



(51) МПК

B01J 35/00 (2006.01)*B01J 21/06* (2006.01)*B01J 27/24* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*C01G 23/08* (2006.01)*C02F 1/32* (2006.01)*C02F 1/50* (2006.01)*C02F 1/72* (2006.01)*B01D 53/86* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)*B82Y 40/00* (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 35/002 (2022.05); *B01J 35/0013* (2022.05); *B01J 35/004* (2022.05); *B01J 21/063* (2022.05); *B01J 27/24* (2022.05); *B01J 37/08* (2022.05); *B01J 37/0036* (2022.05); *C01G 23/08* (2022.05); *C02F 1/001* (2022.05); *C02F 1/32* (2022.05); *C02F 1/505* (2022.05); *C02F 2303/04* (2022.05); *C02F 2305/08* (2022.05); *C02F 2305/10* (2022.05); *B01D 53/885* (2022.05); *B01D 2255/802* (2022.05); *B01D 2255/20707* (2022.05); *B01D 2255/9202* (2022.05); *B82B 3/0014* (2022.05); *B82Y 30/00* (2022.05); *B82Y 40/00* (2022.05); *Y10S 977/775* (2022.05); *C01P 2002/01* (2022.05); *C01P 2002/54* (2022.05); *C01P 2002/72* (2022.05); *C01P 2002/85* (2022.05); *C01P 2002/88* (2022.05); *C01P 2004/51* (2022.05); *C01P 2004/64* (2022.05); *C01P 2004/62* (2022.05); *C01P 2006/22* (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2020137621, 02.05.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2019Дата регистрации:
30.01.2023

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.05.2018 IT 102018000004987

(43) Дата публикации заявки: 02.06.2022 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 30.01.2023 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 02.12.2020(86) Заявка РСТ:
IB 2019/053592 (02.05.2019)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2019/211787 (07.11.2019)

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", А.В. Поликарпову

(72) Автор(ы):

БАЛЬДИ Джованни (ИТ),
НИККОЛАЙ Лаура (ИТ),
БИТОССИ Марко (ИТ),
ДАМИ Валентина (ИТ),
ЧОНИ Андреа (ИТ),
ЛОРЕНЦИ Джада (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

КОЛОРОББИА КОНСАЛТИНГ С.Р.Л. (ИТ)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: POLICE ANIL KUMAR REDDY et
al. Novel approach for the synthesis of nitrogen-
doped titania with variable phase composition and
enhanced production of hydrogen under solar
irradiation, "Journal of Industrial and Engineering
Chemistry", 2017, Vol.53, pp 253-260. RU
2011133079 A, 20.02.2013. CN 1736584 A,
22.02.2006. US 9006124 B2, 14.04.2015. JIAN
(см. прод.)(54) Легированные азотом наночастицы TiO₂ и их применение в фотокатализе

(57) Реферат:

Изобретение относится к области техники фотокаталитического разложения загрязняющих веществ для очистки воды или воздуха, а именно к продукту, включающему легированный азотом

TiO₂ (TiO₂-N) в виде порошка или суспензии наночастиц в растворителе, который может быть использован в качестве активного фотокатализатора при облучении УФ и видимым

или солнечным светом. Суспензия наночастиц легированного азотом TiO_2 (TiO_2-N) в органическом и/или водном растворителе, в которой наночастицы TiO_2-N включают по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 74% мас. от массы наночастиц, кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 25 до 89% мас. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 1 до 10% мас. от массы наночастиц, и в которой содержание легирующего азота в наночастицах

TiO_2-N составляет от 1 до 5% мас. Суспензия стабильна в течение периода, превышающего 6 месяцев, не образует осадков или разделенных фаз. Благодаря присутствию кристаллической фазы брукита, которая повышает фотокаталитический потенциал TiO_2-N при облучении УФ и видимым или солнечным светом, суспензия проявляет фотокаталитические свойства, которые сравнимы или даже превосходят свойства наночастиц TiO_2-N , известных в данной области техники. 11 н. и 9 з.п. ф-лы, 13 ил., 4 табл., 8 пр.

(56) (продолжение):

PAN et al. Synthesis of nitrogen doped faceted titanium dioxide in pure brookite phase with enhanced visible light photoactivity, "Journal of Colloid and Interface Science", 2016, Vol. 469, pp 25-30.

R U 2 7 8 9 1 6 0 C 2

R U 2 7 8 9 1 6 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 35/00 (2006.01)*B01J 21/06* (2006.01)*B01J 27/24* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*C01G 23/08* (2006.01)*C02F 1/32* (2006.01)*C02F 1/50* (2006.01)*C02F 1/72* (2006.01)*B01D 53/86* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)*B82Y 40/00* (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 35/002 (2022.05); *B01J 35/0013* (2022.05); *B01J 35/004* (2022.05); *B01J 21/063* (2022.05); *B01J 27/24* (2022.05); *B01J 37/08* (2022.05); *B01J 37/0036* (2022.05); *C01G 23/08* (2022.05); *C02F 1/001* (2022.05); *C02F 1/32* (2022.05); *C02F 1/505* (2022.05); *C02F 2303/04* (2022.05); *C02F 2305/08* (2022.05); *C02F 2305/10* (2022.05); *B01D 53/885* (2022.05); *B01D 2255/802* (2022.05); *B01D 2255/20707* (2022.05); *B01D 2255/9202* (2022.05); *B82B 3/0014* (2022.05); *B82Y 30/00* (2022.05); *B82Y 40/00* (2022.05); *Y10S 977/775* (2022.05); *C01P 2002/01* (2022.05); *C01P 2002/54* (2022.05); *C01P 2002/72* (2022.05); *C01P 2002/85* (2022.05); *C01P 2002/88* (2022.05); *C01P 2004/51* (2022.05); *C01P 2004/64* (2022.05); *C01P 2004/62* (2022.05); *C01P 2006/22* (2022.05)

(21)(22) Application: 2020137621, 02.05.2019

(24) Effective date for property rights:
02.05.2019Registration date:
30.01.2023

Priority:

(30) Convention priority:
02.05.2018 IT 102018000004987

(43) Application published: 02.06.2022 Bull. № 16

(45) Date of publication: 30.01.2023 Bull. № 4

(85) Commencement of national phase: 02.12.2020

(86) PCT application:
IB 2019/053592 (02.05.2019)(87) PCT publication:
WO 2019/211787 (07.11.2019)Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT",
A.V. Polikarpovu

(72) Inventor(s):

BALDI Giovanni (IT),
NICCOLAI Laura (IT),
BITOSSI Marco (IT),
DAMI Valentina (IT),
CIONI Andrea (IT),
LORENZI Giada (IT)

(73) Proprietor(s):

COLOROBBIA CONSULTING S.R.L. (IT)

(54) **NITROGEN-DOPED TiO₂ NANOPARTICLES AND THEIR USE IN PHOTOCATALYSIS**

(57) Abstract:

FIELD: water/air purification.

SUBSTANCE: invention relates to the field of a technology of photocatalytic decomposition of pollutants for water or air purification, namely to a product including nitrogen-doped TiO₂ (TiO₂-N) in the

form of powder or suspension of nanoparticles in a solvent, which can be used as an active photocatalyst, when irradiating with UV and visible or solar light. The suspension of nanoparticles of nitrogen-doped TiO₂ (TiO₂-N) in an organic and/or aqueous solvent is

described, in which nanoparticles of TiO₂-N include at least a crystal phase of brookite in amount from 10 to 74% by wt. of the weight of nanoparticles, a crystal phase of rutile in amount from 25 to 89% by wt. of the weight of nanoparticles, and a crystal phase of anatase in amount from 1 to 10% by wt. of the weight of nanoparticles, and in which a content of doping nitrogen in nanoparticles of TiO₂-N is from 1 to 5% by wt. The suspension is stable during a period exceeding 6 months,

does not form precipitates or separated phases.

EFFECT: due to the presence of a crystal phase of brookite, which increases a photocatalytic potential of TiO₂-N, when irradiating with UV and visible or solar light, a suspension shows photocatalytic properties, which are comparable or even exceed properties of nanoparticles of TiO₂-N, known in this field of technology.

20 cl, 13 dwg, 4 tbl, 8 ex

R U 2 7 8 9 1 6 0 C 2

R U 2 7 8 9 1 6 0 C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области техники фотокаталитического разложения загрязняющих веществ, пригодного для применения в целях очистки воды или воздуха. В частности, настоящее изобретение относится к продукту (и способу его получения), включающему легированный азотом TiO_2 в виде порошка или суспензии наночастиц в растворителе. Указанный продукт подходит для применения в качестве активного фотокатализатора не только при облучении УФ светом, но также в случае облучения видимым светом или солнечным светом.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Применение энергии света в способах фоторазложения химических веществ (таких как, например, способах снижения содержания загрязняющих веществ в жидкой или газовой фазе, получение водорода разложением воды и т.д.) в настоящее время является одной из исследовательских задач, вызывающих большой интерес, как с научно-технической точки зрения, так и с точки зрения вложения ресурсов, в большинстве индустриально развитых стран. В этой области фундаментальную роль играют фотокатализаторы на основе диоксида титана (TiO_2), поскольку его применение имеет ряд преимуществ, включая его низкую стоимость, высокую доступность, нетоксичность, химическую и термическую стабильность и высокую окислительную способность. Однако, из-за относительно большой ширины запрещенной энергетической зоны TiO_2 ($E_g=3,0-3,2$ эВ), который поглощает свет только с длиной волны менее приблизительно 387 нм, наибольшим недостатком применения фотокатализаторов на основе диоксида титана является то, что они активны только при облучении светом подходящего источника, имеющим длину волны в ультрафиолетовой области ($\lambda=350-400$ нм). Солнечный свет является наиболее широко распространенным, доступным и возобновляемым источником фотонов, имеющимся у человека. Приблизительно 50% солнечного излучения испускается в инфракрасной области (ближняя ИК область), почти вся оставшаяся часть испускается в видимой области и только 5% - в ультрафиолетовой области. По этой причине предпринимались многократные попытки усовершенствования фотокаталитических характеристик диоксида титана в видимой области и создания фотокатализаторов, активных при возбуждении видимым светом, получаемым как из солнечного спектра, так и с помощью обычных ламп внутреннего освещения, что позволило бы решить проблему высокой стоимости и низкой доступности УФ ламп.

Таким образом, для решения проблемы отсутствия поглощения света в видимой области разрабатывались различные методики, которые включают модификацию TiO_2 введением кислородных дефектов или легированием переходными металлами (такими как Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Mo, V и W), благородными металлами (такими как Au, Ag и Pt), редкоземельными элементами и в недавнее время - неметаллами (например, C, N, P, S, F и т.д.). В частности, легирование азотом представляет собой один из наиболее эффективных подходов для повышения активности TiO_2 в видимой области спектра.

Начиная с первых примеров легирования TiO_2 азотом для фотокаталитической сенсibilизации в видимой области, о которых сообщалось в 1986 в статье Sato (S. Sato, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 126-128), проводились многочисленные исследования с целью создания способов получения и нахождения характеристик этого материала.

