



(51) МПК
B01J 21/06 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/063 (2018.08); *C01G 23/053* (2018.08); *B82B 3/00* (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017144809, 20.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2017

Дата регистрации:
24.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2017

(45) Опубликовано: 24.01.2019 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ФГБУН
 Институт металлургии и материаловедения
 им. А.А. Байкова РАН, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Ковалев Иван Александрович (RU),
 Тарасов Алексей Борисович (RU),
 Шокодько Александр Владимирович (RU),
 Чернявский Андрей Станиславович (RU),
 Солнцев Константин Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: H.Y. Zhu, Y. Lan, X.P. Gao, S.P.
 Ringer, Z.F. Zheng, D.Y. Song, J.C. Zhao. Phase
 transition between nanostructures of titanate
 and titanium dioxides via simple wet-chemical
 reactions. *Journal of the American Chemical
 Society*, 2005, vol. 127, no. 18, pp. 6730-6736.
 RU 2006114748 A, 10.11.2007. US 8440162 B1,
 14.05.2013. EP 2679542 A1, 01.01.2014. (см.
 прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИКАЦИИ АНАТАЗ И БРУКИТ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ ИЗ РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУИРОВАНИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при получении фотокатализаторов различной формы на основе диоксида титана для фотокаталитической очистки воды и воздуха от органических соединений. Способ получения фотокаталитического диоксида титана TiO₂ основывается на поверхностной модификации фазы рутила, полученной методом окислительного конструирования. В процессе двух последовательных гидротермальных синтезов верхний слой компактной рутильной керамики переводился в игольчатые кристаллы

фазы титаната натрия посредством гидротермальной обработки в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200°C 48 ч, с последующим переходом протонированной формы титаната натрия в нанотрубки фазы анатаза и брукита посредством гидротермальной обработки в слабокислой среде (0.05 М HNO₃) при 120°C 48 ч. Методом БЭТ установлено, что удельная площадь поверхности наноструктур анатаза и брукита, выращенных на поверхности рутильной керамики, составила S_{уд}=50 м²/г, что намного больше удельной поверхности исходной

рутильной керамики (1-3 м²/г). Нарощенные на поверхности рутильной керамики фотокаталитические фазы анатаза и брукита обладают значительной фотокаталитической

активностью в процессе фотокаталитического разложения озона, что характеризует такие керамические изделия, как перспективный материал для фотокаталитических применений. 9 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

Ю.М. Шульга, Е.Н. Кабачков и др. Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO₂, полученных гидролизом TiCl₄, Журнал технической физики, 2011, том 81, вып.1, стр.101-105.

R U 2 6 7 8 2 0 6 C 1

R U 2 6 7 8 2 0 6 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/06 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 21/063 (2018.08); *C01G 23/053* (2018.08); *B82B 3/00* (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08)(21)(22) Application: **2017144809, 20.12.2017**(24) Effective date for property rights:
20.12.2017Registration date:
24.01.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2017**(45) Date of publication: **24.01.2019** Bull. № 3

Mail address:

**119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, FGBUN
Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A.
Bajkova RAN, Patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kovalev Ivan Aleksandrovich (RU),
Tarasov Aleksej Borisovich (RU),
Shokodko Aleksandr Vladimirovich (RU),
Chernyavskij Andrej Stanislavovich (RU),
Solntsev Konstantin Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)****(54) METHOD FOR OBTAINING PHOTOCATALYTIC TITANIUM DIOXIDE OF ANATASE AND BROOKITE MODIFICATION ON THE SURFACE OF A CERAMIC PRODUCT OF RUTILE OBTAINED BY OXIDATIVE DESIGN**

(57) Abstract:

FIELD: water and air purification technology.

SUBSTANCE: invention can be used in obtaining photocatalysts of various forms based on titanium dioxide for photocatalytic purification of water and air from organic compounds. Method of obtaining photocatalytic titanium dioxide TiO₂ is based on the surface modification of the rutile phase, obtained by the method of oxidative design. In the course of two consecutive hydrothermal syntheses, the upper layer of compact rutile ceramics was converted into needle-like crystals of sodium titanate phase by hydrothermal treatment in a strongly alkaline medium (15 M NaOH) at 200 °C for 48 h, with the subsequent transition of the protonated form of sodium titanate into nanotubes of the anatase and brookite phase by hydrothermal treatment in a weakly acidic medium (0.05 M HNO₃)

at 120 °C for 48 h. By the BET method, it was established that the specific surface area of anatase and brookite nanostructures grown on the surface of rutile ceramics was $S_g=50$ m²/g, which is much more than the specific surface of the original rutile ceramics (1–3 m²/g). Photocatalytic phases of anatase and brookite, built up on the surface of rutile ceramics, have significant photocatalytic activity in the photocatalytic decomposition of ozone, which characterizes such ceramic products as a promising material for photocatalytic applications.

