

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)



RU

(11)

2 224 812

(13)

C2

(51) МПК

C22C 29/12 (2000.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2002108601/02](#), 04.04.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.04.2002

(45) Опубликовано: 27.02.2004 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: LATROCHE M. и др. Solid State
Chem. - 1989, v.81, № 1, с. 78-82. RU 2021384
C1, 15.10.1994. US 4939038, 03.07.1990. EP
0158187 A1, 16.10.1985. EP 0388348 A1,
19.09.1990.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государств. университет, отдел
информ., Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Котванова М.К.,
Перов Э.И.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОЙ ТИТАНОВОЙ БРОНЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения неорганических соединений и может быть использовано в препаративных целях, производстве типографских красок и абразивных материалов. Сущность изобретения заключается в использовании для получения оксидной титановой бронзы экзотермической реакции взаимодействия оксида титана (IV), металлического титана, гидроксида меди (II) и иодида калия, рубидия или цезия, при этом реагенты берут в мольном соотношении $TiO_2: Ti: Cu(OH)_2: MI=1:1:2:(0,2-0,5)$. Экзотермическую смесь сжигают в токе инертного газа. Продуктами горения являются оксидные бронзы или составов $K_{0,06}TiO_2$, Rb_xTiO_2 или

Cs_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$). Способ позволяет снизить затраты электроэнергии, исключить взрывоопасность. 1 табл.

Изобретение относится к области неорганической химии, конкретно к способам получения неорганических соединений, может быть использовано в препаративных целях, производстве типографских красок и абразивных материалов.

Оксидные титановые бронзы представляют собой двойные оксиды переменного состава с каркасной структурой. Атомы щелочного металла занимают позиции в пустотах матричной решетки TiO_2 . Образование оксидной титановой бронзы из TiO_2 связано с понижением степени окисления титана, причем содержание атомов щелочного металла эквивалентно содержанию титана (III).

Известны способы получения калий-титановых бронз путем электролиза расплава K_2O и TiO_2 (1:2) при $990-1020^\circ C$ или нагреванием металлического калия с TiO_2 в Ni-трубке при $1250^\circ C$ в вакууме (Latroche M., Brohan L., Marchand R. J. Solid State Chem., 1989, v.81, No1, p.78-82. Способы II, III).

Недостатками указанных способов являются сложное аппаратное оформление и значительные затраты электроэнергии.

Наиболее близким к изобретению по своей технической сущности (прототипом) является способ получения калий-титановых бронз восстановлением дититаната калия $K_2Ti_2O_5$ водородом при температуре $900^\circ C$ (Latroche M., Brohan L., Marchand R. J. Solid State Chem., 1989, v.81, No1, p.78-82. Способ I).

Недостатками этого способа являются большие затраты электроэнергии, а также использование в качестве восстановителя взрывоопасного газообразного водорода.

Техническим результатом изобретения является снижение затрат электроэнергии и исключение использования взрывоопасного восстановителя.

Технический результат достигается способом получения оксидной титановой бронзы путем восстановления оксида титана (IV) при нагревании, согласно изобретению процесс восстановления ведут в режиме горения в присутствии металлического титана, гидроксида меди (II) и избытка иодида калия, рубидия или цезия, при этом реагенты берут в мольном соотношении $TiO_2:Ti:Cu(OH)_2:MI=1:1:2:(0,2-0,5)$.

Экзотермическую смесь реагентов, содержащую металлический титан и гидроксид меди (II), а также оксид титана (IV) и иодид щелочного металла, (MI) поджигают нагретой электрической спиралью и ведут восстановление оксида титана (IV) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в использовании для получения бронзы экзотермической реакции взаимодействия гидроксида меди (II) с металлическим титаном. Восстановление оксида титана (IV) ведут в режиме горения в присутствии металлического титана, гидроксида меди (II) и избытка иодида калия, рубидия или цезия, при этом реагенты берут в мольном соотношении $TiO_2:Ti:Cu(OH)_2:MI=1:1:2:(0,2-0,5)$.

Отличительными признаками заявляемого изобретения являются проведение синтеза бронзы в режиме горения экзотермической смеси $TiO_2+Ti+Cu(OH)_2+MI$, а также использование в качестве восстановителя иодида калия, рубидия или цезия.

Процесс восстановления иодидом калия протекает согласно уравнению реакции $TiO_2+Ti+2Cu(OH)_2+0,12KI \rightarrow 2K_{0,06}TiO_2+2Cu+0,06I_2+2H_2O$.

Присутствие в смеси оксида титана (IV) уменьшает экзотермичность процесса и предотвращает разбрызгивание продуктов синтеза.

Иодид рубидия или иодид цезия, взятые вместо иодида калия, дают при восстановлении рубидиевую или цезиевую бронзу соответствующего состава.

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности. Компоненты смеси перемешивают, прессуют таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1,5 см и сжигают в токе инертного газа, инициируя горение нагретой электрической спиралью. Полученную оксидную бронзу отделяют от металлической меди флотацией.