Среди различных "мокрых химических" способов получения $\text{TiO}_2\text{-N}$, известных в уровне техники, можно выделить способы, в которых легирование производят одновременно с синтезом диоксида титана посредством добавления источника азота

к суспензии, содержащей предшественник TiO_2 , например, как указано в статье Livraghi (S. Livraghi с соавт., Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 160-164), или способы, в которых исходным материалом является уже готовый коллоидный раствор TiO_2 , к которому во втором этапе добавляют источник азота (CN 1736584). В этом случае после 5 сушки и последующей кальцинации при $300\text{-}650^\circ\text{C}$ в течение 0,5-6 часов получают готовый продукт в виде порошка нано- $\text{TiO}_2\text{-N}$ (анатаз).

Кроме того, из литературных данных известно, что обычно на фотокаталитическую активность TiO_2 могут влиять другие факторы, такие как кристаллическая структура, 10 размеры частиц, морфология поверхности и пористость.

Среди указанных факторов наибольшее влияние на фотокаталитические характеристики оказывает кристаллическая структура.

Диоксид титана представляет собой материал, проявляющий полиморфизм, т.е. он имеет более одной кристаллической модификации. Существует четыре общеизвестные 15 кристаллические фазы TiO_2 : анатаз (тетрагональная), рутил (тетрагональная), брукит (орторомбическая) и TiO_2 (B) (моноклинная).

Из двух наиболее часто встречающихся кристаллических фаз TiO_2 , анатаза и рутила (который также является наиболее термодинамически стабильной фазой), наибольшей 20 фотоактивностью согласно существующему уровню техники считается анатаз. По этой причине большинство исследований фотокатализаторов на основе TiO_2 сфокусированы на анатазе, рутиле или содержащих их двухфазных композициях.

Напротив, брукитовой фазе уделено гораздо меньше внимания. Важно отметить, что отсутствие интереса обусловлено не отсутствием у брукита фотокаталитической 25 активности (который в действительности весьма фотокаталитически активен), а его термодинамической метастабильностью и сложностью его получения в высоких концентрациях.

Фотокатализатор на основе легированного азотом TiO_2 рассмотрен в патенте EP 2000208 A2. В этом документе отмечена возможность получения продукта, включающего 30 TiO_2 в любой из кристаллических форм, т.е. в виде анатаза, рутила или брукита, или в смешанной кристаллической форме, включающей две или более вышеуказанных кристаллических фазы. Однако в готовом фотокатализаторе наблюдается ограничение по содержанию легирующего азота, которое, чтобы избежать снижения фотокаталитической активности продукта в видимой области, должно оставаться менее 35 0,1% масс.

В связи с вышеизложенным, техническая задача, лежащая в основе настоящего изобретения, состоит в предоставлении оптимизированной альтернативы существующим фотокатализаторам на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$; такая альтернатива должна иметь ту же или 40 большую эффективность и может быть адаптирована для нанесения в виде покрытия на различные основы, которые необязательно имеют устойчивость к высоким температурам (и, следовательно, к кальцинации), что составляет проблему предшествующего уровня техники, возникающую при работе со многими аналогичными продуктами, включающими $\text{TiO}_2\text{-N}$. Указанная техническая проблема может быть 45 решена посредством осуществления настоящего изобретения, которое относится к фото катализатору (и способу его получения), который включает порошок или стабильную суспензию легированных азотом наночастиц TiO_2 , обладающих фотокаталитической активностью как в УФ области, так и в видимой области, где в

фотокатализаторе присутствует кристаллическая фаза брукита, и содержание азота достаточно для поглощения видимого света. Фотокатализатор может быть легко нанесен на разнообразные основы с помощью известных промышленных систем, в частности, на основы, не обладающие стойкостью к высоким температурам.

5 СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к фотокатализатору, активируемому при облучении УФ светом, видимым светом и солнечным светом, где фотокатализатор включает порошок или готовую для использования наноразмерную суспензию легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$), в которой $\text{TiO}_2\text{-N}$ также присутствует в виде кристаллической фазы брукита, и содержание азота (% масс.) в нем достаточно для обеспечения фотокаталитической активности в видимой области. В одном из воплощений наночастицы $\text{TiO}_2\text{-N}$ в суспензии (или порошок $\text{TiO}_2\text{-N}$) включают по меньшей мере две кристаллические фазы: кристаллическую фазу брукита и кристаллическую фазу рутила или кристаллическую фазу анатаза. В другом воплощении наночастицы $\text{TiO}_2\text{-N}$ в суспензии включают три кристаллические фазы: кристаллическую фазу брукита, фазу анатаза и фазу рутила.

Настоящее изобретение также относится к применению фотокатализатора для нанесения покрытий на основы различного типа, как отличающиеся стойкостью, так и не отличающиеся стойкостью при высоких температурах, такие как, например: стекло, керамика, металл, ткани и различные пластмассовые материалы, включающие ПММА (полиметилметакрилат), ПА (полиамид), ПК (поликарбонат), ПМК (полимолочная кислота), ПЭТ (полиэтилентерефталат), ПЭ (полиэтилен), ПВХ (поливинилхлорид), ПС (полистирол) и подобные вещества.

Изобретение также относится к способу получения продукта согласно изобретению, где в способе в качестве предшественника применяют водную суспензию наночастиц TiO_2 , предпочтительно в кристаллической форме анатаза, к которой добавляют источник азота. Для легирования азотом полученную суспензию подвергают сушке и последующей кальцинации.

После этапа кальцинации необязательно может быть выполнен этап измельчения для повторного диспергирования полученного порошка в растворителе и последующий этап дальнейшего разбавления растворителем для получения готовой для использования наноразмерной суспензии легированного азотом TiO_2 , служащей фотокатализатором.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На Фиг. 1 представлен анализ размера частиц образца порошка (до кальцинации) примера 2, проведенный с применением лазера Sympatec HELOS для анализа сухих дисперсий (H0969);

На Фиг. 2 представлена диаграмма ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) полученного распылительной сушкой образца порошка примера 2 до кальцинации;

На Фиг. 3 представлена фотография кальцинированного порошка примера 2 в керамическом поддоне из печи;

На Фиг. 4 представлена дифрактограмма кальцинированного порошка, полученного согласно примеру 2;

На Фиг. 5 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при облучении излучением СИД (светоизлучающего диода) 3000К кальцинированного порошка, полученного согласно примеру 2;

На Фиг. 6 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при

облучении кальцинированного порошка, полученного согласно примеру 2, синим СИД;

На Фиг. 7 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при облучении светом СИД 3000К, образца, полученного согласно примеру 3;

На Фиг. 8 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при облучении СИД холодного белого света (COOL WHITE) мощностью 25 Вт образца, полученного согласно примеру 4;

На Фиг. 9 представлена дифрактограмма кальцинированного порошка примера 6;

На Фиг. 10 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при облучении светом СИД 3000К кальцинированного порошка, полученного согласно примеру 6;

На Фиг. 11 представлена дифрактограмма кальцинированного порошка легированного азотом TiO_2 , согласно примеру 7, коммерчески поставляемого Компанией TECNAN;

На Фиг. 12 представлен график снижения концентраций загрязняющих веществ при облучении светом СИД 3000К образца, полученного из суспензии, полученной из кальцинированного порошкообразного легированного азотом TiO_2 согласно примеру 7, коммерчески поставляемого Компанией TECNAN;

На Фиг. 13 представлены полученные способом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) спектры, соответственно, образца NTU-2.5, описанного Р.А.К. Reddy с соавт. в публикации Journal of Industrial and Engineering Chemistry 53 (2017) 253-260, согласно примеру 8 (Фиг. 13a), и образца согласно настоящему изобретению, полученного согласно примеру 2 (Фиг. 13b).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Для целей настоящего изобретения определения "суспензия наночастиц" и "наноразмерная суспензия" считаются синонимами и относятся к смеси, в которой мелко измельченные твердые наночастицы диспергированы в растворителе, например, в воде и/или спирте таким образом, что они не оседают кратковременно.

Настоящее изобретение относится к способу получения суспензии наночастиц легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$), где способ включает следующие этапы:

- а) получение суспензии наночастиц TiO_2 в воде;
- б) добавление к суспензии азотсодержащего легирующего агента и перемешивание до гомогенного состояния;
- в) сушку суспензии, к которой добавлен азотсодержащий легирующий агент, до получения порошка, в котором остаточное содержание воды составляет от 0 до 15% масс.;
- г) кальцинацию высушенного порошка при температуре, составляющей от 400 до 600°C, в результате чего получают кальцинированный порошок;
- е) измельчение кальцинированного порошка в растворителе, в результате чего получают суспензию наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ в растворителе;
- ф) разбавление суспензии, полученной в этапе е), дополнительным количеством растворителя.

Суспензия наночастиц TiO_2 в воде, получаемая в этапе а), представляет собой стабильную суспензию, получаемую способом, рассмотренным в документе WO 200788151, поданном заявителем настоящего изобретения и полностью включенном в настоящее описание посредством ссылки.

В частности, суспензия наночастиц TiO_2 в воде, полученная в этапе а), представляет

собой суспензию наночастиц TiO_2 , который находится в кристаллической форме анатаза.

Размер наночастиц TiO_2 в суспензии, измеренный способами, известными в данной области техники, такими как АЭСМ (автоэлектронная сканирующая микроскопия), ТЭМ (трансмиссионная электронная микроскопия) и ДРС (динамическое рассеяние света), составляет от 30 до 50 нм. Показатель полидисперсности наночастиц составляет менее 0,3, предпочтительно от 0,21 до 0,29, более предпочтительно от 0,216 до 0,286.

Концентрация наночастиц TiO_2 , суспендированных в воде, составляет от 1 до 10% масс., предпочтительно от 2 до 8% масс.

Суспензия наночастиц стабильна в течение длительных периодов времени и не подвергается коагуляции или образованию конгломератов. Таким образом, такая суспензия может быть получена способом, раскрытом в документе WO 200788151, и затем может храниться в течение длительного времени перед использованием в качестве исходного продукта для способа согласно настоящему изобретению.

Способ получения суспензии наночастиц TiO_2 в воде, предпочтительно в кристаллической форме анатаза, включает первый этап, в котором алкоголяты титана в воде подвергают кислотному гидролизу при температуре, составляющей от 15 до 95°C, и в течение времени, составляющего от 12 часов до 72 часов, в присутствии неионного поверхностно-активного вещества, предпочтительно Тритона (Triton) X-100.

Алкоголят титана выбран из метилата титан, этилата титана, н-пропилата титана, изопропилата титана, н-бутилата титана и изобутилата титана. Предпочтительным алкоголятом является пропилат титана.

Минеральная кислота, применяемая для кислотного гидролиза алкоголята титана, выбрана из соляной кислоты, азотной кислоты, серной кислоты, перхлорной кислоты, бромоводородной кислоты и йодида водорода.

При выполнении этапа b) к суспензии наночастиц TiO_2 в воде, предпочтительно в кристаллической форме анатаза, добавляют азотсодержащий легирующий агент, выбранный из неорганической соли аммония и азотсодержащего органического соединения. Азотсодержащий легирующий агент предпочтительно выбран из цитрата аммония и триэтаноламина. С точки зрения осуществления способа и удобства сушки суспензии, цитрат аммония дает лучшие результаты, чем триэтаноламин, и, таким образом, является предпочтительным азотсодержащим легирующим агентом для целей настоящего изобретения.

Азотсодержащий легирующий агент добавляют в водную суспензию наночастиц TiO_2 в количестве, составляющем от 2 до 6% масс., предпочтительно от 3 до 5% масс.

