



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98142** (13) **C2**
(51) МПК
C01G 23/04 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2009 12173	(72) Винахідник(и):	Миронюк Іван Федорович (UA), Челядин Володимир Любомирович (UA), Коцюбинський Володимир Олегович (UA), Джура Уляна Ярославівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	26.11.2009	(73) Власник(и):	ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.04.2012	(74) Представник:	Никируй Любомир Іванович, завідувач відділом з питань інтелектуальної власності та інновацій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, реєстр. №0
(41) Публікація відомостей про заяву:	10.06.2011, Бюл.№ 11	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2564365, 14.08.1951, A US 1489183, 01.04.1924, A SU 1054301, 15.11.1983, A1 GB 677216, 13.08.1952, A CA 522135, 28.02.1956, A
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.04.2012, Бюл.№ 8		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОРТОТИТАНОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Винахід належить до рідкофазного синтезу рентгеноаморфної ортотитанової кислоти H_4TiO_4 з максимально гідроксильованою поверхнею, в якому як вихідний гідролізуючий реагент для прекурсора тетрахлориду титану $TiCl_4$ використовують концентровану соляну кислоту, а формування структури ортотитанової кислоти здійснюють розкисленням загідролізованого продукту порошковою $NaHCO_3$.

UA 98142 C2

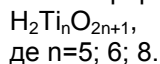
Винахід належить до хімічної технології і може бути використаний для отримання речовини із великою питомою поверхнею з можливістю подальшого застосування як електродний матеріал електрохімічного джерела струму, селективний каталізатор окислення органічних речовин, адсорбент для вилучення корисних або шкідливих мікрокомпонентів із великого об'єму розчину, тощо.

Рентгеноаморфні гідратовані форми діоксиду титану, у порівнянні з кристалічними, а особливо безводними поліморфними модифікаціями: анатазом, рутилом та брукітом, є менш дослідженими щодо їх фізико-хімічних властивостей та функціональних можливостей.

За хімічним складом гідратовані форми діоксиду титану є протонованими політитанатними кислотами (скорочена назва Н-титанати). У науковій літературі їх ще називають оксидгідроксидами титану. В залежності від хімічної природи вихідного прекурсора, умов синтезу, можна одержати рентгеноаморфний або кристалічний Н-титанати.

Дисперсії рентгеноаморфної ортотитанової кислоти H_4TiO_4 у водному розчині H_2O_2 можуть знайти використання в медицині для знезараження гнійних ран, хірургічного інструменту, в технологічних процесах очищення питної води та, наприклад, при хіміко-механічному поліруванні поверхні напівпровідникових монокристалів.

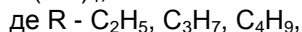
Відомий спосіб отримання Н-титанату кристалічної модифікації у вигляді нанотрубок (систем просторово впорядкованої будови) із бездоганною геометричною формою базується на лужній гідротермальній конверсії анатазного або рутильного TiO_2 [1]. Для заміщення іонів лужного металу в матеріалі на іони водню його витримують у розчині HNO_3 (pH=4) або HCl . Гідротермальний метод дозволяє отримувати кристалічні протоновані політитанатні кислоти із загальною формулою:



Отримані таким чином нанотрубчасті Н-титанати мають шарувату будову. У стінці нанотрубки може міститися від 2 до 10 атомних шарів.

Однак, кристалічні форми Н-титанату через закриту, хоча й велику питому поверхню поступаються рентгеноаморфним матеріалам щодо сорбції неорганічних речовин із водних розчинів [2] і є менш енергетично спроможними у порівнянні з рентгеноаморфними різновидами при їх використанні як електродного матеріалу літєвих джерел електричної енергії [3].

Прототипом до заявленого винаходу є спосіб отримання рентгеноаморфної форми ортотитанової кислоти методом осадження із водних розчинів солей титану $Ti(SO_4)_2$; $TiOSO_4$ або $TiCl_4$, змішуючи їх із гідроксидом, та гідролізом органічних сполук титану



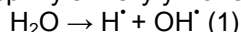
із наступною промивкою та висушуванням [4, 5].