EFFECT: method is proposed for obtaining photocatalytic titanium dioxide of anatase and brookite modification on the surface of a rutile ceramic product obtained by oxidative design.

1 cl, 9 dwg, 1 ex

RU 2 678 206 C1

RU 2 678 206 C1

Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием.

Изобретение относится к области способов получения наноразмерных образований диоксида титана TiO_2 модификации анатаз и брукит на поверхности компактного рутила различной формы и может применяться для приготовления керамических изделий любой формы в качестве фотокатализаторов, преобразователей солнечной энергии в химическую и т.д.

Известен способ получения фотокаталитического диоксида титана (см. патент РФ 2243033, МПК⁷ B01J 21/06, B01J 37/02, C02F 11/14, C02F 1/32, 2004), включающий обработку суспензии диоксида титана рутильной или анатазной модификации растворами минеральных кислот для модифицирования поверхности диоксида титана анионами, что разрыхляет структуру диоксида титана и увеличивает его удельную поверхность. Обработку суспензии ведут кислотами с концентрацией 0,00001-15 моль/л при соотношении объема кислоты к массе катализатора 1-100 и температуре от 25 до 100°C в течение 0,5-20 ч с последующей выдержкой суспензии при комнатной температуре в течение 0,1-100 ч и отделением осадка диоксида титана. Минеральными кислотами могут быть фтористоводородная, хлористоводородная, серная, хлорная, азотная и фосфорная кислоты. После многократной промывки осадка в его водную суспензию вводят водный раствор неорганических соединений одного или нескольких металлов: Pd, Pt, Au, Ag, которые восстанавливают до металлического состояния формальдегидом, гипофосфитом или борогидратом натрия, или гидразином в течение 0,01-10 ч при температуре 20-100°C. Полученный катализатор отделяют от раствора и высушивают на воздухе при 50-200°C. Массовое содержание металлических частиц в катализаторе должно находиться в пределах 0,01-10,0 мас. %.

К недостаткам данного способа относится то, что при температурах сушки 100-200°C сорбированные поверхностью анионы, в том числе фтор, улетучиваются с парами воды, что снижает удельную поверхность получаемых катализаторов. Кроме того, способ включает большое количество продолжительных операций и значительное число используемых реагентов, что усложняет его. Низкая термостойкость получаемых катализаторов исключает возможность их повторного использования после термической регенерации. Кроме того способ основывается на работе с нанодисперсными порошками.

Эффективность работы фотокатализатора зависит от свойств носителя, который не должен деградировать под действием ультрафиолета, быть прочным и способным удерживать частицы фотокатализатора. Существует целый ряд методов по нанесению диоксида титана на инертные носители.

Золь-гель методом получается синтезировать супергидрофильные пленки диоксида титана. Для их получения используют буюксид титана (97%), который смешивают с этанолом, уксусной кислотой и водой при комнатной температуре. Затем концентрированный раствор наносят подложку и обжигают при температуре 300°C-500°C [K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, Photocatalytic reaction involving radical chain reaction using microelectrodes, J. Phys. Chem. B., 1997, 101(14), P. 2617-2620].

Покрyтия, состоящие из массивов ориентированных стержней диоксида титана могут быть получены на поверхности различных подложек посредством сольвотермального осаждения из тетрахлорида титана в толуоле [Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // J. Mater. Chem. - 1998. - V. 8, - P. 2073-2076] или гидротермального осаждения из водного раствора трихлорида титана [Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин

А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2 , полученных анодным окислением. АЭЭ. №1 (45) (2007)].

Фотокаталитический диоксид титана в виде пленок из нанотрубок, может быть получен путем анодного окисления металлического титана во фторсодержащих электролитах. В работе [Степанов А.Ю., Владимиров А.А., Попова А.Н., Сотникова Л.В. Исследование морфологии и фазового состава тонких пленок диоксида титана. ПМ. №4(20) (5) (2015)] представлен способ синтеза, в котором окисление проводится в электролите, содержащем 0,5% масс. NH_4F , 3,5% масс. H_2O и 96% масс. $C_2H_6O_2$ (этиленгликоля). В качестве анода использовали предварительно отполированные пластины диоксида титана, а в качестве катода - платиновую фольгу.