Добавление азотсодержащего легирующего агента в водную суспензию наночастиц TiO_2 производят при перемешивании, что приводит образованию белого геля.

Затем суспензию перемешивают в течение времени, составляющего от 4 до 24 часов, т.е. до получения гомогенной белой суспензии.

Полученная суспензия включает от 4 до 8% масс. TiO_2 и от 6 до 30% масс. азота в пересчете на массу TiO_2 . Суспензия предпочтительно включает от 5 до 7% масс. TiO_2 и от 8 до 25% масс. азота в пересчете на массу TiO_2 .

Полученная суспензия включает наночастицы TiO_2 , размер которых, измеряемый как Z-среднее способом ДРС (динамического рассеяния света, Malvern Instruments), составляет от 48 до 150 нм. Диапазон 48-150 нм означает, что наночастицы имеют величину Z-среднего, округляемую до целого числа или до десятых, составляющую от

48 до 150 нм, и показатель полидисперсности, составляющий менее 0,3, предпочтительно от 0,21 до 0,29, более предпочтительно от 0,216 до 0,286. Такие величины полидисперсности указывают на высокую однородность размеров наночастиц в суспензии. Таким образом, если, например, величина Z-среднее наночастиц равна 49,9 и показатель полидисперсности составляет 0,221, то это означает, что суспензия включает практически одинаковые наночастицы, и практически все они имеют диаметр, составляющий приблизительно 49,9 нм.

Получаемую таким образом суспензию наночастиц TiO_2 подвергают сушке в этапе с), применяя методику распылительной сушки, сушку в газовых или электрических печах или нагревание в микроволновом устройстве. Последний вид обработки является предпочтительным, поскольку такой способ является более эффективным и быстрым по сравнению с применением традиционной распылительной сушки; кроме того, микроволновая обработка позволяет получать порошок с более низкой степенью агрегации/агломерации, что облегчает проведение последующего этапа измельчения (этапа е).

Температура сушки составляет от 100 до 150°C, предпочтительно от 110 до 140°C. Продолжительность сушки может составлять от 10 до 24 часов, предпочтительно от 15 до 20 часов.

По окончании сушки получают очень мелкий порошок, имеющий высокую текучесть, в котором содержание остаточной воды составляет от 0 до 15% масс.

Размер частиц порошка, вычисляемый по данным лазерной дифракции с применением лазера Sympatec модель HELOS (H0969), составляет менее 20 мкм, предпочтительно менее 15 мкм. Предпочтительно 99% частиц порошка имеют размер частиц менее 15 мкм, и 90% частиц порошка имеют размер частиц менее 11 мкм. Более предпочтительно, 50% частиц порошка имеют размер частиц менее 5,5 мкм, и 10% частиц порошка имеют размер частиц менее 2 мкм.

Кальцинацию, проводимую в этапе d), предпочтительно выполняют при температуре, составляющей от 450 до 500°C.

Нагревание высушенного порошка выполняют в муфельной печи или в микроволновом устройстве. Последний тип обработки предпочтителен, поскольку такой способ является более эффективным и быстрым по сравнению с традиционным нагреванием в муфельной печи; кроме того, микроволновая обработка позволяет получать порошок с более низкой степенью агрегации/агломерации, что облегчает проведение последующего этапа измельчения (этапа е).

Кальцинацию проводят в течение времени, составляющего от 1 до 2 часов, предпочтительно при повышении температуры в течение 1 или 2 часов до достижения температуры кальцинации. Градиент нагревания может составлять от 7 до 14°C в минуту.

При проведении этапа кальцинации происходит легирование TiO_2 азотом, который проникает в наночастицы TiO_2 , располагаясь в положениях замещения в кристаллической решетке TiO_2 и/или в виде внедрений, то есть внутри кристаллических плоскостей TiO_2 .

Кальцинированный порошок находится в виде агрегированного порошка легированного азотом TiO_2 (TiO_2-N), который по данным рентгенодифракционного анализа включает по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 99% масс. от массы кальцинированного порошка.

В одном из воплощений указанный кальцинированный порошок дополнительно

включает кристаллическую фазу рутила.

В одном из воплощений кальцинированный порошок, включающий по меньшей мере кристаллическую фазу брукита и кристаллическую фазу рутила, также дополнительно включает кристаллическую фазу анатаза.

5 В одном из воплощений кальцинированный порошок включает от 90 до 99% масс. кристаллической фазы брукита TiO_2 от массы кальцинированного порошка, и дополнение до 100% составляет рутил и/или кристаллическая фаза анатаза.

10 В одном из воплощений кальцинированный порошок TiO_2 -N включает по меньшей мере две кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 99% масс. от массы кальцинированного порошка, и кристаллическую фазу рутила (или в ином случае кристаллическую фазу анатаза) в количестве, составляющем от 25 до 90% масс. от массы кальцинированного порошка.

15 В одном из воплощений кальцинированный порошок TiO_2 -N включает по меньшей мере две кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 75% масс. от массы кальцинированного порошка, и кристаллическую фазу рутила (или в ином случае кристаллическую фазу анатаза) в количестве, составляющем от 25 до 90% масс. от массы кальцинированного порошка.

20 В одном из воплощений кальцинированный порошок включает кристаллическую фазу рутила (или в ином случае кристаллическую фазу анатаза) и кристаллическую фазу брукита, каждая из которых предпочтительно присутствует в количестве, составляющем приблизительно 50% масс. от массы кальцинированного порошка.

25 В одном из воплощений кальцинированный порошок включает три кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 20 до 75%, кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 35 до 80% масс. от массы кальцинированного порошка, и кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 35 до 40% масс. от массы кальцинированного порошка.

30 Степень чистоты кальцинированного порошка превышает 95% масс. предпочтительно больше или равна 99% масс. поскольку дифракционный анализ не показал присутствия других фаз, кроме кристаллических фаз TiO_2 , рассмотренных выше.

35 Не прибегая к какой-либо теории, заявитель настоящего изобретения полагает, что образование кальцинированного порошка легированного TiO_2 , включающего по меньшей мере кристаллическую фазу брукита, в основном обусловлено применением суспензии TiO_2 , получаемой способом, раскрытым в документе WO 200788151, а также, вероятно, комбинацией применения указанного исходного продукта и рассмотренных выше этапов сушки и кальцинации.

40 Присутствие фазы брукита является неожиданным результатом, учитывая, что исходный продукт по существу состоит из TiO_2 в фазе анатаза. С точки зрения фотокаталитических свойств, фаза брукита придает несомненные преимущества готовой суспензии, получаемой по окончании способа.

45 Таким образом, благодаря образованию значительных количеств кристаллической фазы брукита, способ согласно изобретению позволяет получать TiO_2 -N в виде наночастиц, обладающий фотокаталитическими свойствами, сравнимыми или превосходящими свойства фотокатализаторов на основе TiO_2 -N, известных в данной области техники.

Другой неожиданный результат связан с тем наблюдением, что, как более подробно

рассмотрено ниже в описании заявки, суспензия $\text{TiO}_2\text{-N}$, получаемая по окончании способа согласно изобретению, оказывается стабильной в течение более чем 6 месяцев, несмотря на присутствие значительного количества кристаллической фазы брукита, которая, как указано в литературе, является наименее стабильной кристаллической фазой TiO_2 .

Кроме того, количество легирующего азота, присутствующего в TiO_2 , составляет от 1 до 5% масс., предпочтительно от 1,5 и 3% масс. Это количество намного превышает величины, указанные в документе EP 2000208 A2, в котором отмечена возможность получения $\text{TiO}_2\text{-N}$, включающего смесь фаз брукита и анатаза, и где, однако, предпочтение отдается фазе анатаза, которая, как полагают, является лучшим катализатором, в котором количество легирующего азота должно составлять менее 0,1% масс.

Кальцинированный порошок может быть отправлен на продажу как таковой, в виде полуготового продукта, который для последующего применения в качестве фотокатализатора в дальнейшем покупатель должен подвергнуть последующей обработке.

Таким образом, другой аспект настоящего изобретения относится к способу получения кальцинированного порошка, где способ включает уже рассмотренные этапы a)-d). Указанный способ также может рассматриваться как способ получения полуготового кальцинированного порошка.

Альтернативно, в способе согласно настоящему изобретению, для разрушения агрегатов и повторного растворения порошка в растворителе (этапы e) и f) способа), агрегированный кальцинированный порошок может быть подвергнут измельчению в растворителе, предпочтительно в органическом растворителе или воде.

В этапе e) способа согласно изобретению кальцинированный порошок подвергают измельчению в высокоэнергетической шаровой мельнице в присутствии растворителя, например, воды, ацетона, этилового спирта или их смесей.

Измельчение выполняют при скорости, составляющей от 1000 до 2000 об./мин. в течение времени, составляющего от 30 до 120 минут, предпочтительно от 80 до 100 минут.

По окончании измельчения получают высококонцентрированную суспензию в растворителе, в которой концентрация наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ составляет, например, от 15 до 30% масс. В частности, получаемая после измельчения суспензия представляет собой суспензию наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ в органическом растворителе, например, в этиловом спирте или ацетоне или их смесях или в воде или в смесях воды и органического растворителя.

Размер наночастиц, измеряемый в виде Z-среднего способом ДРС (динамического рассеяния света, Malvern Instruments), составляет от 48 до 150 нм. Диапазон 48-150 нм означает, что наночастицы имеют величину Z-среднего, округляемую до целого числа или до десятых, составляющую от 48 до 150 нм, и показатель полидисперсности, составляющий менее 0,3, предпочтительно от 0,21 до 0,29, более предпочтительно от 0,216 до 0,286. Такие величины полидисперсности указывают на высокую однородность размеров наночастиц в суспензии. Таким образом, если, например, величина Z-среднее наночастиц равна 49,9 и показатель полидисперсности составляет 0,221, то это означает, что суспензия включает практически одинаковые наночастицы, и практически все они имеют диаметр, составляющий приблизительно 49,9 нм.

Суспензия, получаемая по окончании этапа e), может быть слишком

концентрированной и иметь реологию, неподходящую для некоторых видов применения в промышленности, в частности, неподходящую для нанесения на основу.

По этой причине способ согласно изобретению также включает последующий этап f), в котором суспензию дополнительно разбавляют тем же самым растворителем, предпочтительно органическим растворителем или водой или их смесью, таким как, например, этиловый спирт, ацетон, вода или их смеси. Таким образом, конечную концентрацию порошка TiO_2-N в растворителе доводят до значений, составляющих от 0,1 до 20% масс., предпочтительно от 1 до 10% масс.

В частности, для нанесения на основу реологические параметры суспензии предпочтительно должны включать плотность, составляющую от 0,6 до 1 г/см³, более предпочтительно от 0,7 до 0,9 г/см³, и вязкость, измеренную при 25°C, составляющую от 0,8 до 1,3 мПа·с, более предпочтительно от 0,9 до 1,1 мПа·с.

Если после измельчения и последующего разбавления суспензия с такими реологическими характеристиками не образуется, то ее плотность и вязкость могут быть изменены добавлением подходящих добавок, применяемых в данной области техники для этой цели, например, карбоксиметилцеллюлозы и гликолей.

