



MD 1671 Z 2023.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1671** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *B01J 21/00* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2021 0046 (22) Data depozit: 2021.05.31	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.02.28, BOPI nr. 2/2023
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) Inventatori: DAŢKO Tatiana, MD; ZELENŢOV Veaceslav, MD; DVORNIKOV Dmitri, MD; SAINSUS Iurii, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD	

(54) **Procedeu de obținere a fotocatalizatorului hibrid pe bază de TiO₂ nanocristalin și diatomit prin electroliză**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la domeniul energiei solare alternative regenerabile, la purificarea fotocatalitică a apei și a aerului de poluanții organici și anorganici, utilizând un fotocatalizator hibrid pe bază de dioxid de titan nanocristalin și diatomit.

Procedeu de obținere a fotocatalizatorului hibrid pe bază de TiO₂ nanocristalin și diatomit prin electroliză include agitarea timp de 30 min a suspensiei de 2 g de diatomit în soluție de TiCl₄, cu o concentrație necesară pentru a obține un conținut de masă de TiO₂ de 20%, introducerea suspensiei obținute într-o cameră catodică a unui electrolizor cu două camere, dotat cu un

2
catod de platină, un anod de grafit și o membrană schimbătoare de cationi, pomparea prin camera anodică a soluției de Na₂SO₄, efectuarea procesului de electroliză la o densitate a curentului de 25-100 mA/cm²; după care, electrolizorul se deconectează, suspensia se agită timp de 60 min, precipitatul se separă de soluție, se spală până la o reacție negativă pentru ionii de clorură, se usucă în aer, apoi într-un cuptor la temperatura de 100°C până la o greutate constantă și se calcinează la temperatura de 400°C pentru obținerea fazei de anatază.

Revendicări: 1

Figuri: 2

MD 1671 Z 2023.09.30

(54) Process for producing a hybrid photocatalyst based on nanocrystalline TiO₂ and diatomite by electrolysis

(57) Abstract:

1
The invention relates to the field of renewable alternative solar energy, to photocatalytic purification of water and air from organic and inorganic pollutants using a hybrid photocatalyst based on nanocrystalline titanium dioxide and diatomite.

The process for producing a hybrid photocatalyst based on nanocrystalline TiO₂ and diatomite by electrolysis comprises stirring for 30 min a suspension of 2 g of diatomite in a solution of TiCl₄ with a concentration necessary to obtain a mass content of TiO₂ of 20%, introducing the resulting suspension into a cathode chamber of a two-chamber electrolyzer equipped with a platinum cathode,

2
an anode of graphite and a cation-exchange membrane, pumping through the anode chamber a solution of Na₂SO₄, carrying out the electrolysis process at a current density of 25-100 mA/cm²; after which the electrolyzer is turned off, the suspension is stirred for 60 min, the precipitate is separated from the solution, washed until a negative reaction for chloride ions is obtained, dried in air, and then in a drying cabinet at a temperature of 100°C to a constant weight and calcined at a temperature of 400°C to form the anatase phase.

Claims: 1

Fig.: 2

(54) Способ получения гибридного фотокатализатора на основе нанокристаллического TiO₂ и диатомита электролизом

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к области возобновляемой альтернативной солнечной энергии, к фотокаталитической очистке воды и воздуха от органических и неорганических загрязнителей, используя гибридный фотокатализатор на основе нанокристаллического диоксида титана и диатомит.

Способ получения гибридного фотокатализатора на основе нанокристаллического TiO₂ и диатомита электролизом включает перемешивание в течение 30 мин суспензии 2 г диатомита в растворе TiCl₄ с концентрацией, необходимой для получения массового содержания TiO₂ 20%, введение полученной суспензии в катодную камеру двухкамерного электролизера снабженным

2
катодом из платины, анодом из графита и катионообменной мембраной, прокачивание через анодную камеру раствора Na₂SO₄, осуществление процесса электролиза при плотности тока 25-100 mA/cm²; после чего электролизер отключают, суспензию перемешивают в течение 60 мин, осадок отделяют от раствора, промывают до получения отрицательной реакции на хлорид ионы, сушат на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100°C до постоянного веса и прокаливают при температуре 400°C для образования фазы анатаза.