Рентгеноаморфні Н-титанати у порівнянні з їх кристалічними аналогами через високий ступінь гідроксильованості та дисперсність мають значно кращу перспективу щодо їх прикладного застосування.

Однак, синтез рентгеноаморфного Н-титанату, запропонований у прототипі, забезпечує одержання переважно метатитанової кислоти H_2TiO_3 . Зазначена речовина є оксигідроксидом титану $TiO(OH)_2$, у якому сусідні атоми титану з'єднані між собою містком $Ti-O-Ti$. Також слід визначити, що H_2TiO_3 в порівнянні з H_4TiO_4 швидше піддається старінню з утворенням TiO_2 .

Задачею винаходу є розробити шляхом рідкофазного синтезу спосіб отримання рентгеноаморфної ортотитанової кислоти H_4TiO_4 з максимально гідроксильованою поверхнею.

Для вирішення задачі винаходу, як вихідний гідролізуючий реагент для прекурсора тетрахлориду титану $TiCl_4$ запропоновано використати концентровану соляну кислоту (36 % водний розчин HCl). Вибір соляної кислоти для гідролізу $TiCl_4$ пов'язаний з необхідністю уповільнити швидкість конденсаційних процесів утворення H_4TiO_4 щодо швидкості реакції гідролізу $TiCl_4$. У процесі солянокислотного гідролізу $TiCl_4$ відбуваються побічні реакції за участі супероксидного іона O_2 , які призводять до утворення в реакційному середовищі H_2O_2 [6]. Гідроліз $TiCl_4$ здійснюється гідроксильними групами, які утворюються в результаті гомолітичного розриву зв'язку у молекулах H_2O .



Наступне розкислення загідролізованого продукту $H_4TiO_4 \cdot HCl$, а особливо $TiCl_2(OH)_2$, необхідно здійснювати порошковою $NaHCO_3$ (сода). Використання соди дозволяє сформувати структуру ортотитанової кислоти без утворення $>Ti-O-Ti<$ зв'язків.

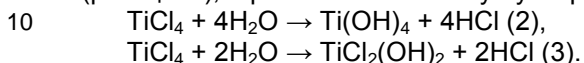
Зрощення мономерних молекул $Ti(OH)_4$ здійснюється за рахунок утворення між атомами кисню та водню сусідніх OH груп водневого зв'язку.

Осаджений гелевидний продукт відмивали холодною дистильованою водою (температура менше 15 °С) до відсутності у промивних водах NaCl.

Відмитий і відділений від води продукт висушували при температурі 18-24 °С у ексікаторі, в якому частина об'єму була заповнена попередньо дегідратованим силікагелем.

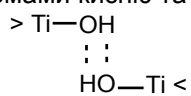
5 Гідроліз TiCl_4 і газовиділення HCl здійснюється зразу ж після взаємодії тетрахлориду титану із солянокислотним середовищем. При цьому не реєструється зменшення температури реакційного середовища.

В результаті солянокислотного гідролізу тільки 70 % молекул TiCl_4 перетворюється в $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (реакція 1), а решта 30 % молекул утворюють гідроксидхлорид титану $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$ (реакція 2):



При зазначеному розкисненні продуктів реакції содою завершується гідроліз гідроксидхлориду титану:

15 $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ (4),
 і відбувається конденсація $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Причому міжмолекулярне зрощення при формуванні рентгеноаморфних твердих наночастинок відбувається за рахунок водневих зв'язків між атомами кисню та атомами водню сусідніх гідроксильних груп



20 Хімічна природа гідролізуючого реагента, температура реакційного середовища, спосіб розкиснення загідролізованого продукту впливають на ступінь гідроксильованості матеріалу, його питому поверхню та морфологію частинок ортотитанової кислоти.