Реологические параметры суспензии важны для применения суспензии в промышленном масштабе, в частности, для нанесения суспензии на основы различных типов посредством нанесения покрытия распылением, нанесения покрытия поливом, нанесения покрытия маканием, нанесения покрытия центрифугированием, нанесения покрытия стержнем Мейера, нанесения покрытия с помощью гравированного цилиндра, нанесения покрытия ножевым устройством, нанесения покрытия валковым устройством, нанесение покрытия экструдированием или переносом пленки.

В одном из воплощений изобретения при выполнении этапа f) разбавления суспензии к суспензии наночастиц TiO_2-N может быть добавлен один или более биоцидов, таких как, например, источник серебра (в виде соли серебра, например, нитрата или сульфата серебра или наночастиц серебра), наночастицы оксида цинка, источник меди (в виде соли меди, например, нитрата или сульфата меди или наночастиц меди) или смеси перечисленных соединений. Таким образом получают суспензию в растворителе, которая благодаря присутствию серебра и/или оксида цинка и/или меди, обладает антибактериальной активностью даже в отсутствие облучения УФ излучением, видимым светом или солнечным светом. В этом воплощении количество серебра и/или ZnO и/или Cu , находящихся в готовой суспензии, превышает 20 частей на миллион.

Суспензия наночастиц TiO_2-N , получаемая по окончании способа согласно изобретению, включает наночастицы с теми же кристаллическими фазами, что и в кальцинированном порошке.

Следует понимать, что указанные ниже массовые процентные содержания представляют собой массовые процентные содержания кристаллической фазы в пересчете на массу наночастиц.

Дополнительным предметом настоящего изобретения является суспензия наночастиц TiO_2-N в органическом и/или водном растворителе, в котором наночастицы включают по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 99% масс. от массы наночастиц.

В одном из воплощений указанные наночастицы TiO_2-N в суспензии дополнительно включают кристаллическую фазу рутила.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии, включающей по меньшей

мере кристаллическую фазу брукита и кристаллическую фазу рутила, дополнительно включают кристаллическую фазу анатаза.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии включают от 90 до 99% масс. кристаллической фазы брукита TiO_2 от массы наночастиц, и дополнение до 100% составляет кристаллическая фаза рутил и/или анатаза.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии включают по меньшей мере две кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем 10 до 99% масс. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу рутила или анатаза в количестве, составляющем от 25 до 90% масс. от массы наночастиц.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии включают по меньшей мере две кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 75% масс. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу рутила или анатаза в количестве, составляющем от 25 до 90% масс. от массы наночастиц.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии включают кристаллическую фазу рутила (или кристаллическую фазу анатаза) и кристаллическую фазу брукита, каждая из которых предпочтительно присутствует в количестве, составляющем приблизительно 50% масс. от массы наночастиц.

В одном из воплощений наночастицы TiO_2-N в суспензии включают три кристаллические фазы TiO_2 : кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 20 до 75% масс. от массы наночастиц, кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 35 до 80% масс. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 35 до 40% масс. от массы наночастиц.

Суспензия наночастиц TiO_2-N представляет собой суспензию в растворителе, предпочтительно в этиловом спирте, ацетоне, воде или их смесях.

Наночастицы присутствуют в суспензии в количестве, составляющем от 0,1 до 20% масс. предпочтительно от 1 до 10% масс. предпочтительно в органическом спиртовом растворителе, воде или их смесях, таких как, например, этиловый спирт или его смеси с водой. Таким образом, растворитель присутствует в количестве, составляющем от 80 до 99,9% масс.

Содержание легирующего азота в наночастицах TiO_2-N , содержащихся в суспензии, составляет от 1 до 5% масс. предпочтительно от 1,5 до 3% масс. от массы наночастиц.

Плотность суспензии составляет от 0,6 до 1 г/см³, более предпочтительно от 0,7 до 0,9 г/см³, и вязкость суспензии, измеренная при 25°C, составляет от 0,8 до 1,3 мПа·с, более предпочтительно от 0,9 до 1,1 мПа·с.

Как указано выше, суспензия включает наночастицы TiO_2-N , размер которых составляет от 48 до 150 нм.

В одном из воплощений суспензия наночастиц TiO_2-N также включает один или более биоцидов, таких как, например, источник серебра (соль серебра или наночастицы серебра), наночастицы оксида цинка, источник меди (соль меди или наночастицы меди) или смесь перечисленных веществ, диспергированную в растворителе, как описано выше.

Таким образом, способ согласно изобретению, раскрытый выше, также может рассматриваться как способ получения суспензии наночастиц TiO_2-N , имеющей характеристики состава кристаллических фаз, раскрытые выше. Кроме того, способ

может рассматриваться как способ получения суспензии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$, имеющей физико-химические характеристики, перечисленные выше (рассматриваемые индивидуально или в комбинации).

5 Суспензия наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ может рассматриваться как готовая к использованию суспензия, поскольку она имеет такие физико-химические характеристики, как, например, реология, которая позволяет применять суспензию без дополнительной обработки для нанесения покрытий на основы с применением методик для нанесения покрытий, перечисленных выше. Кроме того, получаемая таким образом суспензия стабильна в течение периода, превышающего 6 месяцев, и не образует осадков или разделенных фаз.

10 Именно благодаря присутствию кристаллической фазы брукита, которая повышает фотокаталитический потенциал $\text{TiO}_2\text{-N}$, при облучении УФ светом, видимым светом или солнечным светом суспензия проявляет фотокаталитические свойства, которые сравнимы или даже превосходят свойства наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$, известных в данной области техники.

15 Не прибегая к какой-либо теории можно предположить, что более высокая фотокаталитическая активность фазы брукита по сравнению с другими двумя кристаллическими фазами может быть связана с тем фактом, что, поскольку 20 поверхностная фотокаталитическая активность зависит от количества молекул TiO_2 в элементарной кристаллической ячейке, фаза брукита, имеющая больший объем ячейки, также включает большее количество поверхностного кислорода, доступного для фотокатализа.

25 Фотокаталитическая активность суспензии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ согласно изобретению является окислительной фотокаталитической активностью, поскольку при облучении УФ светом, видимым светом или солнечным светом легированные наночастицы становятся мощным окислителем различных органических веществ, присутствующих в воздухе или воде, таких как, например, NO_x , ЛОС (летучих органических соединений) и ЛОР (летучих органических растворителей), бактерий, плесени или пахучих веществ, 30 которые преимущественно состоят из органических веществ и бактерий, таким образом внося определенный вклад в снижение их концентрации и, следовательно, в очистку воздуха или воды.

35 При рассмотрении прекрасных фотокаталитических свойств суспензии согласно изобретению следует отметить, что предметом настоящего изобретения также является применение суспензии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ согласно изобретению в качестве активного фотокатализатора при облучении УФ светом, видимым светом или солнечным светом, в частности, в качестве окислительного фотокатализатора, подходящего для окисления органических загрязняющих веществ, таких как, например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерий, 40 плесени или пахучих веществ, присутствующих в воздухе или воде.

В частности, изобретение относится к применению наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$, имеющих характеристики кристаллической фазы и другие свойства, перечисленные выше, в качестве фотокатализаторов при облучении УФ светом, видимым светом или солнечным светом.

45 Как было отмечено выше, кальцинированный порошок, получаемый в результате выполнения этапа d), также обладает прекрасными фотокаталитическими свойствами и может быть коммерчески предоставлен в виде полуготового продукта для областей применения, аналогичных областям применения суспензии, т.е. для применения в

качестве фотокатализатора, в частности, окислительного фотокатализатора для окисления органических загрязняющих веществ, таких как, например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерии, плесень или пахучие вещества, присутствующие в воздухе или воде.

5 Полуготовый кальцинированный порошок должен быть обработан покупателем до применения для того, чтобы в дальнейшем его можно было применять в качестве фотокатализатора, например, он должен быть подвергнут мокрому измельчению и затем повторно диспергирован в растворителе в этапах е) и f) способа, рассмотренного в настоящей работе. Альтернативноб кальцинированный порошок может быть тонко диспергирован с применением измельчения и предварительного разбавления в этапах 10 е) и f) или в отсутствие этих этапов в красителях и красках, применяемых для окраски полов, стен или внутренних поверхностей зданий для придания им фотокаталитических свойств и, таким образом, для очистки окружающей среды от органических загрязняющих веществ, таких как, например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерии, плесень или пахучие вещества, и внесения вклада в улучшение качества воздуха. Такое применение 15 особенно рекомендовано для нанесения покрытий на стены и полы в рабочих помещениях и/или жилых помещениях, которые часто бывают загрязнены бактериями, плесенью, пахучими веществами, летучими органическими растворителями и соединениями (ЛОР/ЛОС), получаемыми, например, из красок, находящихся на мебели, и/или из формальдегида, который представляет собой вещество, также выделяемое при 20 окончательной обработке мебели и облицовочных панелей. Такое нанесение может дополнительно снижать интенсивность бактериального загрязнения как в помещениях, так и на открытом воздухе.

Альтернативноб кальцинированный порошок может быть применен как таковой в различных промышленных способах, таких как, например, применение в качестве 25 абсорбента пахучих веществ, в составе наборов для обработки воды и в респираторах.

Изобретение также относится к применению суспензии или кальцинированного порошка наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ или наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ для очистки воздуха или воды от органических загрязняющих веществ, которые могут быть окислены с применением 30 фотокатализа, т.е. при облучении суспензии УФ светом, видимым светом или солнечным светом.

В частности, изобретение относится к применению суспензии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ для нанесения на основы, имеющие различный химический состав, с помощью методик, известных в данной области техники, таких как нанесение покрытия распылением, 35 нанесение покрытия поливом, нанесение покрытия маканием, нанесение покрытия центрифугированием, нанесение покрытия стержнем Мейера, нанесение покрытия с помощью гравированного цилиндра, нанесение покрытия ножевым устройством, нанесение покрытия валковым устройством, нанесение покрытия экструдированием или перенос пленки.

40 Основы предпочтительно представляют собой пластмассовые, тканые, нетканые, металлические, стеклянные или керамические основы.

Основы, на которые могут быть нанесены покрытия из суспензии согласно изобретению, выбраны из стекла, керамики (например, кордиерита, муллита, оксида алюминия), металла, тканого материала, нетканого полотна, бумаги, картона и 45 пластмассовых материалов. Пластмассовые материалы предпочтительно выбраны из ПММА (полиметилметакрилата), ПА (полиамида), ПК (поликарбоната), ПМК (полимолочной кислоты), ПЭТ (полиэтилентерефталата), ПЭ (полиэтилена), ПВХ (поливинилхлорида) и ПС (полистирола).

Нанесение на основу с помощью перечисленных выше методик выполняют при комнатной температуре, и, таким образом, покрытие также может быть нанесено на основы, чувствительные к высоким температурам, такие как, например, основы, изготовленные из пластмассового, тканого или нетканого материала.

5 Дополнительно изобретение относится к красителю или краске, включающей порошок и/или суспензию TiO_2-N согласно изобретению, а также к применению указанного красителя или краски для нанесения на внутренние или внешние поверхности с целью придания им фотокаталитических свойств и, таким образом, придания им способности очищать окружающую среду от органических загрязняющих веществ, таких как, например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерии, плесень или пахучие вещества. Изобретение также относится к поверхности, на которую нанесен указанный краситель или краска.

