



(51) МПК
B01J 37/03 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132640/04, 16.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2015 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 27.05.2015 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2349549 C2, 20.03.2009 . RU 2102324 C1, 20.01.1998 . UA 18639 A, 25.12.1997 . SU 1611910 A1, 07.12.1990 . SU 1398321 A1, 20.05.1996 . US 5468463 A, 21.11.1995 . US 6001326 A1, 14.12.1999

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Резчикова Тамара Викторовна (RU),
 Кабачков Евгений Николаевич (RU),
 Берестенко Виктор Иванович (RU),
 Балихин Игорь Львович (RU),
 Куркин Евгений Николаевич (RU),
 Троицкий Владимир Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU),
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научный центр российской академии наук в Черноголовке (НЦЧ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА АНАТАЗНОЙ МОДИФИКАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения порошков нанокристаллического диоксида титана, которые могут быть использованы для фотокаталитической очистки и обеззараживания воздуха и воды, создания фотоэлектрических преобразователей энергии, новых композиционных и каталитических материалов. Способ получения нанокристаллического диоксида титана анатазной модификации включает: 1) приготовление сернокислотного раствора с титансодержащим реагентом и окислителем; 2) нагревание сернокислотного раствора до заданной температуры; 3) отделение осажденного нанокристаллического диоксида титана от раствора любым известным методом.

В качестве исходного титансодержащего реагента используют нитрид титана преимущественно в виде порошка с удельной поверхностью от 1 до 20 м²/г, а в раствор дополнительно вводят окислитель, в качестве которого используют преимущественно азотную кислоту или триоксид хрома. Технический результат нового способа: сокращение времени проведения реакции гидролиза; формирование кристаллической структуры анатаза непосредственно в результате кристаллизации из раствора при температуре, не превышающей температуру кипения при атмосферном давлении без применения дополнительной термообработки осадка. 2 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 37/03 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013132640/04, 16.07.2013**(24) Effective date for property rights:
16.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: **16.07.2013**(43) Application published: **27.01.2015** Bull. № 3(45) Date of publication: **27.05.2015** Bull. № 15

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, Direktoru IPKhF RAN,
akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Rezchikova Tamara Viktorovna (RU),
Kabachkov Evgenij Nikolaevich (RU),
Berestenko Viktor Ivanovich (RU),
Balikhin Igor' L'vovich (RU),
Kurkin Evgenij Nikolaevich (RU),
Troitskij Vladimir Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Nauchnyj tsentr rossijskoj
akademii nauk v Chernogolovke (NTsCh RAN)
(RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE NANOCRYSTALLINE ANATASE TITANIUM DIOXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to methods for producing nanocrystalline titanium dioxide powders that can be used for the photocatalytic purification and decontamination of water and air, designing photoelectric energy converters, and creating new composites and catalytical materials. The method of producing the nanocrystalline anatase titanium dioxide involves: 1) preparing a sulphuric solution with a titanium agent and an oxidising agent; 2) heating the sulphuric solution to a preset temperature; 3) separating the deposited nanocrystalline titanium dioxide from the

solution by a known method. As the initial titanium agent used is titanium nitride, preferentially in the form of powder having a specific surface from 1 to 20 m²/g, whereas the solution is added with the oxidising agent, which is preferentially nitric acid or chromium trioxide.

EFFECT: reducing the hydrolysis reaction time; forming the crystalline structure of anatase directly as a result of crystallisation from the solution at a temperature not exceeding a boiling temperature at an atmospheric pressure without any additional deposit heat treatment required.

3 cl, 3 dwg, 4 ex

Изобретение относится к способам получения порошков нанокристаллического диоксида титана, которые могут быть использованы для фотокаталитической очистки и обеззараживания воздуха и воды, создания фотоэлектрических преобразователей энергии, новых композиционных и каталитических материалов. Фотокатализ на диоксиде титана является перспективным методом уничтожения органических загрязнителей и патогенной микрофлоры в воздухе и воде. Диоксид титана, используемый в качестве фотокатализатора, должен обладать кристаллической структурой анатаза, высокой удельной поверхностью (желательно более $200 \text{ м}^2/\text{г}$), малым размером кристаллитов, высокой адсорбционной способностью.

Значительная часть способов получения порошков диоксида титана основана на реакциях гидролиза солей титана в растворах, приводящих к выпадению в осадок гидратированных форм диоксида титана с последующим их выделением и высокотемпературной обработкой до получения кристаллического диоксида титана преимущественно рутильной модификации. Широко известны сульфатные способы, когда в качестве гидролизующейся соли используют титанилсульфат, выщелачиваемый серной кислотой из титаносодержащего сырья (руды, титаносодержащих шлаков и т.п.) (патент РФ №2317345 от 17.10.2003). Помимо титанилсульфата возможно использование для гидролиза других соединений титана(IV), например, тетрахлорида титана (патент РФ №2435733 от 20.07.2010, патент 2281913 от 14.10.2004), фтортитаната аммония (патент РФ №2392229 от 16.01.2006), тетралкоксида титана (патент РФ №2291839 от 10.11.2004).

