(μm)	1.8142	1.6069	1.59	1.9178
汞小孔徑(nm)	14.9	13.2	11.4	8.9
氮大孔徑(nm)	33.5	26.7	21.1	14.8
氮小孔徑(nm)	0.81	0.54	0.54	0.56

當使用較低量之分散劑時，等電點更接近漿料之pH。此導致漿料較不分散。

自結果可見使用此較低量之分散劑(1%及2.3%)導致在洗滌及未洗滌產物中之較大表面積。使用較低量之分散劑(1%及2.3%)亦導致洗滌及未洗滌產物中之較大粒子孔徑。

孔隙率結果顯示三個相異孔徑區域：

- >1 μm=粒子之間的空穴
- 5-20 nm=粒子內(膠束之間)之孔隙
- 約0.6 nm=膠束內之孔隙。

粒子之洗滌減小鹽含量且因此減小導電性。由於鹽含量(且因此導電性)減小，存在較少引起粒子之間的斥力之電荷，且因此粒子可更緊密地封裝在一起。另外，留下先前藉由鹽填充之間隙。此意謂可達成較高表面積。

另外，當導電性降低時，溶膠之膠凝特性似乎減小，且溶膠中較高濃度之粒子可為可能的。

實例6

使用布魯門菲德方法以70:30滴加比率及10分鐘滴加時間製備一系列溶膠以獲得23 nm之模態膠束尺寸。以WO2011/033286中概述之標準方法製備一溶膠。另一溶膠在沈澱中摻雜有10%呈偏錳酸鉍形式之WO₃，且接著根據WO2011/033286中概述之方法加工。藉由添加

10%呈矽酸形式之二氧化矽製備最終溶膠；此係藉由經由離子交換管柱傳遞矽酸鈉製備矽酸而在膠溶階段之後添加，在此之後根據WO2011/033286製備溶膠。

隨後使用Lab Plant Super 7實驗室噴霧乾燥器對溶膠進行噴霧乾燥。

進行掃描電子顯微術(SEM)以對獲得之摻雜產物之粒子進行成像。獲得之影像顯示於圖4a至圖4b中。圖4a為15%二氧化矽，圖4b為10% WO₃。

隨後在500°C下煅燒噴霧乾燥之多孔二氧化鈦樣品5小時、1天、3天及7天。隨後經由BET方法量測煅燒樣品之比表面積。

	在500°C下煅燒之後的BET SSA(m ² /g)				
變量	對照組	5小時	1天	3天	7天
標準品	301.3	84.8	77.7	70.5	65.3
標準品 + 10% WO ₃	257.7	113.6	112.5	102.0	100.4
標準品 + 15% SiO ₂	278.1	265.2	262.8	257.2	255.4

可見使用摻雜劑產生改良之熱穩定性。特定言之，使用SiO₂摻雜劑產生甚至在持續長時段之高溫煅燒之後粒子亦充分穩定以保留其較大表面積之產物。

實例7

以沈澱中之6%成核程度藉由梅克倫堡方法製備一系列溶膠。以標準方式製備溶膠且經稀釋至不同含量以獲得在一系列固體含量(1%、10%、17%及25% wt/wt%固體)下之溶膠。

隨後經由Lab Plant實驗室噴霧乾燥器乾燥溶膠，且使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer儀器經由雷射繞射方法量測粒度。

乾燥器饋料濃度(wt/wt%)	1%	10%	17%	25%
Malvern 粒度(μm)	3.05	6.75	8.59	10.17

因此，可見可藉由控制噴霧乾燥器饋料之固體含量而控制粒度，其中較高固體含量導致較大粒子。

改變乾燥器之入口溫度(110℃、150℃、200℃、250℃)以評估此乾燥溫度對具有1%固體、10%固體及17%固體之溶膠之影響。

進行掃描電子顯微術(SEM)以對獲得之乾燥產物之粒子進行成像。獲得之影像顯示於圖5a至圖5d (1%固體)、圖6a至圖6d (10%固體)及圖7a至圖7d (17%固體)中。

在各情況下，影像a為在110℃下乾燥之後，影像b為在150℃下乾燥之後，影像c為在200℃下乾燥之後且影像d為在250℃下乾燥之後。

因此，可見可經由噴霧乾燥器入口溫度控制粒子形狀。較低入口溫度獲得更呈球形之粒子(其可為中空的)，而較高溫度導致形成環形(圓環圖形)粒子。

實例8

藉由根據WO2011/033286之方法進行之沈澱獲得濃縮二氧化鈦溶膠。

使用之樣品來自6%成核梅克倫堡沈澱，其已經膠溶至pH 1.5、添加有10%檸檬酸、經MIPA中和且經CFF洗滌至 $<2 \text{ ms/cm}$ 。

使用實驗室規模Lab Plant Super 7噴霧乾燥器對溶膠進行噴霧乾燥以形成多孔球形粒子。溶膠之固體濃度為17% wt/wt，且在110℃之溫度下進行噴霧乾燥。