Известен способ (см. патент РФ 2052426 МПК-8: C04B 35/46 от 20.01.1996 г) керамических изделий разнообразного назначения, включая керамические фильтры из рутила и/или анатаза, носители катализаторов, высокопористые мембраны из анатаза, конденсаторы и другие функциональные устройства, огнеупорные изделия. Сущность изобретения: способ получения керамики из диоксида титана включает формование керамических заготовок из смеси порошков диоксида титана и нитрида титана, взятых в соотношении $TiO_2: TiN$ 19:1-1:19 по массе и последующий обжиг в кислородсодержащей атмосфере при температуре 870-1970 К до прекращения изменений их массы и/или объема. Получаемая керамика на 100% состоит из диоксида титана в форме анатаза и/или рутила и имеет тонкозернистую структуру, изделия из такой керамики могут иметь сложную геометрическую форму, высокоразвитую поверхность и достаточную для их эксплуатации механическую прочность.

К недостаткам данного метода способа относится то, что невозможно получить таким способом керамические материалы любой формы. Кроме того, удельная поверхность полученного материала не сообщается, как и не приводилось испытание его фотокаталитических свойств.

Наиболее близким по технологической сущности является способ получения наноструктурных титанатов и TiO_2 синтезируемых непосредственно из рутиловых минералов и рутилов промышленного класса методом гидротермальной обработки [H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song, J. C. Zhao. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. // Journal of the American Chemical Society. - 2005. - Т. 127. - №. 18. - С. 6730-6736]. В том числе в данной работе приводится оригинальный метод превращения фазы рутила в фазу анатаза при помощи вспомогательного промежуточного соединения - протонированной формы титаната натрия. Недостатком данного способа является гидротермальная обработка порошков, а не компактных материалов из TiO_2 .

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача, предложить способ получения фотокаталитических наноразмерных образований диоксида титана TiO_2 модификации анатаз и брукит на поверхности компактного керамического изделия из рутила различной формы, полученного окислительным конструированием, который в дальнейшем может быть использован в качестве готового фотокатализатора.

Техническим результатом является получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности компактного керамического изделия из рутила, с показателями фотокаталитических свойств выше, чем у нанодисперсных порошков, нанесенных на инертные носители (например, пористое кварцевое стекло (ПКС)).

Технический результат достигается тем, что в способе получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит преобразование фазы рутила происходит на поверхности компактного материала.

В основе метода окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) [Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Докл. АН, 2001, Т. 378, №4, С. 492-499] лежит получение изделий из оксидной керамики, основанное на контролируемом окислении тонкостенных металлических заготовок до компактных керамических изделий многообразных форм, изготовление которых традиционными технологиями затруднительно. Следовательно, благодаря предложенному способу двухстадийной гидротермальной обработки поверхности любой формы керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием, в результате гидротермальной обработки на первой стадии в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200 °С в течение 48 ч., промежуточной обработки керамики в 2.5 М растворе HCl и гидротермальной обработки на второй стадии в слабокислой среде (0.05 М HNO₃) при 120 °С в течение 48 ч. образуются на поверхности фазы анатаза и брукита с удельной поверхностью больше 50 м²/г, что положительно сказывается на фотокаталитическую активность конечного изделия и что позволяет создать перспективный фотокаталитический фильтр по нейтрализации вредных газов в воздухе, в том числе и по нейтрализации озона.

Методом окислительного конструирования сложно получить развитую поверхность фазы рутила (удельная поверхность 1-3 м²/г), поэтому он малоактивен в УФ в отличие от фазы анатаза. Решением этой проблемы может быть модификация поверхности рутильной керамики методом двухстадийной гидротермальной обработки, нарастив фазу анатаза с высокой площадью поверхности.

Пример 1. После первой стадии гидротермальной обработки более 24 часов в 15 М растворе NaOH на поверхности образцов рутила образовывается белый налет фазы титаната натрия Na₄Ti₃O₈ (карточка 38-730 базы данных PDF), что подтверждают данные рентгенофазового анализа (РФА). На рисунке 1 приведены рентгенограммы материала, выросшего на поверхности пластинок рутила после первой стадии гидротермальной обработки в щелочи в течение различного времени. После 36 ч гидротермальной обработки отчетливо видна фаза титаната натрия Na₄Ti₃O₈

На рисунке 2 приведены данные растровой электронном микроскопии (РЭМ) пластинки рутила после гидротермальной обработки в щелочи в течение 36 часов: а) общий вид поверхности; б) вид скола.