Предлагаемый способ испытан в лабораторных условиях и его применимость иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Берут 8,00 г оксида титана (IV), 4,80 г порошка металлического титана, 19,60 г гидроксида меди (II) и 3,30 г иодида калия, перемешивают и прессуют таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1,5 см. Экзотермическую смесь сжигают в токе инертного газа, инициируя горение нагретой электрической вольфрамовой спиралью. Продукт высокотемпературного синтеза (по данным рентгенофазового и химического анализов) - оксидная калий-титановая бронза состава $K_{0,06}TiO_2$.

Пример 2. В условиях примера 1, но с навеской иодида калия 8,20 г проводят синтез в режиме горения. Продукт синтеза - калий-титановая бронза состава $K_{0,06}TiO_2$.

Пример 3. В условиях примера 1, но с навеской иодида калия 10,00 г, горение экзотермической смеси протекает неполностью.

Пример 4. Берут 5,30 г оксида титана (IV), 3,20 г порошка металлического титана, 13,00 г гидроксида меди (II) и 2,87 г иодида рубидия, перемешивают и прессуют таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1,0 см. Экзотермическую смесь сжигают в токе инертного газа, инициируя горение нагретой электрической вольфрамовой спиралью. Продукт высокотемпературного синтеза - оксидная рубидий-титановая бронза состава Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$).

Пример 5. Берут 5,30 г оксида титана (IV), 3,20 г порошка металлического титана, 13,00 г гидроксида меди (II) и 3,40 г иодида цезия, перемешивают и прессуют таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1,0 см. Экзотермическую смесь сжигают в токе инертного газа, инициируя горение нагретой электрической вольфрамовой спиралью. Продукт высокотемпературного синтеза - оксидная цезий-титановая бронза состава Cs_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$).

Пример 6. В условиях примера 1, но с уменьшенной навеской гидроксида меди (II) 18,60 г, выделяющегося тепла недостаточно для протекания процесса в режиме горения.

Пример 7. В условиях примера 1, но с увеличенной навеской гидроксида меди (II) до 30,40 г, взаимодействие протекает с большим выделением тепла и разбрызгиванием продуктов синтеза.

Соотношение реагентов $TiO_2:Ti:Cu(OH)_2=1:1:2$ задается уравнением экзотермической реакции (стр. 2). При содержании гидроксида меди менее 2 моль наблюдается недогорание (пример 6), при увеличении навески $Cu(OH)_2$ до содержания более 2 моль синтез сопровождается интенсивным разбрызгиванием продуктов (пример 7). Избыток иодида щелочного металла (в пределах 0,2-0,5 моль) не препятствует синтезу в режиме горения (примеры 1-5). Содержание иодида щелочного металла менее 0,2 моль не позволяет получать оксидные бронзы заданного состава.

Результаты рентгенографического исследования оксидных титановых бронз, полученных в примерах 1-5, приведены в таблице.

Формула изобретения

Способ получения оксидной титановой бронзы путем восстановления оксида титана (IV) при нагревании, отличающийся тем, что процесс восстановления ведут в режиме горения в присутствии металлического титана, гидроксида меди (II) и избытка иодида калия, рубидия или цезия, при этом реагенты берут в мольном соотношении $TiO_2:Ti:Cu(OH)_2:MI=1:1:2:(0,2-0,5)$.

Рентгенографические данные полученных оксидных бронз

Состав бронзы	$K_{0,06}TiO_2$		Rb _x TiO ₂		Cs _x TiO ₂	
Параметры элементарной ячейки	$a=b= 10,18\text{Å};$ $c=2,97\text{Å}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$a=b= 10,19\text{Å};$ $c=2,97\text{Å}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$a=b= 10,20\text{Å};$ $c=2,99\text{Å}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
рефлексы № п/п	Данные рентгенограмм					
	d, Å	I _{отн.} , %	d, Å	I _{отн.} , %	d, Å	I _{отн.} , %
1	7,24	11	7,31	20	7,35	17
2	5,07	18	5,11	14	5,11	7
3	3,48	21	3,49	30	3,50	13
4	3,24	100	3,27	90	3,27	78
5	2,478	47	2,480	50	2,482	34
6	2,187	22	2,187	25	2,190	18
7	2,138	15	2,141	11	2,141	20
8	2,099	90	2,110	100	2,110	100
9	1,899	9	1,902	17	1,902	12
10	1,806	32	1,808	35	1,810	33
11	1,686	45	1,690	30	1,692	40
12	1,623	15	1,625	7	1,630	12
13	1,594	7	1,598	11	1,600	12
14	1,508	12	1,510	24	1,515	18
15	1,478	9	1,480	17	1,484	5
16	1,452	6	1,455	10	1,456	1
17	1,400	7	1,403	7	1,405	12
18	1,361	9	1,365	20	1,368	7
19	1,346	11	1,350	8	1,354	3
20	1,278	18	1,280	8	1,283	12

Примечание: результаты рентгенофазового анализа оксидных титановых бронз в пределах погрешности совпадают с данными картотеки JCPDS (№ 41-1097). Бронзы Rb_xTiO₂ и Cs_xTiO₂ изоструктурны бронзе K_{0,06}TiO₂.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2002108601](#)

Дата прекращения действия патента: 05.04.2005

Извещение опубликовано: [20.05.2006](#)БИ: 14/2006