乾燥粒子隨後以100 g/l之濃度分散於水中。

隨後使用高剪切Silverson混合器研磨所得分散液30分鐘。使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer雷射繞射儀器量測粒度。在研磨之前(0分鐘)、在研磨期間(在10分鐘及20分鐘處)及在研磨之後(在30分鐘處)獲取量測值。

研磨時間	0 min	10 min	20 min	30 min
d(v,0.1) μm	2.24	1.99	1.95	1.98
d(v, 0.5) μm	6.55	6.09	5.98	5.79
d(4, 3) μm	8.05	6.89	6.55	6.18
d(v, 0.9) μm	14.64	12.64	11.9	10.81
模態粒度 μm	7.99	7.15	7.13	7.02

此顯示獲得之粒子在高剪切力下極穩定。

隨後重複實驗但在噴霧乾燥之粒子在研磨之前持續7天於500℃下經熱處理之情況下，以評估在熱處理之後是否仍維持粒子之穩定性。

再次使用Malvern Instruments Ltd MasterSizer雷射繞射儀器量測粒度。在研磨之前(0分鐘)、在研磨期間(在10分鐘及20分鐘處)及在研磨之後(在30分鐘處)獲取量測值。

研磨時間	0 min	10 min	20 min	30 min
d(v,0.1) μm	2.64	2.96	2.34	2.30
d(v, 0.5) μm	6.64	7.46	6.01	5.78
d(4, 3) μm	8.03	8.85	6.95	6.65
d(v, 0.9) μm	14.70	16.02	11.85	11.32
模態粒度 μm	7.92	9.16	7.05	6.94

可見粒子甚至在熱處理之後亦在高剪切力下保持極穩定。

高剪切混合穩定性為穩固性之重要預測因子且將指示對包括壓縮力(諸如催化劑裝置內之壓縮力)之機械應力的良好抗性。此穩固性可例如在與催化相關之最終用途中，且尤其在製造催化劑產物中需要擠壓之最終用途，諸如SCR及組合SCR/DPF中重要。

實例9

藉由根據BS4359: 第2部分: 1982進行之測試獲得比較藉由本發明獲得之環形粒子及藉由本發明獲得之球形粒子之布蘭資料(Blaine data)。

兩種樣品均獲自實例7。

環形樣品為在10% wt/wt固體之濃度下噴霧乾燥且在250℃下噴霧

乾燥之樣品(亦即圖6d中顯示之產物)。

球形樣品為在10% wt/wt固體之濃度下噴霧乾燥且在110°C下噴霧乾燥之樣品(亦即圖6a中顯示之產物)。

樣品	環形	球形
布蘭孔隙率	0.720	0.688
布蘭測試-cm ² /g	21180	19869
SG (比重計)-g/cm ³	3.08	2.98

可見相比於藉由本發明獲得之球形粒子，藉由本發明獲得之環形粒子具有改良之孔隙率。

此顯示當設想需要良好滲透率之最終用途時，可以確保獲得環形粒子之方式進行本發明之方法。舉例而言，在諸如SCR及組合SCR/DPF之最終用途中，情況可能如此。

實例10

藉由根據WO2011/033286之方法進行之沈澱獲得濃縮二氧化鈦溶膠產物。使用各種滴加比率，經由布魯門菲德方法獲得此等產物。各產物具有10分鐘滴加時間。

藉由CPS圓盤式離心粒度分析儀量測二氧化鈦溶膠之膠束尺寸。

使用LabPlant SD-05實驗室噴霧乾燥器對來自各產物之樣品進行噴霧乾燥。使用BET方法測試乾燥樣品中之每一者之比表面積。使用Micromeritics AutoPore IV孔率計，使用汞壓孔率測定法量測孔徑。

在此等實驗中可見，藉由更改滴加比率，可控制膠束尺寸且轉而可控制孔徑。就此而言，當滴加比率自70:30朝向90:10上升時，膠束尺寸增大，孔徑增大，且表面積減小。

滴加比率	90:10	70:30
膠束尺寸(nm)	56.7	22.1
孔徑(nm)	23.4	3.6
SSA (m ² /g)	170.1	295.1

上表中陳述之結果明顯說明更改滴加比率具有顯著影響：將滴加比率自90:10改變至70:30減小膠束尺寸超過2.5之係數，且因此產生

顯著較小孔徑且因此產生較大比表面積值。

因此，可藉由適當控制製造二氧化鈦之方法中之參數獲得最後產物之所需特性集合。舉例而言，若在產物中需要較小孔徑(及較高SSA)，則可選擇較低滴加比率。

【符號說明】

無

I651269

發明摘要

※ 申請案號：103132143

※ 申請日：103/09/17

※IPC 分類：C01G 23/053 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)