На приведенной микрофотографии видно, что на поверхности керамической пластинки образовались игольчатые кристаллы, расположенные под наклоном в различном направлении и равномерно ее покрывающие.

Исследование образцов рутильной керамики сложной формы показало, что поверхностная модификация происходит по всей поверхности образца, включая участки со сложной морфологией (рис. 3), что показывает возможность такой модификации не только для плоский пластин, но и для изделий сложной формы (трехмерные фильтры, пористые системы и т.д.).

На рисунке 4 приведены РЭМ микрофотографии поверхности пластинок рутила при большем увеличении, после их гидротермальной обработки в концентрированном растворе щелочи в течение различного времени. На поверхности образцов, полученных за 12 часов гидротермальной обработки нарастают редкие бесформенные нити, которые

уже после 16 часов синтеза начинают оформляться в остроконечные стержни. При дальнейшем увеличении времени гидротермальной обработки до 20 часов морфология образовавшихся стержней изменяется с остроконечных стержней на более правильно кристаллически оформленные, напоминающие гистограммы. Начиная с 24 часов синтеза, на поверхности нарастают нитевидные кристаллы квадратного сечения. Принимая по
 5 внимание данные РФА, можно сделать вывод, что в процессе гидротермальной обработки рутильной керамики в ходе первых 24 часов происходит рост и кристаллизация фазы титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, после чего фазовые превращения, в рассматриваемой системе, останавливаются и увеличивается лишь общее количество
 10 образовавшейся фазы.

Наросшие на пластинки рутила нитевидные кристаллы титана натрия переводили в протонированную форму (H^+ -форма) промыванием в водном растворе соляной кислоты. На дифрактограмме полученной H^+ -формы (рис. 5) наблюдаются рефлексы
 15 соответствующие фазе рутила и шум, свидетельствующий о том, что в процессе замены ионов натрия на ионы водорода происходит разупорядочение кристаллической решетки титаната натрия и образование рентгеноаморфной H^+ -фазы.

На рисунке 6 приведены дифрактограммы материала, образовавшегося в ходе второго гидротермального синтеза в 0.05 М растворе HNO_3 в течение различного
 20 времени (24 часа (слева) и 48 часов (справа)). Как видно из приведенных графиков, после 24 ч гидротермальной обработки отчетливо видна только фаза рутила и небольшой сильно уширенный пик в области 26° , который может принадлежать фазам анатаза или брукита. В то же время, на рентгенограмме образца, выдерживаемого в течение 48 часов, заметно преобладают фазы анатаза и брукита
 25

На рисунке 7 приведены данные растровой электронной микроскопии поверхности пластинок рутила после второй гидротермальной обработки в кислоте в течение 24 часов и 48 часов. Из нитевидных кристаллов, образованных после первого гидротермального синтеза, в процессе второго гидротермального синтеза в течение 24 часов, начинают образовываться полые нитевидные кристаллы прямоугольного сечения.
 30 Увеличив время второй гидротермальной обработки до 48 часов уже можно получить не только хорошо оформленные полые кристаллы диоксида титана, но и мелкие нитевидные, нарощенные друг на друга кристаллы. Принимая по внимание данные РФА, можно сделать вывод, что превращение H^+ -формы титаната натрия, выращенного
 35 на керамической пластинке рутила, в процессе гидротермальной обработки происходит медленно и заметное количество фаз анатаза и брукита образовывается только после 48 часов.

Методом капиллярной конденсации азота при 77 К была измерена удельная площадь поверхности наноструктур анатаза и брукита, выращенных на поверхности рутильной керамики. Для этого полученные структуры были счищены с образца, синтезированного
 40 двумя последовательными гидротермальными обработками в течение 48 часов каждая.

Результаты расчета удельной площади поверхности по однотоочечному и многотоочечному методу БЭТ дают хорошо согласующиеся величины $S_{\text{уд}}=50 \text{ м}^2/\text{г}$, что
 45 намного больше удельной поверхности исходной рутильной керамики ($1-3 \text{ м}^2/\text{г}$). Появление у обработанных предложенным методом образцов большой удельной поверхности также должно положительно сказываться на их фотокаталитической активности.