Во всех перечисленных способах, основанных на гидролизе солей титана(IV), присутствует стадия высокотемпературной ($500\text{-}1000^\circ\text{C}$) обработки выделенного осадка гидратированного оксида (гидроксида титана) для перевода его в кристаллический диоксид титана. Необходимость такой обработки усложняет аппаратное оформление процесса, кроме того, отжиг приводит к укрупнению частиц получаемого диоксида титана, снижению величины удельной поверхности материала в результате спекания, ограничивает возможности технологии получением только рутильной формы диоксида титана.

Известно, что получение кристаллической формы диоксида титана возможно непосредственно кристаллизацией из раствора, если гидролиз проводить в гидротермальных условиях. В способах по патентам №2408427 от 20.07.2009 и №2408428 от 20.07.2009 получение фотокатализатора на основе мезопористых частиц диоксида титана с высокой удельной поверхностью осуществляют гидротермальным гидролизом кислого водного раствора сульфата титанила при температуре в диапазоне $100\text{-}250^\circ\text{C}$ в течение $0,5\text{-}24$ часа. Во втором случае раствор во время термообработки дополнительно облучают микроволновым излучением. Способы позволяют получать высокоактивный нанокристаллический порошок диоксида титана непосредственно из раствора, однако требуют сложного оборудования для работы под избыточным давлением.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является способ получения наноразмерных частиц диоксида титана, включающий гидролиз водного раствора, содержащего ионы титана Ti^{3+} в присутствии кислоты при нагревании. При этом водный раствор, содержащий ионы титана Ti^{3+} , получают растворением гидроксида титана или металлического титана в 37% соляной или 96% серной кислоте, разбавленной водой, соответственно 1:2 или 1:3,4 до получения соотношения $\text{Ti}^{3+}:\text{Cl}^-$, равного 1:6, либо $\text{Ti}^{3+}:\text{SO}_4^{2-}$, равного 1:3. Полученный раствор,

содержащий ионы трехвалентного титана, нагревают до температуры 100-150°C и выдерживают при этой температуре 15-20 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, промывают водой и этанолом и сушат при 80°C в течение 2 часов. По данным фазового анализа продукт представляет собой

5 диоксид титана со структурой анатаза и согласно электронно-микроскопическим исследованиям состоит из частиц в форме нанопрутков диаметром 5-15 нм и длиной до 500 нм. Как установили авторы изобретения, ионы трехвалентного титана в растворе играют роль катализатора гидролиза и обеспечивают получение диоксида титана анатазной модификации в виде нанопрутков.

10 К недостатком описанного способа следует отнести большую длительность процесса гидролиза (15-20 часов), необходимость нагревания раствора при этом до высокой температуры (вплоть до 150°C). Все это технически усложняет процесс и снижает его производительность.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка нового способа получения

15 фотокаталитически активного нанокристаллического диоксида титана анатазной модификации, для которого характерны:

- сокращение времени проведения реакции гидролиза;
- формирование кристаллической структуры анатаза непосредственно в результате кристаллизации из раствора при температуре, не превышающей температуру кипения

20 при атмосферном давлении без применения дополнительной высокотемпературной термообработки осадка.

Задача достигается тем, что в качестве исходного титансодержащего реагента используют нитрид титана преимущественно в виде порошка с удельной поверхностью

25 от 1 до 20 м²/г, а в раствор дополнительно вводят окислитель, в качестве которого используют преимущественно азотную кислоту или триоксид хрома.

Способ получения фотокаталитически активного нанокристаллического диоксида титана включает:

- приготовление сернокислотного раствора с титансодержащим реагентом - нитридом титана и окислителем - азотной кислотой или триоксидом хрома;

30 - нагревание сернокислотного раствора до заданной температуры (не более температуры кипения при атмосферном давлении) и выдерживание при этой температуре от 0,5 до 10 часов;- отделение осажденного нанокристаллического диоксида титана от раствора любым известным методом.