15 Изобретение также относится к основе, на которую нанесена суспензия наночастиц, где указанная основа состоит из любого из материалов, перечисленных выше. После нанесения суспензии согласно изобретению на основе остается покрытие, содержащее наночастицы TiO_2-N , имеющие характеристики, указанные в настоящей работе. Основа предпочтительно изготовлена из пластмассового материала, выбранного из ПММА (полиметилметакрилата), ПА (полиамида), ПК (поликарбоната), ПМК (полимолочной кислоты), ПЭТ (полиэтилентерефталата), ПЭ (полиэтилена), ПВХ (поливинилхлорида) и ПС (полистирола).

25 Основа может представлять собой, например, фильтр для воздуха или воды, на который нанесена суспензия согласно изобретению и который помещен в устройство, которое также включает источник видимого и/или УФ света. Указанное устройство может представлять собой устройство для снижения концентрации веществ, загрязняющих воздух или воду, или систему освещения. Фильтр, на который нанесена суспензия согласно изобретению, активируется облучением видимым или УФ светом при включении устройства. Облучение видимым или УФ светом инициирует активацию фотокаталитических свойств наночастиц TiO_2-N согласно изобретению, что приводит к окислению органических веществ, загрязняющих воздух (например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерий, плесени или пахучих веществ) или воду, и способствуя удалению загрязняющих веществ из окружающей среды.

30 В одном из воплощений, в котором суспензия TiO_2-N также содержит один или более биоцидов, предпочтительно выбранных из серебра (в форме солей или наночастиц) и/или ZnO и/или меди (в форме солей или наночастиц), устройство сохраняет антибактериальные свойства (и, таким образом, способно очищать воздух или воду), даже если источник света выключен.

35 В одном из особенно предпочтительных воплощений основа или фильтр включает поверхность для нанесения, предназначенную для нанесения суспензии наночастиц TiO_2-N , включающую матрицу из тонких керамических стенок, которые ограничивают совокупность параллельных каналов, открытых с обоих концов, которые пропускают газообразную смесь (воздух).

45 Другими словами, поверхность для нанесения имеет структуру в виде сот, которая включает совокупность каналов, на каждый из которых нанесены наночастицы TiO_2-N , образующие, таким образом, совокупность окислительных реакционных центров, на которых при активации фотокаталитических свойств наночастиц TiO_2-N , происходящей при поглощении фотона, происходит адсорбция и разложение веществ, загрязняющих

окружающую среду, что приводит к очистке газообразной смеси, в частности воздуха (или воды), проходящей через каналы поверхности для нанесения.

Например, оксиды азота превращаются в нитраты, в то время как другие органические вещества, загрязняющие воздух (например, бактерии, плесень, пахучие вещества, ЛОС и ЛОР) окисляются, образуя углеродсодержащие остатки и/или диоксид углерода.

Побочные продукты, образующиеся при фильтровании воздуха, могут быть легко смыты с поверхности для нанесения, что позволяет полностью восстановить ее функциональность.

Другой аспект изобретения также относится к устройству, которое включает источник видимого и/или УФ света и основу или фильтр, на который нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученное из суспензии согласно изобретению. Устройство может представлять собой устройство для снижения концентрации веществ, загрязняющих воздух или воду, или систему освещения.

В одном из воплощений покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению, может быть нанесено на все или часть устройства нанесением покрытия распылением, нанесением покрытия поливом, нанесением покрытия маканием, нанесением покрытия центрифугированием, нанесением покрытия стержнем Мейера, нанесением покрытия с помощью гравированного цилиндра, нанесением покрытия ножевым устройством, нанесением покрытия валковым устройством, нанесением покрытия экструдированием или переносом пленки.

"Покрытие нанесено на все устройство" означает, что на все внутренние и внешние поверхности устройства нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению. Другими словами, процентная доля внутренних и внешних поверхностей устройства, на которые нанесено покрытие, превышает 95%, предпочтительно превышает 98%.

"Покрытие нанесено на часть устройства" означает, что процентная доля внутренних и внешних поверхностей устройства, на которые нанесено покрытие, составляет менее 99%, предпочтительно менее 95%. В этом случае, например, только на некоторые из поверхностей различных компонентов устройства может быть нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N согласно изобретению.

Предпочтительно устройство полностью или частично (т.е. только некоторые из компонентов устройства) изготовлено из пластмассового материала, выбранного из ПММА (полиметилметакрилата), ПА (полиамида), ПК (поликарбоната), ПМК (полимолочной кислоты), ПЭТ (полиэтилентерефталата), ПЭ (полиэтилена), ПВХ (поливинилхлорида) и ПС (полистирола).

В одном из воплощений на все устройство или на его часть нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению, и устройство также включает основу или фильтр для воздуха или воды, на которые нанесено покрытие согласно настоящему изобретению.

В одном из воплощений устройство, на все или часть которого нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению и которое включает источник УФ или видимого света и/или основу или фильтр с покрытием, представляет собой систему освещения.

Указанная система освещения включает опору для одного или более осветительных элементов, имеющую внутреннюю и/или внешнюю светорассеивающую поверхность, отличающиеся тем, что на всю вышеуказанную внутреннюю поверхность и/или

вышеуказанную внешнюю поверхность частично или полностью нанесена суспензия наночастиц согласно настоящему изобретению.

Указанная система освещения также может быть интегрирована с системой вентиляции и/или системой распределения воздуха, которая способствует распределению 5 загрязняющих веществ и способствует их контакту с активной поверхностью фотокатализатора.

В одном из воплощений указанная система освещения представляет собой светодиодную панель или прожектор, включающий экран, где на весь экран или часть 10 экрана нанесено покрытие из наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению, или система освещения представляет собой электрическую лампочку или декоративный объект, такой как потолочный светильник, лампа (фиксированная или подвижная) или люстра, на часть или всю светорассеивающую поверхность которой также нанесено покрытие из описанных выше наночастиц.

В одном из воплощений указанная система освещения включает совокупность 15 осветительных элементов (например, СИД), расположенных в виде цепочки, в которых на часть или на все внутренние и/или внешние светорассеивающие поверхности нанесено покрытие наночастиц TiO_2-N , полученных из суспензии согласно изобретению.

В одном из воплощений ниже или выше вышеуказанной цепочки осветительных 20 элементов установлены светорассеивающие экраны; на часть поверхности или на всю поверхность указанных экранов нанесена суспензия согласно изобретению.

Система освещения, где на всю систему или на часть системы нанесена суспензия 25 согласно изобретению, активируется облучением видимым или УФ светом при включении устройства. Облучение видимым или УФ светом инициирует активацию фотокаталитических свойств наночастиц TiO_2-N согласно изобретению, таким образом, вызывая окисление органических веществ, загрязняющих воздух (например, NO_x , ЛОС и ЛОР, бактерий, плесени или пахучих веществ), и способствуя удалению загрязняющих 30 веществ из окружающей среды.

В том воплощении, в котором TiO_2-N суспензия также содержит один или более 35 биоцидов, предпочтительно выбранных из серебра и/или ZnO и/или Cu , устройство сохраняет антибактериальные свойства (и, таким образом, в этом случае, способность очищать воздух), даже если источник света выключен.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

35 806,0 г двухосновного цитрата аммония добавляли при перемешивании и при комнатной температуре к 19194,00 г водной суспензии, находящейся в реакторе емкостью 20 л, содержащей 6% диоксида титана (PH000025), полученной как показано в документе WO 2007088151. После перемешивания в течение 24 часов наблюдали образование 40 белой суспензии, содержащей 0,498% азота и 5,76% TiO_2 (что соответствует 8,6% масс. азота в пересчете на массу TiO_2). Размер наночастиц в полученной суспензии оценивали способом ДРС (динамического рассеяния света, Malvern Instruments), получая величину $Z_{ср\text{едн}}$ (что соответствует гидродинамическому диаметру D_z , то есть размеру частиц), составляющую 49,9 нм, и показатель полидисперсности (PdI), составляющий 0,221.

Пример 2

45 Затем суспензию, полученную согласно примеру 1, сушили распылительной сушкой (устройство для распылительной сушки Buchi Mini Spray Dryer B-290) при температуре Tinlet 130°C.

Таким образом получали сухой порошок; размер его частиц определяли способом лазерной дифракции для анализа сухих дисперсий (лазер Sympatec для анализа сухих дисперсий, модель HELOS (H0969)). Результаты анализа представлены на Фиг. 1. Полученный порошок был очень мелким и имел $x_{99}=14,21$ мкм (величина, указывающая на то, что 99% частиц порошка имеют размер менее 14,21 мкм), а также высокую текучесть.

Также выполняли термогравиметрический анализ способом ДСК (Фиг. 2); анализ показал потерю массы при низких температурах (-5,02% при 100°C), обусловленную потерей порошком остаточной воды. Этот анализ также позволил определить корректную температуру кальцинации высушенного порошка для проведения последующего этапа: эта температура составляет от 450 до 500°C.

400 г высушенного порошка помещали в огнеупорный сосуд размерами 41×26×6 см (Фиг. 3). Кальцинацию проводили в электрической муфельной печи, снабженной программируемым модулем (Nabertherm, модель LN60/14). Температурный цикл включал следующие этапы: первый этап - повышение температуры от комнатной температуры до 450°C в течение 2 часов с градиентом 7°C/мин., после чего выполняли второй этап - выдержку при 450°C в течение 1 часа. Регистрируемая потеря массы составила 45% масс. Порошок, полученный после кальцинации (указанный как кальцинированный порошок), анализировали дифрактометрическим способом на рентгеновском дифрактометре (X-pert pro Panalytical), результаты которого представлены на Фиг. 4. Проведенный дифрактометрический анализ представлял собой количественный анализ с уточнением по Ритвельду с определением процентных содержаний кристаллических фаз и размеров кристаллов. Согласно дифрактометрическим данным, образец имел следующие концентрации TiO₂.

Кристаллическая фаза	% масс.	Размер кристаллов (нм)
Анагаз	43	8,0
Рутил	37	24,3
Брукит	20	7,3

Также проводили фотореакционный анализ указанного образца порошка для оценки его фотокаталитической эффективности. Для анализа готовили дисперсию 5% масс. порошка в воде; эту дисперсию затем помещали на стеклянную основу размером 10×10 см (что соответствует осаждению 0,15 г сухого продукта). В качестве источников света применяли светодиоды 3000К (цветовая температура) и голубые светодиоды. Затем после облучения светодиодами 3000К и голубыми светодиодами оценивали снижение концентрации загрязняющих веществ (NO, NO_x и NO₂), определяя изменение их концентраций (выраженных в объемных частях на миллиард) в зависимости от времени.

Результаты представлены соответственно на Фиг. 5 и на Фиг. 6.

Наконец, кальцинированный порошок измельчали на высокоэнергетической шаровой мельнице (E-Max Retzsch) в 99% этаноле при скорости 1400 об./мин. В течение 80 минут. Получаемый готовый продукт представлял собой суспензию монодисперсных наночастиц, размер которых составлял приблизительно 90 нм, показатель полидисперсности составлял менее 0,2, и концентрация TiO₂-N составляла приблизительно 20% масс.