Отже, спільними ознаками із прототипом є:

1. Використання як вихідного прекурсора TiCl_4 .
2. Осадження TiCl_4 здійснюють рідкофазним гідролізом.
- 25 3. Отриману речовину відмивають дистильованою водою та висушують.

У прототипі процес розкиснення не передбачений, оскільки осадження із водних розчинів солей титану TiCl_4 відбувається змішуванням їх із гідроксидом та гідролізом органічних сполук титану. Використання ж концентрованої соляної кислоти для рідкофазного гідролізу потребує наступного процесу розкиснення загідролізованого продукту. Тому, відмінними ознаками із прототипом є:

- 30 1. Здійснення рідкофазного гідролізу відбувається шляхом вливання тетрахлориду титану в концентровану соляну кислоту.
2. Загідролізований продукт розбавляли дистильованою водою до густини $167 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.
3. Формування структури ортотитанової кислоти відбувається через розкиснення
- 35 загідролізованого продукту $\text{H}_4\text{TiO}_4 \cdot \text{HCl}$ і $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$ порошковою NaHCO_3 (содою).
4. Розкиснення загідролізованого продукту содою здійснюється при від'ємній температурі ($\sim -10 \pm 0$ °С) від рН з величиною -3,5 до фіксації значення 5÷6.
5. Осаджений гелевидний продукт відмивали холодною дистильованою водою (температура менше 20 °С) до відсутності у промивних водах NaCl.

40 Приклади конкретного виконання.

Вихідним прекурсором для одержання дослідних зразків Н-титанатів служив тетрахлорид титану TiCl_4 із вмістом 99,9 мас. % основної речовини (придбаний у фірми Merck). Гідролізуючим реагентом і одночасно реакційним середовищем був водний розчин соляної кислоти із вмістом 36 % HCl.

45 Дослідні зразки Н-титанатів одержували рідкофазним методом шляхом покrapлиного введення TiCl_4 у соляну кислоту. 100 мл TiCl_4 суміщали з 50 мл гідролізуючого реагента.

Охолодження реакційного середовища під час гідролізу TiCl_4 і розкиснення продуктів реакції здійснювали з допомогою водяної бані. Температуру води $\sim -10 \pm 0$ °С у бані підтримували за допомогою льоду та за рахунок ендотермічного ефекту при розчиненні у ній NaCl.

50 Загідролізований продукт розбавляли дистильованою водою до густини $167 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Розкиснення загідролізованого продукту здійснювали порошковою NaHCO_3 та водним розчином NaOH.

Замішування порошкового NaHCO_3 у реакційне середовище при одержанні зразка 1 дозволяє підняти рН середовища із -3,5 до 5÷6 без різкого зростання температури.

55 Осаджений гелевидний продукт нейтралізували 40 % водним розчином NaOH до встановлення стабільного протягом 2 годин значення рН = 7,0 і відмивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах NaCl.

Відмитий і відділений від води продукт висушували при температурі 18-24 °С у ексікаторі, в якому частина об'єму була заповнена попередньо дегідратованим силікагелем.

Умови синтезу та фізико-хімічні властивості утворених зразків наведено у таблицях 1, 2. Зразок 1 відповідає заявленому винаходу, зразок 3 - прототипу. При отриманні зразка 2 замість соди як розкислювач вибрано NaOH. Однак, як видно із таблиць, по своїх параметрах він поступається заявленому зразку, що у свою чергу обґрунтовує використання порошкоподібної соди (NaHCO₃) як розкислювача.

Таблиця 1

Умови синтезу дослідних зразків.

№ зразка	Титано-вмісний прекурсор	Реакційне середовище	Температура середовища при гідролізі, °С	pH середовища	Розкислювач	Температура середовища при розкисленні, °С
1	TiCl ₄	Соляна кислота	-7÷15	-3,5	NaHCO ₃	20÷30
2	TiCl ₄	Соляна кислота	-7÷15	-3,5	NaOH	30÷50
3	TiCl ₄	Вода	20÷50	-0,9	NaOH	40÷60

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків.