П. формулы: 1

Фиг.: 2

Descriere:

Invenția se referă la domeniul energiei solare alternative regenerabile, la purificarea fotocatalitică a apei și a aerului de poluanții organici și anorganici, utilizând un fotocatalizator hibrid pe bază de dioxid de titan nanocristalin și diatomit.

Studiile de laborator ale fotocatalizei se efectuează, de obicei, folosind un catalizator la scară nano suspendat într-un reactor. În aceste modele, catalizatorul este dispersat uniform în soluție pe măsură ce trece prin reactor. Distribuția uniformă a catalizatorului oferă o suprafață foarte mare la raportul de volum cu restricții mici de transfer de masă.

Cu toate acestea, din punct de vedere al aplicațiilor practice și al beneficiilor comerciale, nanoparticulele de TiO_2 (TNP) prezintă dezavantaje, cum ar fi o tendință puternică de agregare, dificultăți de recuperare din soluție după procesare și capacitate redusă de adsorbție. Toate acestea pot duce la scăderea eficienței fotocatalitice și chiar la dispariția completă a ei și la creșterea costurilor. Pentru a depăși aceste dezavantaje, TNP sunt depuse pe un suport cu o suprafață mare și o capacitate bună de adsorbție. Din acest punct de vedere, diatomitul, datorită proprietăților sale fizico-chimice unice (permeabilitate și porozitate ridicată (35-65%), dimensiune mică a particulelor, conductivitate și densitate termică scăzută și suprafață specifică ridicată) este unul dintre cei mai potriviți pentru nanoparticulele de dioxid de titan.

Este cunoscut un procedeu de producere a compozitului TiO_2 /diatomit care a fost sintetizat prin hidroliză - precipitare a tetraclorurii de titan urmată de calcinare; faza TiO_2 este anatază cu o dimensiune medie a cristalitului de 13 nm [1].

Dezavantajul acestui procedeu este utilizarea reactivilor chimici – HCl, NH_4OH , durata lungă de sinteză, aplicarea temperaturii înalte la calcinare.

Este cunoscut un procedeu de obținere a materialului compozit din diatomit și dioxid de titan prin sinteză folosind diatomit și titanat de butil [2].

Dezavantajul acestui procedeu este utilizarea reactivilor chimici – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, titanat de butil, durata lungă a procesului, aplicarea temperaturii înalte la calcinare.

Este cunoscut un procedeu electrochimic pentru obținerea particulelor de anatază nanodimensională în timpul electrolizei unei soluții de tetraclorură de titan într-un electrolizor fără diafragmă [3].

Dezavantajul acestui procedeu pentru producerea electrochimică a particulelor nanodimensionate de dioxid de titan este că ea nu implică efectuarea sintezei într-o etapă a nanocompozitului hibrid, constând dintr-un purtător mineral și un fotocatalizator semiconductor activ - dioxid de titan cu modificare anatazică.

Este cunoscut un procedeu de obținere a dioxidului de titan hidratat nanodimensionat prin electroliza soluției de tetraclorură de titan într-un electrolizor cu o singură cameră și cu trei camere [4].

Dezavantajul acestui procedeu pentru producerea electrochimică a particulelor nanodimensionate de dioxid de titan este că acest procedeu nu permite obținerea unui produs compozit, constând dintr-un purtător - diatomit și dioxid de titan sub formă de anatază nanodimensionată.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a unui nanocompozit hibrid (DDT) din TiO_2 , deus pe diatomit, care constă în următoarele: 2 g de diatomit purificat dispersat în 50 ml de HCl 0,1 M, agitat folosind un agitator magnetic la 300 rpm timp de 30 min. O soluție de TiCl_4 cu concentrația necesară pentru a obține conținutul de masă de TiO_2 - 20% a fost adăugată la amestec și lăsată sub agitare timp de 30 min. Apoi, o soluție de NH_4OH a fost adăugată prin picurare la valoarea necesară a pH-ului și lăsată sub agitare timp de 60 min. Suspensia rezultată a fost lăsată peste noapte fără agitare. După aceea, amestecul a fost centrifugat și precipitatul a fost separat de centrifugat, spălat cu apă distilată până la o reacție negativă la ioni de clor și uscat timp de 12 ore la temperatura camerei, apoi la 110°C timp de 4 ore. Pentru dezvoltarea fazei dioxidului de titan anatazic, probele obținute au fost supuse tratamentului termic la o temperatură de 400°C . Ca rezultat, s-a obținut un fotocatalizator hibrid pe bază de anatază nanodimensionată, distribuită uniform pe un substrat mineral și care prezintă activitate fotocatalitică ridicată în timpul descompunerii unui colorant de referință, albastru de metilen, sub acțiunea iradierii ultraviolete [5].