Пример 3

Продукт, полученный согласно примеру 2, разбавляли 96% этанолом до конечной

концентрации $\text{TiO}_2\text{-N}$, составляющей 1% масс. Затем продукт наносили распылительным пистолетом на полимерную основу из ПММА размером 10×10 см. Затем определяли снижение концентрации загрязняющего вещества (NO_x) в присутствии образца, полученного как указано выше, применяя фотореактор с интегрированным хемилюминисцентным анализатором и СИД 3000К в качестве источника света; результаты представлены на Фиг. 7.

Пример 4

Продукт, полученный согласно примеру 2, разбавляли 96% этанолом до конечной концентрации $\text{TiO}_2\text{-N}$, составляющей 10% масс. Затем продукт наносили погружением на картонную основу размером 8×8×2 см. Затем определяли снижение концентрации загрязняющего вещества (NO_x , NO_x , NO_2) в присутствии образца, полученного как указано выше, применяя фотореактор с интегрированным хемилюминисцентным анализатором и в качестве источника света - СИД с холодным белым светом и мощностью 25 Вт; результаты представлены на Фиг. 8.

Пример 5

160,0 г триэтаноламина добавляли при перемешивании при комнатной температуре к 1000,00 г водной суспензии, содержащей 6% диоксида титана (PH000025), полученного, как указано в документе WO 2007088151, в химическом стакане емкостью 5 л. После перемешивания в течение 24 часов наблюдали образование белой суспензии, содержащей 1,29% азота и 5,17% TiO_2 (что соответствует 24,95% масс. азота в пересчете на массу TiO_2).

Пример 6

Суспензию, полученную согласно примеру 5, оставляли осаждаться, и после отделения жидкости от осадка осадок переносили в поддон для сушки и сушили при 50°C в течение 2 часов. Продукт, полученный после сушки, подвергали кальцинации в электрической муфельной печи, снабженной программируемым модулем (Nabertherm, модель LN60/14). Температурный цикл включал следующие этапы: первый этап - повышение температуры от комнатной температуры до 500°C в течение 2 часов с градиентом 5°C/мин., после чего выполняли второй этап - выдержку при 500°C в течение 1 часа. Регистрируемая потеря массы составила 52% масс.

Порошок, полученный после кальцинации (указанный как кальцинированный порошок), подвергали дифрактометрическому анализу на рентгеновском дифрактометре (X-pert pro Panalytical), результаты которого представлены на Фиг. 9. Проведенный дифрактометрический анализ представлял собой количественный анализ с уточнением по Ритвельду с определением процентных содержаний кристаллических фаз и размеров кристаллов. Согласно дифрактометрическим данным, образец имел следующие концентрации TiO_2 .

Кристаллическая фаза	% масс.	Размер кристаллов (нм)
Анагаз	8,2	9,9
Рутил	77,2	26,0
Брукит	14,5	8,4

Для оценки фотокаталитической эффективности указанного образца, образец порошка также анализировали с применением фотореактора с интегрированным хемилюминисцентным анализатором. Для анализа готовили дисперсию 5% масс.

кальцинированного порошка в воде; указанную дисперсию наносили на основу из волокнистого цемента размером 10×10 см (что соответствует осаждению 0,15 г сухого продукта). В качестве источника света применяли светодиод 3000К (цветовая температура). Затем после облучения светодиодом 3000К оценивали снижение концентрации загрязняющих веществ (NO, NO_x и NO₂), применяя фотореактор с интегрированным хемилюминисцентным анализатором и определяя изменение их концентраций (выраженных в объемных частях на миллиард) в зависимости от времени. Результаты, соответственно, представлены на Фиг. 10.

Пример 7

Проводили сравнительный дифрактометрический анализ образца кальцинированного порошка, легированного азотом TiO₂, поставляемого Компанией TECNAN. Результаты дифрактометрического анализа, выполненные на рентгеновском дифрактометре (Xpert pro Panalytical), представлены на Фиг. 11. Проведенный дифрактометрический анализ представлял собой количественный анализ с уточнением по Ритвельду с определением процентных содержаний кристаллических фаз и размеров кристаллов. Согласно дифрактометрическим данным, образец имел следующие концентрации TiO₂.

Кристаллическая фаза	% масс.	Размер кристаллов (нм)
Анализ	78,1	11,8
Рутил	21,9	6,7
Брукит	/	/

Можно отметить, что в отличие от образца кальцинированного порошка легированного азотом TiO₂ согласно настоящему изобретению, в образце кальцинированного порошка легированного азотом TiO₂, коммерчески поставляемого TECNAN, отсутствует кристаллическая фаза брукита. Указанный образец порошка также анализировали в фотореакторе интегрированным хемилюминисцентным анализатором для оценки его фотокаталитической эффективности и ее сравнения с эффективностью образца согласно настоящему изобретению, полученного в примере 6.

Для анализа готовили дисперсию 5% масс. кальцинированного порошка легированного азотом TiO₂, коммерчески поставляемого TECNAN; указанную дисперсию наносили на основу из волокнистого цемента размером 10×10 см (что соответствует осаждению 0,15 г сухого продукта). В качестве источника света применяли светодиод 3000К (цветовая температура). Затем, в тех же условиях, что и в примере 6, после облучения светодиодом 3000К оценивали снижение концентрации загрязняющих веществ (NO, NO_x и NO₂), применяя фотореактор с интегрированным хемилюминисцентным анализатором и определяя изменение их концентраций (выраженных в объемных частях на миллиард) в зависимости от времени. Результаты анализа представлены на Фиг. 12. На Фиг. 10 представлена зависимость снижения концентрации загрязняющих веществ при облучении СИД 3000К основы, на которую нанесена суспензия кальцинированного порошка TiO₂-N согласно настоящему изобретению. При сравнении графика, представленного на Фиг. 10, с результатами анализа, показанными на Фиг. 12, можно отметить более высокую эффективность покрытия из суспензии кальцинированного порошка TiO₂-N согласно настоящему

изобретению (которая представляет собой суспензию наночастиц TiO_2-N) по сравнению с покрытием, получаемым из суспензии кальцинированного порошка легированного азотом TiO_2 TECNAN. Действительно, при анализе с использованием основы, на которую нанесена суспензия кальцинированного порошка легированного азотом TiO_2 TECNAN, спустя 60 минут облучения концентрация NO снижалась от приблизительно 510 до приблизительно 290 частей на миллион, концентрация NO_x - от приблизительно 520 до приблизительно 390 объемных частей на миллиард, и концентрация NO_2 - от приблизительно 10 до приблизительно 80 объемных частей на миллиард, а при анализе с использованием основы, на которую нанесена суспензия наночастиц TiO_2-N согласно настоящему изобретению, спустя 60 минут облучения концентрация NO снижалась от приблизительно 500 до приблизительно 90 объемных частей на миллиард, концентрация NO_x - от приблизительно 510 до приблизительно 110 объемных частей на миллиард, и концентрация NO_2 по существу не менялась, оставаясь на уровне менее 20 объемных частей на миллиард. Таким образом, при одинаковых условиях анализа, одинаковых основах и загрязняющих веществах, наночастицы TiO_2-N согласно настоящему изобретению оказывают значительно более эффективное влияние на снижение концентрации загрязняющих веществ (приблизительно в два раза в случае снижения концентрации NO и приблизительно в три раза в случае снижения концентрации NO_x) по сравнению с эффективностью влияния легированного азотом TiO_2 TECNAN.

Пример 8

Для определения действительного присутствия в решетке TiO_2 фотокаталитических центров, активных в видимой области способом РЭС (рентгеноэлектронной спектроскопии) проводили анализ образца, полученного согласно примеру 2. Полученный спектр сравнивали с РЭС спектром образца TiO_2-N , полученного как описано в публикации Р.А.К. Reddy с соавт., Journal of Industrial and Engineering Chemistry 53 (2017) 253-260, где указанный образец (NTU-2.5) имел следующие процентные содержания кристаллических фаз:

Кристаллическая фаза	% масс.
Анализ	69
Рутил	14
Брукит	17

Учитывая высокую селективность применяемого спектроскопического способа, при сравнении двух спектров (Фиг. 13), можно отметить, что между ними имеются заметные различия. В случае РЭС спектра образца, полученного согласно методике Р.А.К. Reddy с соавт., представленного на Фиг. 13а, можно отметить преобладание систем с высокой энергией связи (В.Е.) (сигнал $N1s$ при 401 эВ), которые не связаны с фотоактивностью в видимой области и обусловлены, по меньшей мере частично, наличием поверхностных аммиачных фрагментов. Напротив, в случае спектра образца согласно настоящему изобретению, который представлен на Фиг. 13б, можно отметить наличие многочисленных центров с низкой энергией связи (т.е. центров, обладающих фотоактивностью в видимой области), в частности, 51% центров с энергией связи, составляющей приблизительно 398,3 эВ, и 49% с энергией связи, составляющей

приблизительно 400,2 эВ.

Не прибегая к какой-либо теории, можно полагать, что присутствие различных фотоактивных центров в видимой области может быть обусловлено природой легирования азотом, то есть способом взаимодействия азота, получаемого из азотсодержащего легирующего агента, с кристаллической решеткой TiO_2 (атомы азота находятся в промежутках между атомами решетки или замещают их), и типом связей, которые могут образовываться в такой решетке (например, связи O-Ti-N или Ti-O-N). Указанные различия в легировании обусловлены различными факторами, наиболее важным из которых является, в частности, процентный кристаллический состав решетки TiO_2 , который вносит значительный вклад, что хорошо видно при сравнении двух РЭС спектров, в реальное образование получаемых при легировании центров, которые обладают фотоактивностью в видимой области.

(57) Формула изобретения

1. Суспензия наночастиц легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$) в органическом и/или водном растворителе, в которой наночастицы $\text{TiO}_2\text{-N}$ включают по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 74% мас. от массы наночастиц, кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 25 до 89% мас. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 1 до 10% мас. от массы наночастиц, и в которой содержание легирующего азота в наночастицах $\text{TiO}_2\text{-N}$ составляет от 1 до 5% мас.

2. Суспензия наночастиц легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$) в органическом и/или водном растворителе, в которой наночастицы $\text{TiO}_2\text{-N}$ включают по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 50% мас. от массы наночастиц, кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 25 до 65% мас. от массы наночастиц, и кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 25 до 65% мас. от массы наночастиц, и в которой содержание легирующего азота в наночастицах $\text{TiO}_2\text{-N}$ составляет от 1 до 5% мас.

3. Суспензия наночастиц по п. 1 или 2, в которой содержание легирующего азота в наночастицах $\text{TiO}_2\text{-N}$ составляет от 1,5 до 3% мас. от массы наночастиц.

4. Суспензия наночастиц по любому из пп. 1-3, включающая по меньшей мере один биоцид, предпочтительно выбранный из соли серебра или наночастиц серебра, наночастиц ZnO , соли меди или наночастиц меди, или смесей перечисленных веществ.

5. Наночастицы $\text{TiO}_2\text{-N}$, получаемые нанесением суспензии наночастиц по любому из пп. 1-4 на основу и удалением растворителя.