№ зразка	Питома поверхня, м ² ·г ⁻¹	Насипна густина, г·дм ⁻³	Втрата води при нагріванні до 600 °С, мас. %	Наявність кристалічної фази, мас. %	Узагальнена формула матеріалу
1	310	135	35,3	-	H ₄ TiO ₄
2	260	167	19,1	-	H ₂ TiO ₃
3	320	189	15,4	~ 2	TiO ₂ ·0,8H ₂ O

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) Н-титанату (фіг. 1) записували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20 x 5 мм².

Згідно з даними рентгенодифракційного аналізу отримані частинки ортотитанової кислоти є рентгеноаморфними. Рентгенофазовий аналіз (РФА) досліджуваних матеріалів (фіг. 2) проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Морфологію синтезованих зразків вивчали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), прилад JEM-100 CX II та растрового електронного мікроскопа (SEM), прилади JSM 6700F, і JSM 6490LV/HV. Прискорююча напруга при роботі ТЕМ складала 100 кВ, а SEM - 10-30 кВ відповідно. Фотографії частинок H₄TiO₄ показані на фігурах 3 і 4. На фотографіях, одержаних з допомогою растрового та трансмісійного електронного мікроскопів, можна побачити зернисті частинки розміром 100-200 нм, які сформовані із первинних частинок 3-5 нм (фіг. 3). У свою чергу скоагульовані зерна утворюють ксерогелевидні частинки 5÷250 мкм (фіг. 4).

На фіг. 5 представлені ІЧ-спектри дослідних зразків 1-3. Смуги поглинання в спектрах зразків 1-3 у довгохвильовій області, а саме з максимумами при 500-531 см⁻¹ та 669-752 см⁻¹, пов'язані деформаційними коливаннями зв'язку Ti-O в Н-титанатах та гідратованому TiO₂ [7, 8].

У спектрах дослідних зразків поглинання при 875-885 см⁻¹ та 1384-1397 см⁻¹ належить коливанням зв'язку O-O в адсорбованих молекулах H₂O₂, а смуги у інтервалі 1300-1000 см⁻¹ з максимумом при 1026 см⁻¹ спричинені коливаннями зазначеного зв'язку в адсорбованих молекулах озону [9].

Смуги із максимумом при $1638-1640\text{ см}^{-1}$ обумовлені деформаційними коливаннями ОН груп у досліджуваних матеріалах, а смугу при $1541-1542\text{ см}^{-1}$ ми пов'язуємо з коливаннями ОН груп в молекулах H_2O_2 .

5 Суміщення ІЧ спектрів дослідних зразків (фіг. 5, 6) ілюструє зсув спектра поглинання в діапазоні $400-1100\text{ см}^{-1}$ у короткохвильову область. Цей зсув пов'язаний із структурними змінами в матеріалах, а саме зменшенням довжини зв'язку Ti-O в результаті їх дегідратації.

Дані експериментальних досліджень підтверджують отримання максимально гідроксильованого матеріалу - рентгеноаморфної ортотитанової кислоти H_4TiO_4 . Відтворювальна технологія вказує на промислову придатність заявленого способу.

10 Перелік цитованої літератури

1. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications //Adv. Mater., 18, pp. 2807-2824 (2006).

2. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металов //Сорбционные и хроматографические процессы, 8(3), С. 380-429 (2008).

15 3. Гальванічний елемент: Патент на корисну модель № 28090 (Україна), H01M 4/06 /І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. (Україна). - № u200707843; Заявлено 11.07.07; Опубл. 26.11.08, Бюл. № 15.

4. Method for producing orthotitanic acid: Patent 2564365 (USA), Cl. 23-140 /Franklin L. Kingbury, Patented Aug. 14, 1951.

20 5. Горощенко Я.Г. Химия титана. Наук. Думка, К. 416 с. - 1970.

6. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Коцюбинський В.О., Джура У.Я. Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей //ФХТТ, 10(2). С. 347-356 (2009).

7. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Наука, М. 207 с. (1973).

25 8. G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escibano, P. Piagglo. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders //J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90(20), pp. 3181-3190 (1994).

9. Weijun Zheng, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. Formation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide in Electron Irradiated Crystalline Water Ice //The Astrophysical Journal, 639, pp. 534-548 (2006).

30 Перелік фігур креслення

Фіг. 1. ІЧ спектр продуктів реакцій у реакційному середовищі.

Фіг. 2. Рентгенограми дослідних зразків.

Фіг. 3. Зображення частинок H_4TiO_4 .

Фіг. 4. Зображення частинок H_4TiO_4 .

35 Фіг. 5. ІЧ спектри дослідних зразків 1(1), 2(2) та 3(3): а - несуміщені; б - суміщені.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

40 1. Спосіб одержання ортотитанової кислоти, у якому беруть вихідний прекурсор тетрахлорид титану TiCl_4 , проводять рідкофазний гідроліз TiCl_4 із наступним відмиванням одержаного продукту та висушуванням, який **відрізняється** тим, що процес рідкофазного гідролізу здійснюють шляхом вливання прекурсора у концентровану соляну кислоту із наступним розкисленням загідролізованого продукту порошкоподібним NaHCO_3 , при цьому змінюють рН середовища із -3,5 до 5-6 без різкого зростання температури в діапазоні приблизно $-10-0\text{ }^\circ\text{C}$.

45 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що осаджений гелевидний продукт відмивають холодною дистильованою водою з температурою менше $15\text{ }^\circ\text{C}$ до відсутності у промивних водах NaCl .