Dezavantajul acestui procedeu este durata lungă de preparare a nanocompozitului și utilizarea reactivilor chimici - HCl și NH_4OH , este nepractică în ceea ce privește toxicitatea lor și necesitatea ulterioară de a spăla materialul rezultat dintr-un exces de acești reactivi. Un alt dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că procesul de obținere a nanocompozitului hibrid este unul complex, din mai multe etape, și necesită mult timp, reactivi inițiali și energie.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în diversificarea și simplificarea procedurii de sintetizare a fotocatalizatorilor de tip hibrid compuși din dioxid de titan nanocristalin în formă de anatază și diatomit ca substrat mineral, în care sintetizarea unei compoziții anatazice cristaline compuse din dioxid de titan depuse electrochimic pe un substrat de diatomit la temperatura camerei și presiune normală să se realizeze într-o singură etapă.

Procedeeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include agitarea timp de 30 min a suspensiei de 2 g de diatomit în soluție de $TiCl_4$, cu o concentrație necesară pentru a obține un conținut de masă de TiO_2 de 20%, introducerea suspensiei obținute într-o cameră catodică a unui electrolizor cu două camere, dotat cu un catod de platină, un anod de grafit și o membrană schimbătoare de cationi, pomparea prin camera anodică a soluției de Na_2SO_4 , efectuarea procesului de electroliză la o densitate a curentului de 25-100 mA/cm²; după care, electrolizorul se deconectează, suspensia se agită timp de 60 min, precipitatul se separă de soluție, se spală până la o reacție negativă pentru ionii de clorură, se usucă în aer, apoi într-un cuptor la temperatura de 100°C până la o greutate constantă și se calcinează la temperatura de 400°C pentru obținerea fazei de anatază.

Rezultatul tehnic constă în obținerea unui procedeu simplu care permite reducerea semnificativă a timpului de sinteză a fotocatalizatorului de tip hibrid pe bază de dioxid de titan nanocristalin în formă de anatază și diatomit și excluderea reactivilor chimici toxici HCl și NH_4OH .

Invenția propusă se explică prin desenele din fig. 1-2.

- fig. 1, schema electrolizorului utilizat în obținerea fotocatalizatorului;
- fig. 2, modele de difracție cu raze X ale diatomitului (D), dioxid de titan (TiO_2) de formă cristalină anatază (A) și fotocatalizatorului hibrid pe bază de TiO_2 nanocristalin și diatomit (NTD) cu faze de anatază (A) și cuarț (Q).

Procedeeul de obținere a fotocatalizatorului hibrid pe bază de TiO_2 nanocristalin și diatomit se realizează în electrolizorul 1, care conține suspensia de diatomit și soluția de $TiCl_4$ 2, a cărei temperatură este măsurată de un termometru 9, iar nivelul pH-ului este monitorizat de un pH-metru I-160M 8, care primește datele de la electrodul de sticlă 10. În electrolizorul 1 este amplasat un magnet 7, care împreună cu agitatorul magnetic 5 creează vibrațiile necesare pentru amestecarea suspensiei, în timp ce membrana schimbătoare de cationi MK-40 3 împarte volumul ocupat de suspensia de diatomit + soluție $TiCl_4$ 2 și anolit Na_2SO_4 11, și care curge în electrolizorul 1 prin intrarea 12 și curge prin ieșirea 13, în timp ce anodul de grafit 4 este situat în partea inferioară a electrolizorului și catodul din grila de Pt 6, care se află în mijlocul electrolizorului, între care curge curent continuu.