【發明名稱】

二氧化鈦粒子及其製備方法

TITANIA PARTICLES AND A PROCESS FOR THEIR
PRODUCTION

【中文】

本發明提供一種製備具有所需形態之二氧化鈦粒子之方法。該方法包含提供二氧化鈦溶膠且接著乾燥該溶膠以提供乾燥二氧化鈦粒子。該方法特徵在於藉由應用以下標準中之一或多者來控制該等乾燥二氧化鈦粒子之形態：(a)在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，其中控制在該沈澱期間形成之膠束之尺寸；(b)自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠且控制該漿料之pH以影響該二氧化鈦溶膠之絮凝程度；(c)自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠且調節該二氧化鈦之等電點以影響該二氧化鈦溶膠之絮凝程度；(d)藉由施加熱量來乾燥該二氧化鈦溶膠且控制在該乾燥步驟期間使用之溫度。

【英文】

The invention provides a process for the production of titania particles with a desired morphology. The process comprises providing a titania sol and then drying the sol to provide dried titania particles. The process is characterised in that the morphology of the dried titania particles is controlled by applying one or more of the following criteria: (a) the titania sol is produced from a TiO_2 containing slurry obtained using a precipitation step in a sulphate process, wherein the size of micelles formed during the precipitation is controlled; (b) the titania sol is produced from a TiO_2 containing slurry and the pH of the slurry is controlled in order to affect the extent to which the titania sol is flocculated; (c) the titania sol is produced from a TiO_2 containing slurry and the iso-electric point of the titania is adjusted in order to affect the extent to which the titania sol is flocculated; (d) the titania sol is dried by application of heat and the temperature used during the drying step is controlled.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種製備二氧化鈦粒子之方法，該方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

及

乾燥該二氧化鈦溶膠以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其中，藉由應用以下標準中之一或多者來控制該等乾燥二氧化鈦粒子之形態：

(a) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，其中控制在該沈澱期間形成之膠束之尺寸，

(b) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，且調節該二氧化鈦之等電點以影響該二氧化鈦溶膠之絮凝程度；

(c) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，且藉由施加熱量來乾燥該二氧化鈦溶膠且控制在該乾燥步驟期間使用之溫度，及

其中在該沈澱期間形成之膠束之尺寸係藉由使用(a)在0.1至15 wt%之範圍內之成核程度下之梅克倫堡沈澱(Mecklenburg precipitation)；或(b)在50:50至99:1之滴加比率下之布魯門菲德沈澱(Blumenfeld precipitation)來控制。

2. 如請求項1之方法，其中該等乾燥二氧化鈦粒子之孔徑係藉由應用以下標準中之一或多者來控制：

(A-i) 在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，且控制在該沈澱期間形成之膠束之尺寸，

(A-ii) 自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠且調節該二氧化鈦之等電點以影響該二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

3. 如請求項1之方法，其中該等乾燥二氧化鈦粒子之形狀係藉由應用以下標準來控制：

(B-i) 藉由施加熱量來乾燥該二氧化鈦溶膠且控制在該乾燥步驟期間使用之溫度。

4. 如請求項1之方法，其中應用該等標準(a)至(c)中之兩者或兩者以上。
5. 如請求項1之方法，其中應用該等標準(a)至(c)中之所有三者。
6. 如請求項1之方法，其中應用該等標準(a)至(c)中之所有三者，且亦藉由應用以下標準來進一步控制該等乾燥二氧化鈦粒子之形態：

(d) 自含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠且控制該漿料之pH以影響該二氧化鈦溶膠之絮凝程度。

7. 如請求項1之方法，其中在製造該等二氧化鈦粒子期間併入一或多種活性催化組分。
8. 如請求項1之方法，其中在製造該等二氧化鈦粒子期間併入一或多種熱穩定劑組分。
9. 一種製備二氧化鈦粒子之方法，其中該方法包含：

提供二氧化鈦溶膠；

及

對該二氧化鈦溶膠進行噴霧乾燥以提供乾燥二氧化鈦粒子；

其中，藉由以下控制該等乾燥二氧化鈦粒子之形態：

在硫酸鹽法中使用沈澱步驟自獲得之含TiO₂漿料產生該二氧化鈦溶膠，且藉由添加分散劑將等電點調整為距該漿料之pH 3個pH單位或3個pH單位以上，以減少該二氧化鈦溶膠之絮凝程度，及

其中在該沈澱期間形成之膠束之尺寸係藉由使用(a)在0.1至

15 wt%之範圍內之成核程度下之梅克倫堡沈澱(Mecklenburg precipitation)；或(b)在50:50至99:1之滴加比率下之布魯門菲德沈澱(Blumenfeld precipitation)來控制。

10. 如請求項9之方法，其中該二氧化鈦之等電點係藉由添加分散劑調節為距該漿料之pH 4個pH單位或4個pH單位以上，以減少該二氧化鈦溶膠之絮凝程度。
11. 如請求項9之方法，其中該等乾燥二氧化鈦粒子之形態係進一步藉由控制該噴霧乾燥步驟期間使用之溫度來控制。