



MD 227 Y 2010.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **227** ⁽¹³⁾ **Y**

(51) Int. Cl.: *C01G 23/047* (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2009 0160 (22) Data depozit: 2009.09.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.06.30, BOPI nr. 6/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; ENACHI Mihail, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers (variante)**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care poate fi aplicat în procesele de epurare fotocatalitică și denocivizare a apelor naturale și reziduale, precum și în diverse domenii ale industriei.

Procedeul include prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit ce conține hidrogenofluorură de amoniu, acid sulfuric, oxalat de potasiu-titan și dietilenglicol în următorul raport al componentelor, g/L:

hidrogenofluorură de amoniu	2...5
acid sulfuric (1,84 g/cm ³)	2...3
oxalat de potasiu-titan	3...5
dietilenglicol	restul,

2

la o densitate a curentului de 1...2,5 A/cm², o tensiune la electrozi de 100...140 V, timp de 60...160 min în regim izotermic de creștere a temperaturii de la 10 la 50°C (variante 1) sau prelucrarea anodică se efectuează mai întâi în electrolit rece la temperatura de 10...20°C, timp de 60...120 min, apoi în electrolit încălzit până la o temperatură de 30...50°C, timp de 20...40 min cu reinițierea ulterioară a ciclului de prelucrare anodică (variante 2), dioxidul de titan nanodispers format se supune prelucrării termice la 350...450°C, timp de 0,5...1,0 oră.

Revendicări: 2

15

MD 227 Y 2010.06.30

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care poate fi aplicat în procesele de epurare fotocatalitică de denocivizare a apelor naturale și reziduale, precum și în diverse domenii ale industriei.

- 5 Este cunoscut un procedeu de obținere a dioxidului de titan, care include oxidarea electrochimică a titanului metalizat în soluție alcalină de hidroxid de sodiu încălzită până la 70...90°C sub acțiunea unui curent electric variabil la frecvență industrială cu prelucrarea termică ulterioară a sedimentului [1]. Însă acest procedeu are o productivitate redusă, temperatura ridicată la prelucrarea termică conduce la formarea structurilor cristaline de dioxid de titan, în special în formă de rutil și bruchit și nu asigură posibilitatea obținerii particulelor cu structură anatază, care posedă activitate catalitică.

- 10 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a dioxidului de titan, care include prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit cu prelucrarea termică ulterioară a sedimentului [2]. În acest procedeu în calitate de electrolit se utilizează soluția de hidroxid de sodiu cu concentrația 45...46,5% și procesul are loc cu aplicarea curentului variabil sinusoidal, electroliza are loc la temperatura de 70...90°C, iar prelucrarea termică are loc la temperaturile de 110...900°C. Însă productivitatea acestui procedeu este joasă, iar particulele de precipitat în formă de gel, formate în procesul dizolvării anodice a titanului fiind preponderent de hidroxid de titan ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) și/sau oxihidroxid de titan ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) care greu se supun separării și filtrării, iar la uscare formează cocoloașe. După prelucrarea termică a cocoloașelor este necesară și zdrobirea lor. În afară de aceasta, limitele temperaturii indicate pentru prelucrarea termică conduc la formarea în special a structurilor de dioxid de titan rutil și bruchit, care nu posedă activitatea fotocatalitică destul de înaltă și nu sunt eficiente pentru utilizarea lor în procesele fotocatalitice.

- Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea activității fotocatalitice a suprafeței și a eficacității utilizării dioxidului de titan în procesele de epurare a apelor reziduale de compuși organici greu degradabili datorită posibilității de formare a acestuia în formă de structură cristalină anatază nanotubulară.

- 25 Procedul revendicat de obținere a dioxidului de titan nanodispers include, conform variantei întâi, prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit ce conține hidrogenofluorură de amoniu, acid sulfuric, oxalat de potasiu-titan și dietilglicol în următorul raport al componentelor, g/L:

hidrogenofluorură de amoniu	2...5
Acid sulfuric (1,84 g/cm ³)	2...3
oxalat de potasiu-titan	3...5
dietilenglicol	restul,

- la o densitate a curentului de 1...2,5 A/cm², o tensiune la electrozi de 100...140 V, timp de 60...160 min în regim izotermic de creștere a temperaturii de la 10 la 50°C, dioxidul de titan nanodispers format se supune prelucrării termice la 350...450°C, timp de 0,5...1,0 oră sau, conform variantei a doua, care include prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit ce conține hidrogenofluorură de amoniu, acid sulfuric, oxalat de potasiu-titan și dietilenglicol în următorul raport al componentelor, g/L:

hidrogenofluorură de amoniu	2...5
acid sulfuric (1,84 g/cm ³)	2...3
oxalat de potasiu-titan	3...5
dietilenglicol	restul,

- la o densitate a curentului de 1...2,5 A/cm², o tensiune la electrozi de 100...140 V, totodată, prelucrarea anodică se efectuează mai întâi în electrolit rece la temperatura de 10...20°C, timp de 60...120 min, apoi în electrolit încălzit până la o temperatură de 30...50°C, timp 20...40 min cu reinițierea ulterioară a ciclului de prelucrare anodică, dioxidul de titan nanodispers format se supune prelucrării termice la 350...450°C, timp de 0,5...1,0 oră.

- Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în majorarea activității fotocatalitice a suprafeței și a eficacității utilizării dioxidului de titan în procesele de epurare a apelor reziduale de compuși organici greu degradabili, datorită posibilității de formare a acestuia în formă de structură cristalină anatază nanotubulară.

- Rezultatul tehnic este condiționat de un șir de particularități ale procesului electrochimic de formare a structurii nanotubulare de dioxid de titan în condițiile menționate.

- Procesul de oxidare a titanului la polarizarea anodică a acestuia este însoțit de formarea pentru început a unui strat-barieră subțire de compuși hidroxicici ai titanului, care contactează direct cu metalul de bază. Stratul de barieră este constituit în special din hidroxid-oxid de titan amorf de tipul $\text{TiO}(\text{OH})_2$ și posedă o rezistență electrică sporită. Structura nanotubulară de dioxid de titan se formează datorită stratului de barieră, care se dizolvă selectiv sub acțiunea electrolitului, iar sectoarele periferice din oxid de titan mai stabil chimic nu se distrug, asigurând creșterea continuă a tuburilor perpendicular suprafeței electrodului. Aceste particularități de formare, distrugere și reînnoire continuă a stratului de barieră determină caracterul formării structurii tubulare a stratului exterior a electrodului titan. Diametrul interior al nanotuburilor se caracterizează printr-o structură stratificată cu proeminențe aciforme, care facilitează majorarea suprafeței specifice active a nanotuburilor. Diametrul nanotuburilor formate se îngustează în adâncime și grosimea pereților lor și depinde de densitatea curentului anodic și de tensiunea aplicată la electrozi.

- La prima etapă este important a menține regimul de temperatură în limitele 10...20°C pentru excluderea stratificării nanotuburilor de stratul de barieră. Însă, din cauza rezistenței ohmice mari a stratului de barieră, procesul de electroliză este însoțit de eliminarea unei cantități sporite de căldură în zona fundului nanotuburilor.

Diminuarea temperaturii și menținerea ei la o valoare optimă pentru efectuarea procesului poate fi asigurată prin diferite metode: răcirea întregului volum de electrolit, răcirea internă a metalului anodic prin orientarea căldurii de la electrozi, desfășurarea procesului de electroliză prin majorarea densității curentului, care permite micșorarea timpului de acțiune agresivă a electrolitului asupra oxidului.

5 La majorarea temperaturii până la 30...50°C se majorează agresivitatea electrolitului. În aceste condiții nanotuburile se stratifică de stratul de barieră și cad la fundul electrolizorului în formă de sediment dispers de nanotuburi, care periodic poate fi înlăturat prin spălare, uscare și prelucrare termică. Apoi electrozii de titan pot fi încărcăți de multiple ori în electrolit pentru inițierea ciclului de obținere a nanotuburilor.

10 Acest proces de sinteză a nanotuburilor poate fi realizat în două moduri. Conform primei variante, electroliza poate fi efectuată cu majorarea treptată a temperaturii în regim izotermic, când la prima etapă, la temperaturi joase ale procesului, are loc creșterea nanotuburilor, iar pe măsură creșterii temperaturii până la atingerea temperaturii critice în limitele 30...50°C începe stratificarea nanotuburilor și căderea lor în precipitat. În acest caz lungimea nanotuburilor va depinde doar de viteza izotermică de schimbare a temperaturii electrolitului în timp.

15 Conform celei de-a doua variante, prelucrarea anodică este efectuată în electrolit rece cu menținerea temperaturii în limitele 10...20°C, iar la etapa a doua electrozii se scufundă în electrolitul înfierbântat până la 30...50°C și electroliza are loc cu separarea sedimentului de dioxid de titan nanotubular de la bază. Aceasta permite a regla condițiile de formare a nanotuburilor cu anumiți parametri și proprietăți.

20 Introducerea în componența electrolitului a oxalatului de potasiu-titan diminuează solubilitatea chimică a particulelor de dioxid de titan care se formează și se îndepărtează de stratul de barieră, majorând cantitatea lor. Concomitent, aceasta facilitează electroconductibilitatea electrolitului și diminuarea cheltuielilor energetice pentru proces, deoarece se micșorează și valoarea tensiunii la electrozi în timpul electrolizei, ceea ce condiționează majorarea eficacității procesului.