Exemplu de realizare

Suspensia de 2 g de diatomit în soluție de $TiCl_4$ se agită timp de 30 min, apoi se transferă în camera catodică a unui electrolizor cu două camere cu o membrană schimbătoare de cationi MK-40 cu un catod de Pt, și un anod de grafit (fig. 1). Apoi, curentul electric este furnizat la electrozi de la o sursă de curent continuu cu densitatea curentului de 25-100 mA/cm² și pompat prin camera anodică a soluției de Na_2SO_4 . Timpul de trecere a curentului variază în funcție de densitatea curentului aplicat în limitele necesare pentru a atinge în camera catodică pH=4,5, necesar pentru depunerea dioxidului de titan pe suprafața diatomitului. După aceea, curentul este oprit, suspensia este agitată încă 60 min. Apoi, precipitatul este separat de soluție, spălat până la o reacție negativă pentru ionii de clorură, uscat în aer, apoi într-un cuptor la temperatura de 100°C până la o greutate constantă și calcinat la temperatura de 400°C pentru obținerea fazei de anatază, care a fost identificată prin metoda de difracție cu raze X (fig. 2). Compozitul rezultat a fost depozitat într-un desicator pentru a efectua studii ulterioare ale proprietăților fizico-chimice și experimente fotocatalitice.

Proprietățile fotocatalitice au fost investigate folosind exemplul de fotodegradare a colorantului de referință - albastru de metilen (AM) dintr-o soluție apoasă sub influența radiației UV.

Astfel, s-a determinat că are loc intensificarea procesului de fotodegradare a AM, timpul de realizare a fotodegradării de 99,9% la o concentrație inițială de AM de 54 mg/l este redus de mai multe ori, de exemplu, 5 min în loc de 30 min. În plus, are loc reducerea dozei de fotocatalizator pentru descompunerea aceleiași mase de materie organică, de exemplu, 2 g/l în loc de 6 g/l.

Tabelul 1

Caracteristici comparative ale compozitului nano TiO_2 + diatomit obținut prin depunere chimică (DDT) și sinteză electrochimică (NTD)

Probă	S, m ² /g	D, nm	a _m AM, mg/g	Timp de eliminare 99% a AM, min
DDT	108,3	15,32	37,5	30
NTD	198,1	8,00	64,9	5

Un alt avantaj al procedului dat constă în obținerea unui compozit cu proprietăți noi: suprafața specifică a fost de 198 m²/g comparativ cu 108 m²/g, dimensiunea cristalitului de anatază a fost de 8 nm (comparativ cu 15,3 nm), valoarea de adsorbție a materiei organice - colorantul de referință albastru de metilen (AM), a fost de 64,9 mg/g (37,5 mg/g).

5 Astfel procedeul propus ne permite să obținem un fotocatalizator de tip hibrid pe bază de dioxid de titan nanocristalin în formă de anatază printr-o metodă simplificată cu excluderea reactivilor chimici toxici HCl și NH₄OH.

Avantajele procedului propus în comparație cu soluțiile din stadiul tehnicii:

10 1. Producția într-o etapă a unui fotocatalizator hibrid pe bază de dioxid de titan nanocristalin în formă de anatază, distribuit pe un substrat mineral - diatomit.

2. Reducere semnificativă a timpului de sinteză: 30-60 min în loc de 20 ore.

3. Reducerea numărului de operații: înmuierea diatomitului în soluție de HCl, precipitare cu dioxid de titan, menținerea suspensiei rezultate timp de 18 ore înainte de spălare;

4. Anularea reactivilor - HCl, NH₄OH.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Zheng S., Bai C., and Gao R.Q. Preparation and Photocatalytic Property of TiO₂/Diatomite-Based Porous Ceramics Composite Materials International Journal of Photoenergy. Volume 2012, Article ID 264186, 1-4. doi: 10.1155/2012/264186

2. Zhang, Ya-Li; Yang, Jing; Yu, Xian-Jin (2014). Preparation, characterization, and adsorption-photocatalytic activity of nano TiO₂ embedded in diatomite synthesis materials. Rare Metals, 2014, DOI: 10.1007/s12598-014-0290-7