6. Способ получения суспензии наночастиц легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$) по любому из пп. 1-4, где способ включает следующие этапы:

а) получение суспензии наночастиц TiO_2 в воде;

б) добавление к суспензии азотсодержащего легирующего агента и перемешивание до гомогенного состояния, где азотсодержащий легирующий агент выбран из цитрата аммония и триэтанолamina;

в) сушку суспензии, к которой добавлен азотсодержащий легирующий агент, до получения порошка, в котором остаточное содержание воды составляет от 0 до 15% мас.;

д) кальцинацию высушенного порошка при температуре, составляющей от 400 до 600°C, в результате чего получают кальцинированный порошок;

е) измельчение кальцинированного порошка в органическом и/или водном растворителе, в результате чего получают суспензию $\text{TiO}_2\text{-N}$ наночастиц в растворителе;

ф) разбавление суспензии, полученной в этапе е), дополнительным количеством растворителя.

5 7. Способ по п. 6, в котором суспензия наночастиц TiO_2 в воде, получаемая в этапе а), представляет собой суспензию наночастиц TiO_2 в кристаллической форме анатаза.

8. Способ по п. 6 или 7, в котором:

10 температура этапа с) сушки составляет от 100 до 150°C, предпочтительно от 110 до 140°C, и сушку проводят в течение времени, составляющего от 10 до 24 ч, предпочтительно от 15 до 20 ч.

15 9. Способ по любому из пп. 6-8, в котором кальцинацию, проводимую в этапе d), предпочтительно выполняют при температуре, составляющей от 450 до 500°C, и в течение времени, составляющего от 1 до 2 ч, предпочтительно при повышении температуры в течение 1 или 2 ч, и при этом градиент нагревания может составлять от 7 до 14°C в минуту.

10. Способ по любому из пп. 6-9, в котором в этапе е) измельчение выполняют при скорости, составляющей от 1000 до 2000 об/мин, в течение времени, составляющего от 30 до 120 мин, предпочтительно от 80 до 100 мин.

20 11. Способ по любому из пп. 6-10, в котором растворитель, применяемый в этапах е) и ф), выбран из этилового спирта, ацетона, воды или их смесей.

25 12. Способ по любому из пп. 6-11, в котором при выполнении этапа f) в суспензию добавляют по меньшей мере один биоцид, предпочтительно выбранный из соли серебра или наночастиц серебра, наночастиц ZnO , соли меди или наночастиц меди, или смесей перечисленных веществ.

13. Способ получения кальцинированного порошка, легированного азотом TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-N}$), где способ включает этапы а)-d) по п. 6.

30 14. Кальцинированный порошок $\text{TiO}_2\text{-N}$, получаемый способом по п. 13, в котором $\text{TiO}_2\text{-N}$ включает по меньшей мере кристаллическую фазу брукита в количестве, составляющем от 10 до 74% мас. в пересчете на массу порошка, кристаллическую фазу рутила в количестве, составляющем от 25 до 89% мас. в пересчете на массу порошка, и кристаллическую фазу анатаза в количестве, составляющем от 1 до 10% мас. в пересчете на массу порошка, и в котором содержание легирующего азота в порошке $\text{TiO}_2\text{-N}$ составляет от 1 до 5% мас.

40 15. Применение суспензии наночастиц по любому из пп. 1-4, или наночастиц по п. 5, или кальцинированного порошка по п. 14 в качестве фотокатализатора, активируемого УФ и/или видимым светом, для удаления органических загрязняющих веществ из воздуха или воды, предпочтительно от NO_x , ЛОС (летучих органических соединений) и ЛОР (летучих органических растворителей), бактерий, плесени или пахучих веществ.

45 16. Применение суспензии наночастиц по любому из пп. 1-4 для нанесения в виде покрытия на пластмассовую, текстильную, нетканую, металлическую, стеклообразную или керамическую основу, предпочтительно выбранную из стекла, керамики, металла, текстильного материала, нетканого материала, бумаги, картона и пластмассового материала, где пластмассовый материал предпочтительно выбран из ПММА (полиметилметакрилата), ПА (полиамида), ПК (поликарбоната), ПМК (полимолочной кислоты), ПЭТ (полиэтилентерефталата), ПЭ (полиэтилена), ПВХ (поливинилхлорида) и ПС (полистирола).

17. Основа, на которую нанесено покрытие из наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ по п. 5, где указанная основа предпочтительно представляет собой фильтр для очистки воздуха или воды.

5 18. Устройство для снижения концентрации веществ, загрязняющих воздух или воду, на всю или на часть поверхности которого нанесено покрытие из наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ по п. 5, где указанное устройство включает источник УФ и/или видимого света и необязательно основу, на которую нанесено покрытие из наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ по п. 5.

10 19. Система освещения, на всю или на часть поверхности которой нанесено покрытие из наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ по п. 5, где указанная система включает источник УФ и/или видимого света и необязательно основу, на которую нанесено покрытие из наночастиц $\text{TiO}_2\text{-N}$ по п. 5.

15 20. Система освещения по п. 19, в которой указанная система освещения выбрана из светодиодной панели, прожектора, электрической лампочки или декоративного объекта, такого как потолочный светильник, лампа или люстра, и включает опору для одного или более осветительных элементов, которые могут быть размещены в виде цепочки или могут быть размещены иным образом, где указанные осветительные элементы имеют внутренние и/или внешние светорассеивающие поверхности, и предпочтительно систему вентиляции и/или распределения воздуха.

20

25

30

35

40

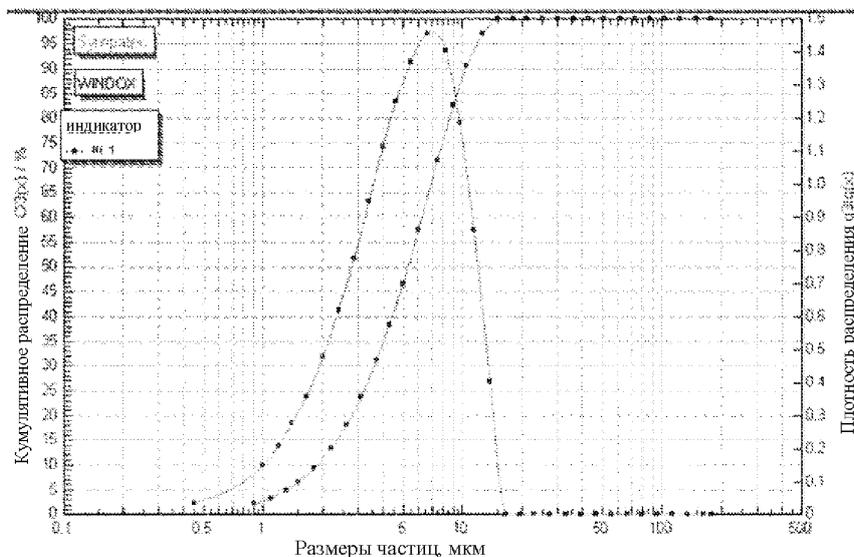
45

ФИГ. 1

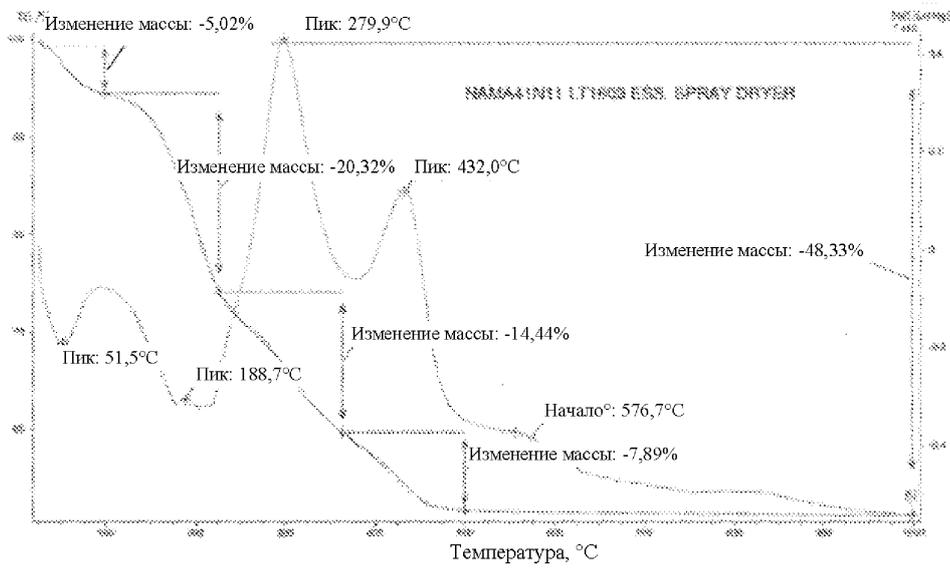
Сыпучая HELIOS (H0969) & BODOS: SiC F1200
 04/08/16 / 14.52.58,9900 LD (V 3.3 Rel.1)

x0/мкм	Q3/%	x0/мкм	Q3/%	x0/мкм	Q3/%	x0/мкм	Q3/%
0,90	1,88	3,70	30,97	15,00	100,00	61,00	100,00
1,10	3,16	4,30	38,23	18,00	100,00	73,00	100,00
1,30	4,66	5,00	46,41	21,00	100,00	87,00	100,00
1,50	6,35	6,00	57,24	25,00	100,00	103,00	100,00
1,80	9,17	7,50	71,33	30,00	100,00	123,00	100,00
2,20	13,32	9,00	82,42	36,00	100,00	147,00	100,00
2,60	17,80	10,50	90,33	43,00	100,00	175,00	100,00
3,10	23,70	12,50	96,83	51,00	100,00		

x10 = 1,88 мкм x50 = 5,33 мкм x90 = 10,44 мкм
 x16 = 2,44 мкм x84 = 9,30 мкм x99 = 14,21 мкм
 Sv = 1,61 м²/см3 Sm = 1,61E+04 см²/г copt = 6,88 %