25 După spălarea și uscarea nanotuburilor obținute are loc arderea lor la temperatura de 350...450°C, iar formele amorfă de dioxid de titan tranzitează în formă cristalină anatază, care se caracterizează printr-o structură tetragonală, în rețeaua căreia fiecare atom de titan se află în formă de octaedru deformat cu dimensiunile rețelei cristaline $a = 3,73 \text{ \AA}$, $c = 9,37 \text{ \AA}$, $d = 1,95 \text{ \AA}$. Suprafața activă a nanoparticulelor de dioxid de titan este cu câteva ordine mai mare în comparație cu cele cunoscute. La majorarea temperaturii de prelucrare peste de 450°C, structura anatază tranzitează în structura cristalină rutil sau bruchit.

30 Activitatea fotocatalitică a suprafeței nanotuburilor din TiO_2 , supusă iradierii cu radiației UV, este descrisă în baza structurii benzilor nivelurilor electronice ale acestei legături. Valența zonei în TiO_2 constă, în special din stările orbitelor oxigenului 2p, hidrolizate cu starea 3d a Ti. Când TiO_2 este supus influenței razelor ultraviolete, electronii din zona cu valența (e^-) se excită în zona conductibilă, formând goluri (h^+), adică $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$.

35 Se cunoaște că din trei tipuri de structuri cristaline ale dioxidului de titan (TiO_2) - anatază, rutil și bruchit, doar prima dintre ele posedă o activitate fotocatalitică înaltă. Când TiO_2 este supus razelor ultraviolete, electronii de pe straturile superioare (e^-) se excită și eliberându-se formează găuri electronice (h^+), astfel are loc formarea perechii electron-gaură electronică conform următoarei reacții $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$.

40 Radicalul hidroxil 'OH are o reactivitate foarte înaltă, însă este o particulă cu o durată de viață foarte scurtă. Superoxidul anion ' O_2^- ' este un radical cu o perioadă de viață ceva mai lungă, are sarcină negativă și este ca și peroxidul de hidrogen (H_2O_2), un precursor al radicalului hidroxil 'OH, asigurând distrucția fotocatalitică a moleculelor organice complexe.

45 Astfel, se asigură atingerea scopurilor orientate spre ridicarea calității dioxidului de titan nanodispers datorită reglării dispersiei particulelor cu formarea în special a structurii cristaline anatază și a purității înalte a produsului finit pentru majorarea eficacității proceselor de epurare și denocivizare fotocatalitică a apelor naturale și reziduale de poluanți organici greu degradabili și substanțe nocive.

Se ating de asemenea și scopurile care constau în majorarea activității fotocatalitice a suprafeței și a eficacității utilizării dioxidului de titan în procesele de epurare a apelor reziduale de compuși organici greu degradabili, datorită posibilității de formare a acestuia în formă de structură cristalină anatază nanotubulară.

50 *Exemplu*

Titanul metalic a fost supus prelucrării anodice într-un electrolit cu următoarea compoziție, g/L:

hidrogenofluorură de amoniu	3
acid sulfuric (1,84 g/cm ³)	2
oxalat de potasiu-titan	5
dietilenglicol	restul,

55 prelucrarea se efectuează cu aplicarea curentului continuu cu densitatea de 1,5 A/cm² și tensiunea la electrozi de 110 V în două variante. Prelucrarea anodică în prima variantă se efectuează timp de 160 minute în regim izotermic de creștere a temperaturii de la 10 la 50°C, sau conform variantei a doua electroliza are loc în condiții ciclice, la prima etapă prelucrarea anodică are loc în electrolit rece la temperatura de 15°C timp de 120 min și la cea de-a doua etapă electrozii sunt reîncărcați în electrolitul încălzit până la 40°C și electroliza se efectuează timp de 40 min pentru separarea sedimentului de dioxid de titan nanotubular, cu reinițierea ulterioară a ciclului de prelucrare anodică. Eficacitatea procesului a fost determinată conform cantității de particule disperse de

60

MD 227 Y 2010.06.30

5

dioxid de titan în dependență de consumul de curent pentru desfășurarea procesului. În ambele cazuri sedimentul este supus arderii termice la temperatura de 400°C în regim izotermic.

Paralel a fost efectuată sinteza dioxidului de titan conform celei mai apropiate soluții.

5 În condiții comparabile a fost apreciată suprafața specifică a nanoparticulelor, determinate mărimile geometrice în baza microscopiei cu scanare electronică, starea cristalină în baza analizei roentgeno-fazice, precum și activitatea catalitică la radiație UV a suspensiei apoase ce conține 0,5 g/L de dioxid de titan sintetizat, determinată conform duratei destrucției a unui sau mai multor poluanți organici stabili – benzotiazol cu formula C₇H₅NS, la concentrația acestuia în apă de 1,0 mM. Sursa de radiație UV – lămpi de tipul ДПИ-240, volumul energetic al cărora este de 20 V/m² în diapazonul lungimilor de undă 200...400 nm.