Аналогичным образом исследовалась возможность гидротермальной модификации

поверхности высокопористых керамических рутильных керамических структур, полученных окислением металлического титанового войлока.

5 Как и в случае с двумерными образцами, в результате первой гидротермальной обработки на поверхности отдельных нитей рутила сформировались игольчатые кристаллы фазы титаната натрия (рис. 8), конвертируемые затем без разрушения в смешанные фазы анатаза и брукита.

Фотокаталитическая активность полученных материалов была оценена разложением молекулы озона (O_3) в процессе облучения УФ лампой ($\lambda=312$ нм).

10 Из диаграммы рисунка 9 показана фотокаталитическая активность модифицированных материалов на основе рутила, из которого следует, что рутил в виде пластины и его модификация после отжига в вакууме фотоактивности не проявляет в спектре УФ излучения. Рутил в виде войлока имеет собственную фотоактивность. Модифицированные пластины рутила методом гидротермирования показали фотокаталитическую активность на уровне коммерческих порошков анатаза
15 (ТИОКРАФТ, P-25 «Degussa»).

В результате спекания титанового войлока методом окислительного конструирования с последующей двухстадийной гидротермальной обработкой поверхности были созданы фотокаталитические компактные керамические структуры с удельной поверхностью
20 до $50 \text{ м}^2/\text{г}$, которые показали эффективную фотоактивность (до 78%) в реакции разложения O_3 , что на 73% выше фотоактивности нанодисперсных порошков TiO_2 марки P-25 («Degussa») / ПКС¹ (¹ Нанодисперсные порошки TiO_2 нанесены на инертный носитель фотокатализаторов - пористое кварцевое стекло (ПКС).) и на 160% выше -
25 TiO_2 марки «Тиокрафт»/ПКС.

(57) Формула изобретения

Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием, включающий гидротермальную обработку поверхности керамики
30 из рутила, отличающийся тем, что гидротермальная обработка проводится в две стадии, на первой стадии верхний слой компактной рутильной керамики переводился в фазу титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$ посредством гидротермальной обработки в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200°C 48 ч, с последующим образованием протонированной
35 формы (H⁺-формы) титаната натрия, получаемой в результате промывки керамики в 2.5 М растворе HCl, на второй стадии протонированную форму титаната натрия переводили в нанотрубки фазы анатаза и брукита посредством гидротермальной обработки в слабокислой среде (0.05 М HNO_3) при 120°C 48 ч.