35 При нагревании сернокислотного раствора происходит растворение нитрида титана, сопровождающееся изменением валентного состояния Ti^{3+} в Ti^{4+} под действием окислителя. Одновременно происходит гидролиз образующейся соли титана с выпадением из раствора нанокристаллов диоксида титана. Применение окислителя в

40 сочетании с высокой удельной поверхностью используемого порошка нитрида титана (1 до 20 м²/г) позволяет значительно ускорить растворение нитрида титана и существенно сократить общее время процесса. Применение более высокодисперсных порошков возможно, но нецелесообразно из-за их малой доступности, высокой стоимости и склонности к самовоспламенению на воздухе. Использование порошков

45 с удельной поверхностью менее 1 м²/г приводит к замедлению их растворения и увеличению времени процесса.

Присутствие в растворе ионов Ti^{3+} , возникающих при растворении нитрида титана, способствует получению непосредственно из раствора кристаллических частиц диоксида

титана анатазной модификации без применения дополнительной термообработки осадка, обеспечивая тем самым получение порошка с малым размером кристаллитов и высокой удельной поверхностью.

По данным рентгеновской дифрактометрии получаемые по описанному способу порошки нанокристаллического диоксида титана имеют кристаллическую структуру анатаза (фиг.1 - дифрактограмма полученного нанопорошка диоксида титана анатазной модификации). На электронных микрофотографиях частиц порошка (фиг.2) видно, что он состоит из частиц размером 100-200 нм, каждая из которых, в свою очередь, представляет собой агломерат из частиц размером 5-10 нм. Для полученных порошков характерна высокая удельная поверхность - до 300 м²/г.

Для оценки фотокаталитической активности синтезированных порошков диоксида титана применялся модифицированный экспресс-метод - родаминовый тест, основанный на измерении скорости обесцвечивания нанесенного на испытуемый порошок красителя в результате фотокаталитической реакции, инициируемой ультрафиолетовым светом. Исследуемый порошок наносился на стандартное предметное стекло и окрашивался красителем родамин Б. Образцы освещались на оптическом микроскопе с ртутной лампой высокого давления и набором интерференционных фильтров с максимумом пропускания 365 нм. Световой поток составлял около 210 мВт/см². Образцы облучались на воздухе от 5 секунд до 20 минут. Для сравнения испытаниям были подвергнуты коммерческие образцы диоксида титана известных марок Hombifine N и Degussa P25. Результаты представлены на фиг.3, где скорость фотокаталитической дегградации порошков диоксида титана Degussa P25 (1), Hombifine N (2) и синтезированного порошка (3).

Пример 1.

Готовят раствор серной кислоты добавлением 80 мл 98%-ой серной кислоты к 1 л воды, затем в раствор добавляют 50 г порошка нитрида титана с удельной поверхностью 20 м²/г. В полученную смесь вводят окислитель в виде 70 мл 68%-ой азотной кислоты. Смесь нагревают при перемешивании и выдерживают при температуре кипения в течение 0,5 часа. Выделившийся осадок отделяют от раствора и высушивают при температуре 100°C. По данным рентгеновской дифрактометрии получаемый порошок диоксида титана имеет кристаллическую структуру анатаза (рис.1). Удельная поверхность порошка составляет 140 м²/г.

Пример 2.

Готовят раствор серной кислоты добавлением 80 мл 98%-ой серной кислоты к 1 л воды, затем в раствор добавляют 50 г порошка нитрида титана с удельной поверхностью 20 м²/г. В полученную смесь вводят окислитель - триоксид хрома в количестве 215 г. Смесь нагревают при перемешивании и выдерживают при температуре кипения в течение 1 часа. Выделившийся осадок отделяют от раствора и высушивают при температуре 100°C. Получаемый порошок диоксида титана имеет кристаллическую структуру анатаза и удельную поверхность 250 м²/г.

Пример 3.

Готовят раствор серной кислоты добавлением 80 мл 98%-ой серной кислоты к 1 л воды, затем в раствор добавляют 50 г порошка нитрида титана с удельной поверхностью 6 м²/г. В полученную смесь вводят окислитель - триоксид хрома в количестве 215 г. Смесь нагревают при перемешивании и выдерживают при температуре кипения в течение 4 часов. Выделившийся осадок отделяют от раствора и высушивают при

температуре 100°C. Получаемый порошок диоксида титана имеет кристаллическую структуру анатаза и удельную поверхность 120 м²/г.

Пример 4.

5 Готовят раствор серной кислоты добавлением 10 мл 98%-ой серной кислоты к 1 л воды, затем в раствор добавляют 8 г порошка нитрида титана с удельной поверхностью 20 м²/г. В полученную смесь вводят окислитель - триоксид хрома в количестве 35 г. Смесь нагревают при перемешивании и выдерживают при температуре кипения в течение 1,5 часа. Выделившийся осадок отделяют от раствора и высушивают при
10 температурe 100°C. Получаемый порошок диоксида титана имеет кристаллическую структуру анатаза и удельную поверхность 200 м²/г. Полученный порошок обладает высокой фотокаталитической активностью: кривая 3 на фиг.3.