3. ЗИМА Т. М. Образование наноразмерных оксидов алюминия, титана и циркония при получении электрохимическим золь-гель - способом 02.00.21 - химия твердого тела, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Новосибирск, 2010, p. 9

4. Шарыгин Л.М. Золь-гель технология получения наноматериалов. Российская академия наук. Уральское отделение. Институт химии твердого тела. Екатеринбург, 2011, p. 16-19

5. Datsko T. Ya., and Zelentsov V. I. Nanoscale-TiO₂/Diatomite Composite: Synthesis, Structure, and Thermal Stability. Surface Engineering and Applied Electrochemistry 2019, vol. 55(6), p. 655-666, DOI: 10.3103/S1068375519060036

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a fotocatalizatorului hibrid pe bază de TiO₂ nanocristalin și diatomit prin electroliză, care include agitarea timp de 30 min a suspensiei de 2 g de diatomit în soluție de TiCl₄, cu o concentrație necesară pentru a obține un conținut de masă de TiO₂ de 20%, introducerea suspensiei obținute într-o cameră catodică a unui electrolizor cu două camere, dotat cu un catod de platină, un anod de grafit și o membrană schimbătoare de cationi, pomparea prin camera anodică a soluției de Na₂SO₄, efectuarea procesului de electroliză la o densitate a curentului de 25-100 mA/cm²; după care, electrolizorul se deconectează, suspensia se agită timp de 60 min, precipitatul se separă de soluție, se spală până la o reacție negativă pentru ionii de clorură, se usucă în aer, apoi într-un cuptor la temperatura de 100°C până la o greutate constantă și se calcinează la temperatura de 400°C pentru obținerea fazei de anatază.

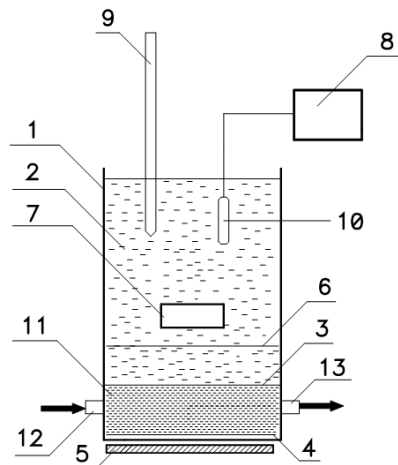


Fig. 1

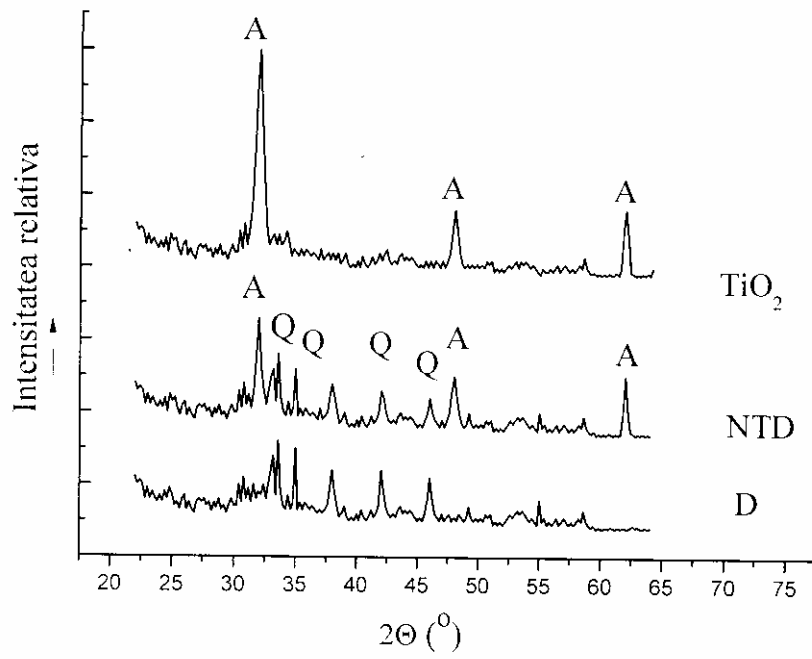


Fig. 2