40

45

1

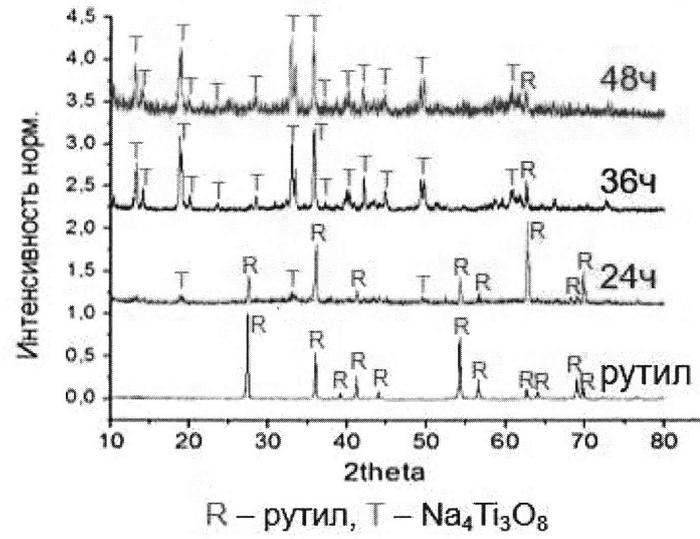


Рисунок 1

2

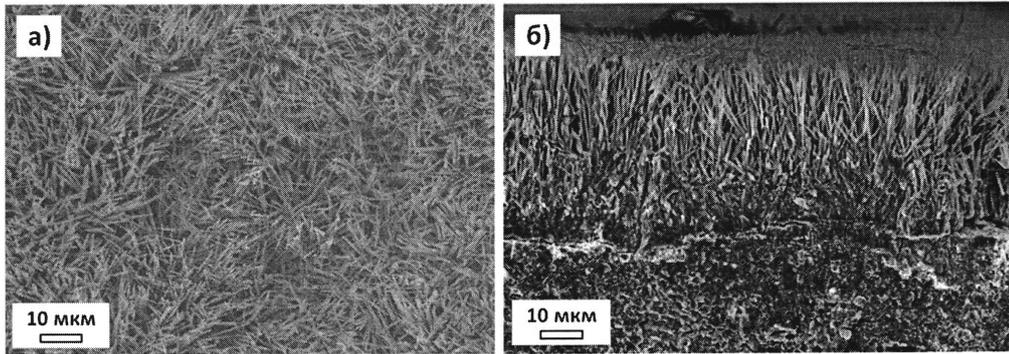


Рисунок 2

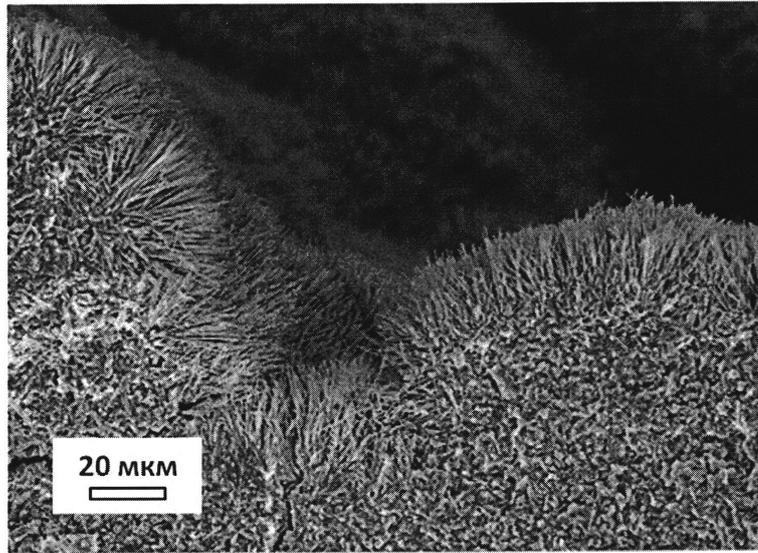


Рисунок 3

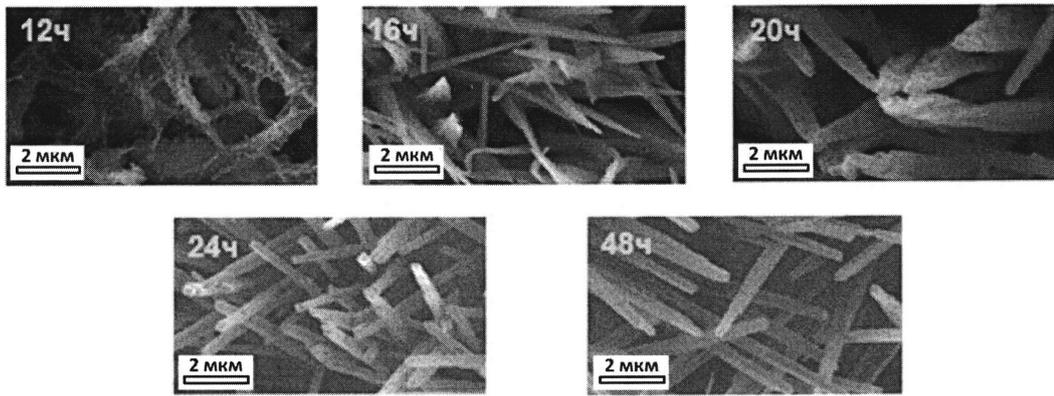


Рисунок 4