Формула изобретения

15 1. Способ получения нанокристаллического диоксида титана анатазной модификации осаждением из сернокислотного раствора с титансодержащим реагентом, отличающийся тем, что в качестве титансодержащего реагента используют нитрид титана, а в сернокислотный раствор с титансодержащим реагентом дополнительно вводят окислитель.

20 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нитрид титана используют преимущественно в виде порошка с удельной поверхностью от 1 до 20 м²/г.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют преимущественно азотную кислоту или триоксид хрома.

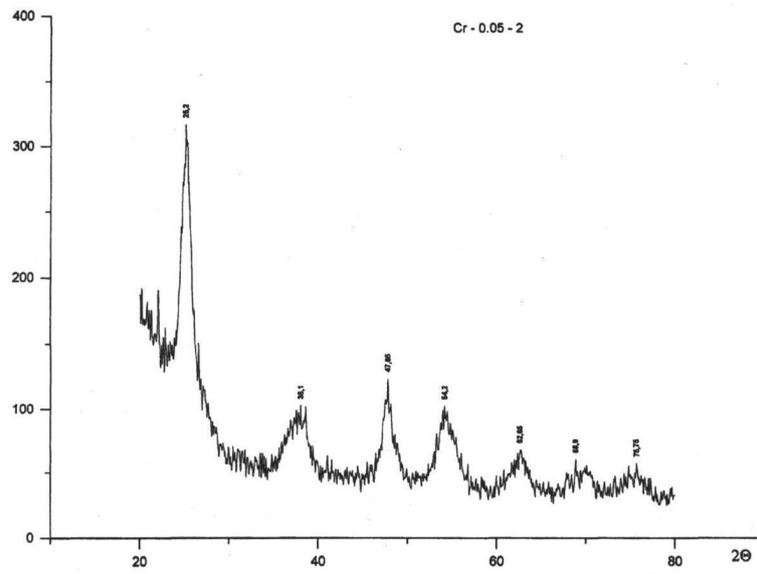
25

30

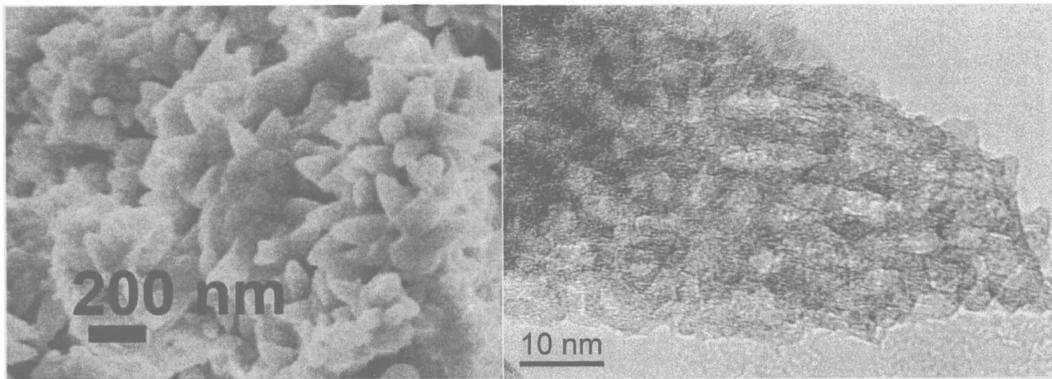
35

40

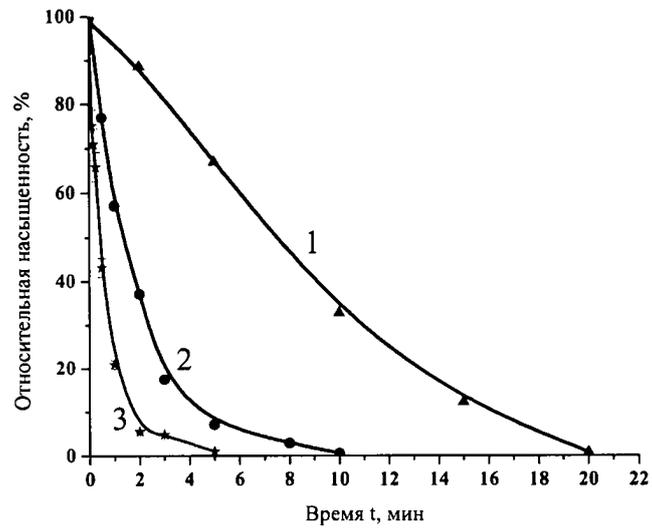
45



Фиг.1



Фиг.2



Фиг.3