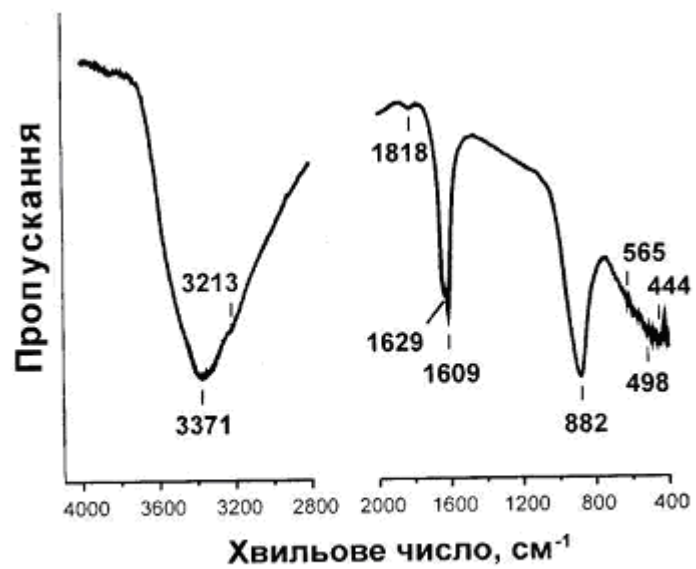


Fig. 1

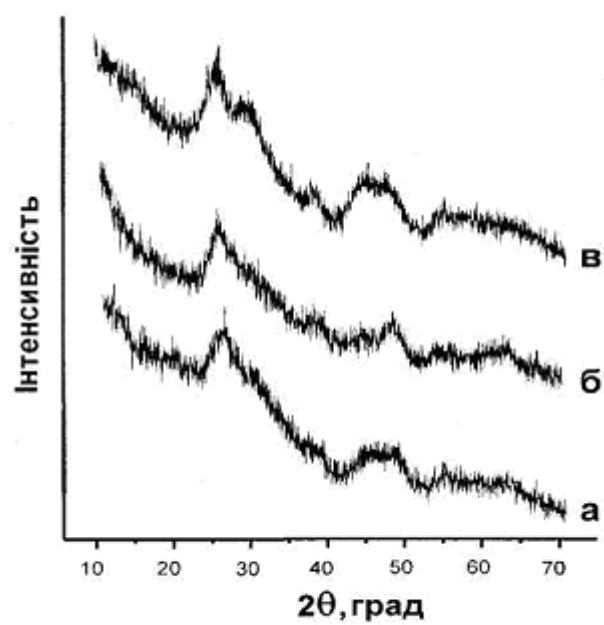


Fig. 2

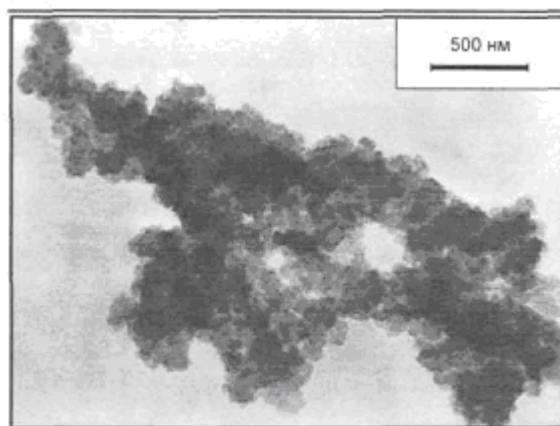


Fig. 3

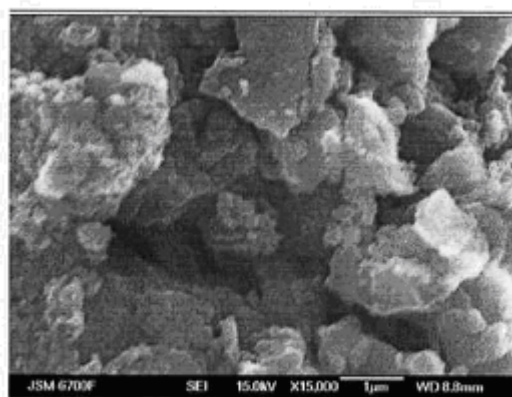


Fig. 4

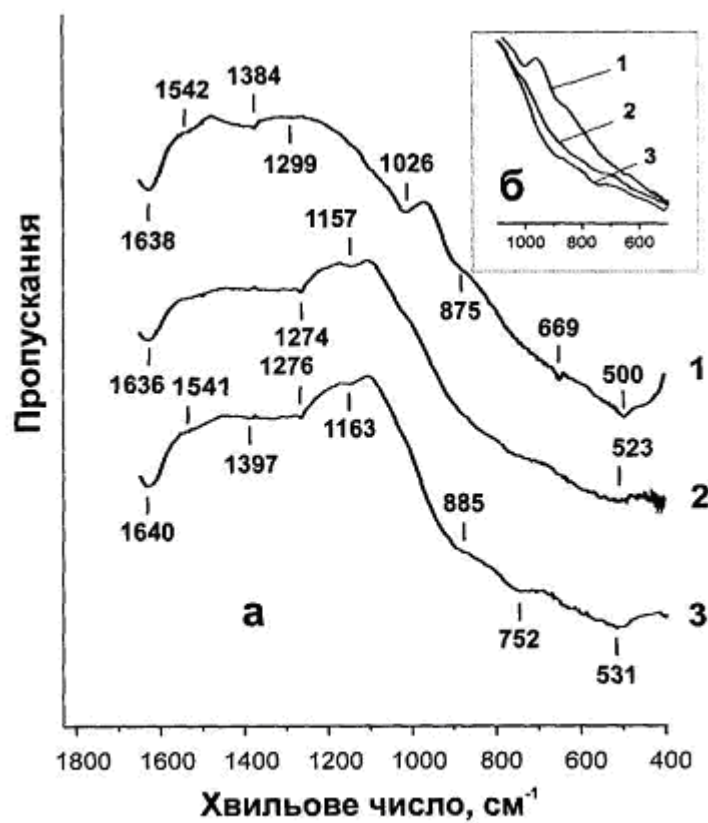


Fig. 5

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601