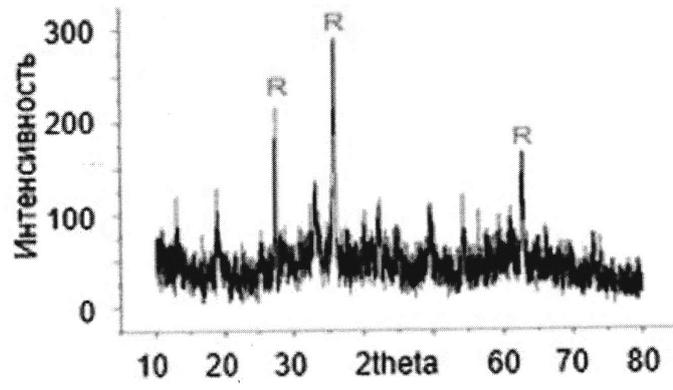


Рисунок 5

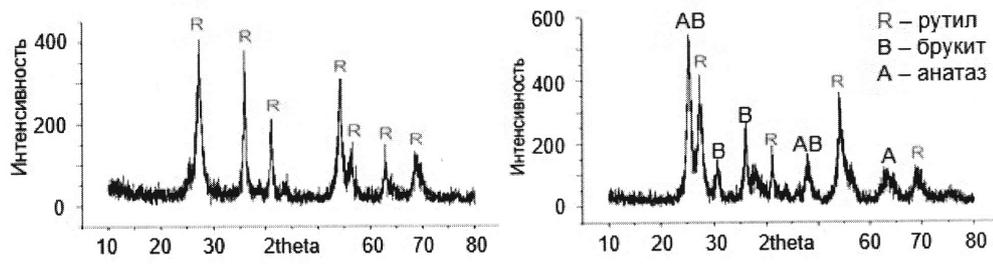


Рисунок 6

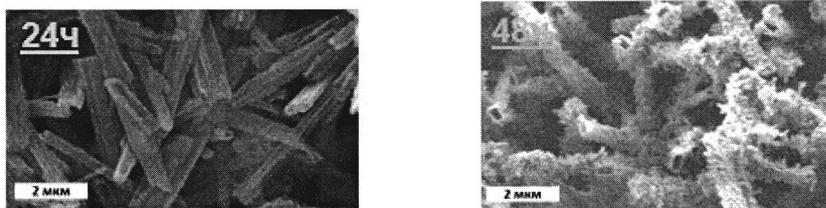


Рисунок 7

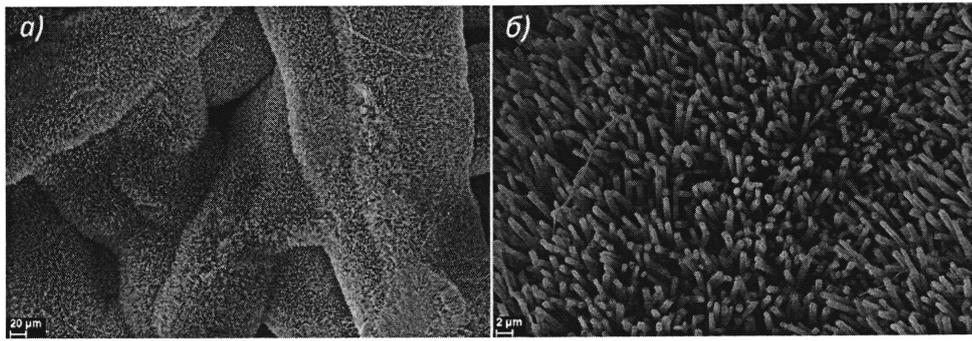


Рисунок 8

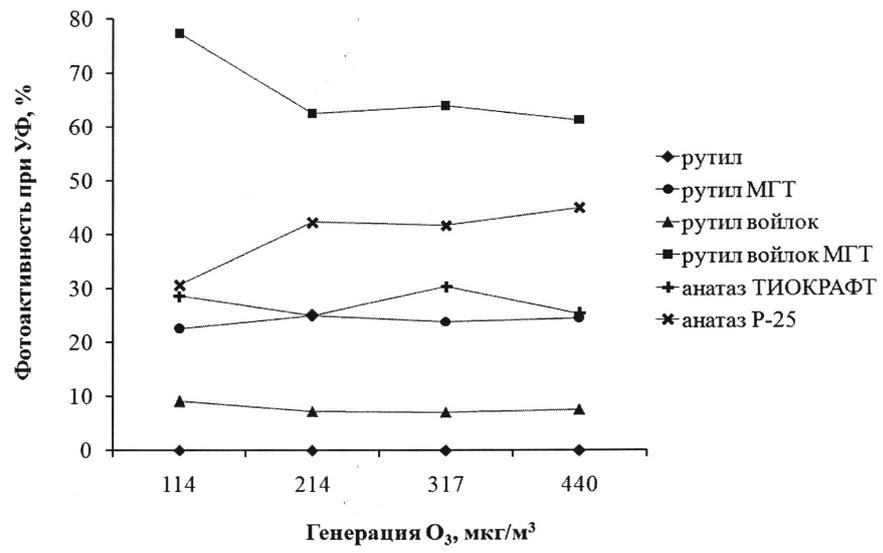


Рисунок 9