10 Analiza benzotiazolului și a gradului de destrucție în soluție a fost efectuată prin metoda cromatografiei lichido-gazoase la cromatograful (HPLC Agilent Technology) la coloana (15 x 3 mm) cu faza inversă C₁₈, în sistemul acetonitril:apă (20:80), viteza fluxului fiind de 1 mL/min, detector UV – 265 nm.

Rezultatele analizei sunt prezentate în tabel

№ d/o	Condițiile procesului				Indicatorii procesului						
	Densitatea curentului, A/cm ²	Temperatura soluției la electroliză, °C	Durata electrolizei, min	Tempera- tura, °C	Dimensiunea particulelor nanotuburilor, nm		Starea cristalină	Suprafața specifică, m ² /g	Cantitatea specifică de nanotuburi TiO ₂ , g/W·h	Durata destrucției complete a benzotiazol ului, min	
					Diametrul interior	Grosimea pereților					
1.	Conform invenției Varianta 1										
	1,5	Regim de temperatură izotermic		400	200	50	anatază	218,5	1,3	65	
		Creșterea temperaturii de la 10 până la 50°C	90								
2.	Varianta 2										
	1,5	Regim de temperatură ciclic in doua etape		400	150	60	anatază	225	1,35	60	
		Prima etapă									
		15°C	70								
		A doua etapă									
	40°C	20									
3.	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții										
	1.5	80	90	900	95	-	rutil	15	0.7	120	

15

Reieșind din datele obținute, diametrul nanotuburilor conform procedului propus este de 150...200 nm, grosimea pereților 50...60 nm. Starea cristalină a dioxidului de titan este anatază, în timp ce conform celei mai apropiate soluții este o structură bruchit. Mărimea suprafeței specifice active a dioxidului de titan conform condițiilor invenției este cu un ordin mai mare decât în cazul celei mai apropiate soluții.

MD 227 Y 2010.06.30

6

(57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care include prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit ce conține hidrogenofluorură de amoniu, acid sulfuric, oxalat de potasiu-titan și dietilenglicol în următorul raport al componentelor, g/L:
- | | |
|---|---------|
| hidrogenofluorură de amoniu | 2...5 |
| acid sulfuric (1,84 g/cm ³) | 2...3 |
| oxalat de potasiu-titan | 3...5 |
| dietilenglicol | restul, |
- 10 la o densitate a curentului de 1...2,5 A/cm², o tensiune la electrozi de 100...140 V, timp de 60...160 min în regim izotermic de creștere a temperaturii de la 10 la 50°C, dioxidul de titan nanodispers format se supune prelucrării termice la 350...450°C, timp de 0,5...1,0 oră.
- 15 2. Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care include prelucrarea anodică a titanului metalic în electrolit ce conține hidrogenofluorură de amoniu, acid sulfuric, oxalat de potasiu-titan și dietilenglicol în următorul raport al componentelor, g/L:
- | | |
|---|---------|
| hidrogenofluorură de amoniu | 2...5 |
| acid sulfuric (1,84 g/cm ³) | 2...3 |
| oxalat de potasiu-titan | 3...5 |
| dietilenglicol | restul, |
- 20 la o densitate a curentului de 1...2,5 A/cm², o tensiune la electrozi de 100...140 V, totodată, prelucrarea anodică se efectuează mai întâi în electrolit rece la temperatura de 10...20°C, timp de 60...120 min, apoi în electrolit încălzit până la o temperatură de 30...50°C, timp 20...40 min cu reinițierea ulterioară a ciclului de prelucrare anodică, dioxidul de titan nanodispers format se supune prelucrării termice la 350...450 °C, timp de 0,5...1,0 oră.
- 25

30

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 3977 B1 2009.11.30
2. RU 2255047 C1 2005.06.27

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0160		
(22) Data depozit: 2009.09.04		
(51) IPC: Int. Cl.: C01G 23/047 (2006.01) C01G 23/08 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers(variante) (71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ☒ satisface ☐ nu satisface. Notă:		
II. Minimul de documente consultate: MD 1994-2009, EA 1995-2009		
III. Domeniul de documentare: Indicii IPC (ultima redacție): Int. Cl.: C01G 23/047, 23/08; B82B 3/00, C25B 1/00 (2006.01) a) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: dioxid de titan nanodispers; нанодисперсный диоксид титана		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	MD 3535 G2 2008.03.21	1,2
A,D	MD 3977 B1 2009.11.30	1,2
A,D	RU 2255047 C1 2005.06.27	1,2
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată		D – Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării		2010.04.14
Examinatorul		EGOROVA Tamara