ФИГ. 2



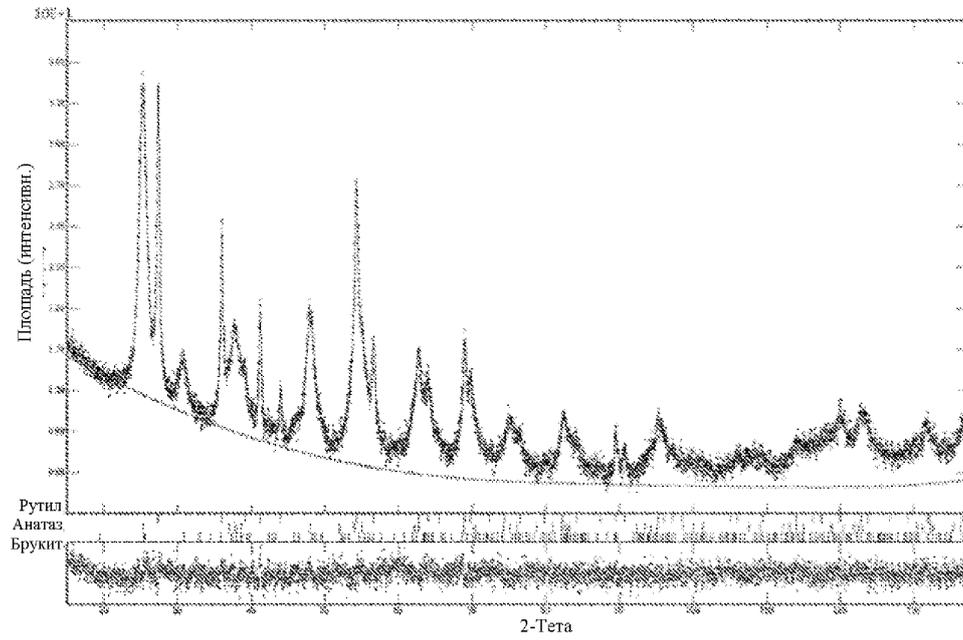
3/13

Фиг. 3

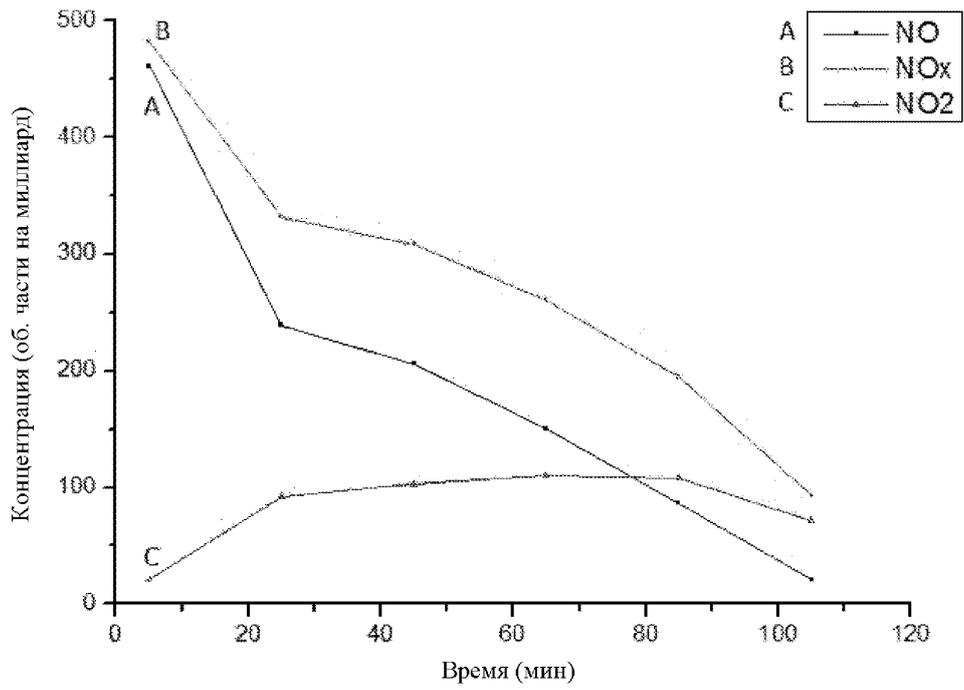


4/13

ФИГ. 4

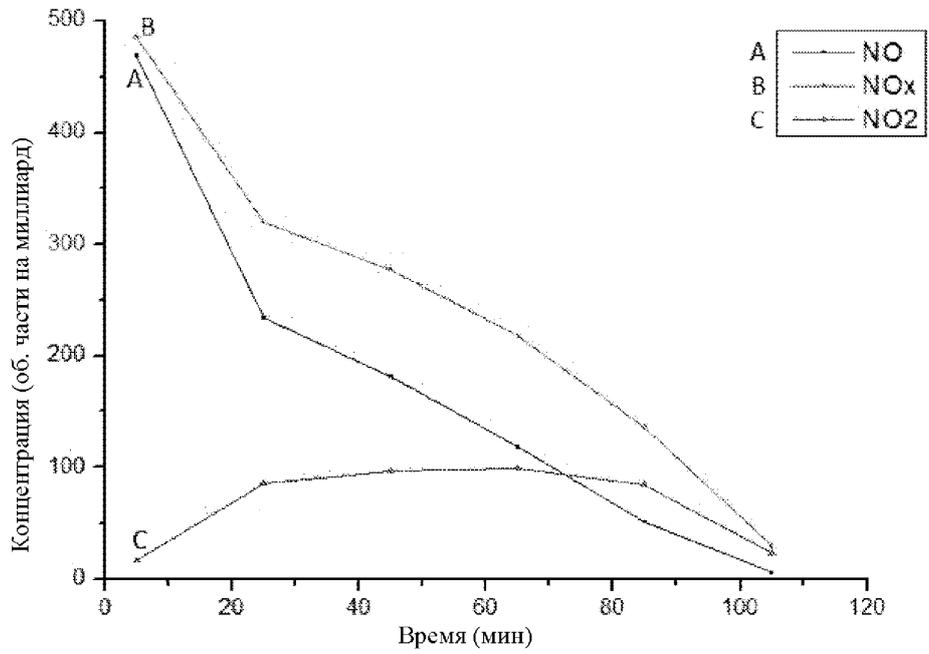


ФИГ. 5



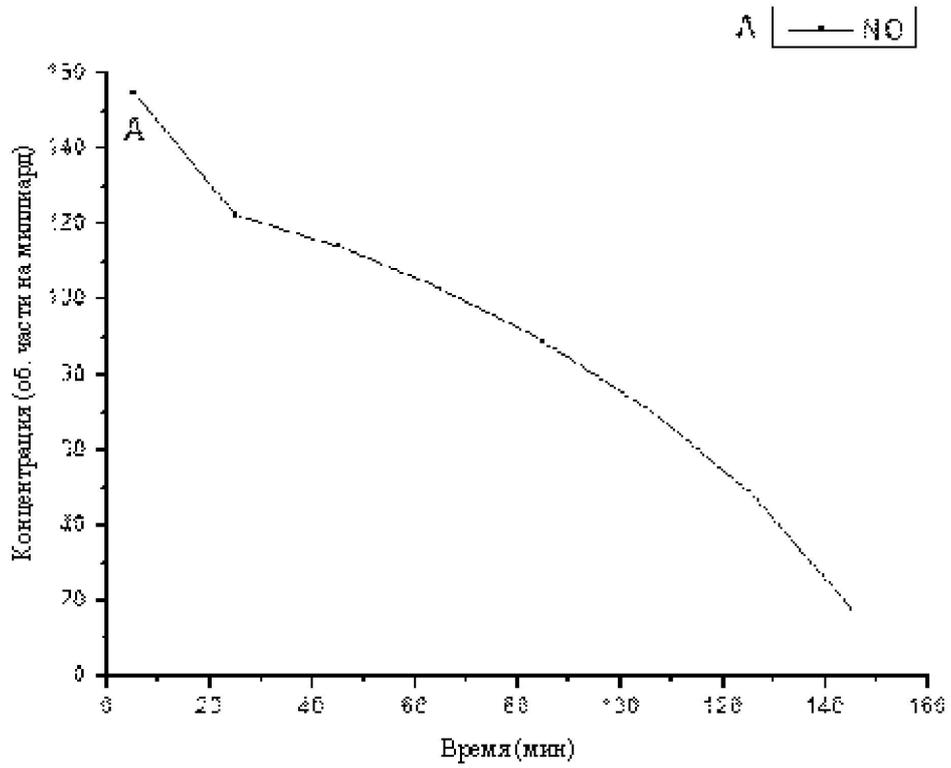
6/13

ФИГ. 6

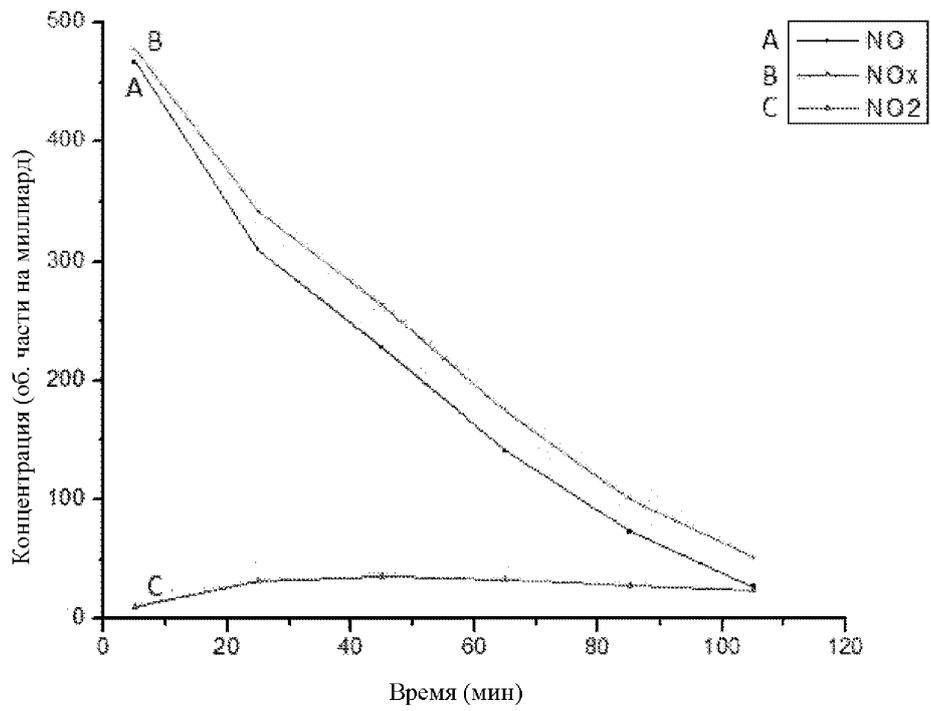


7/13

ФИГ. 7

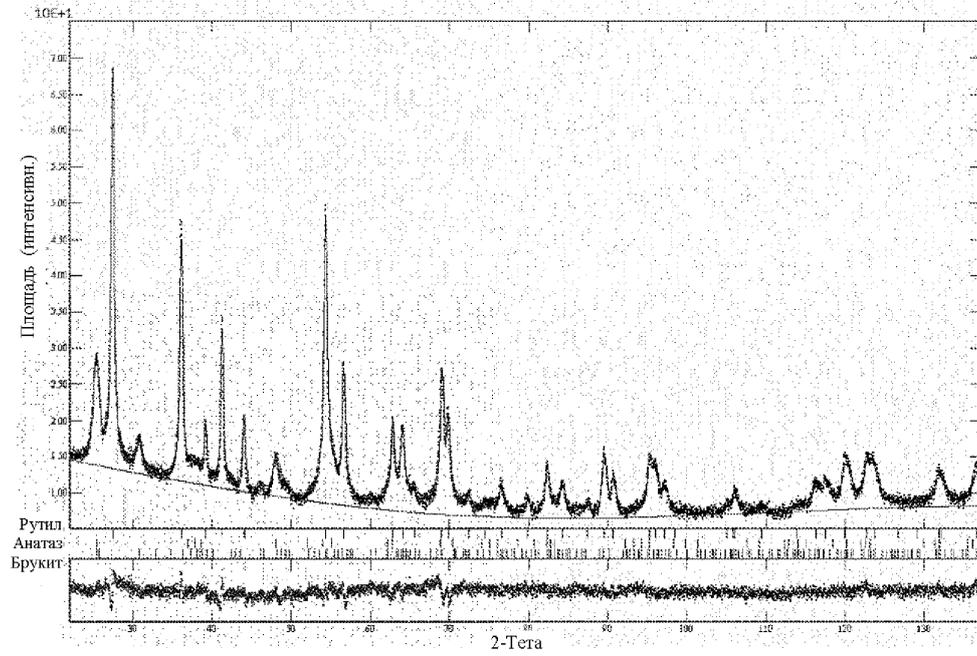


ФИГ. 8



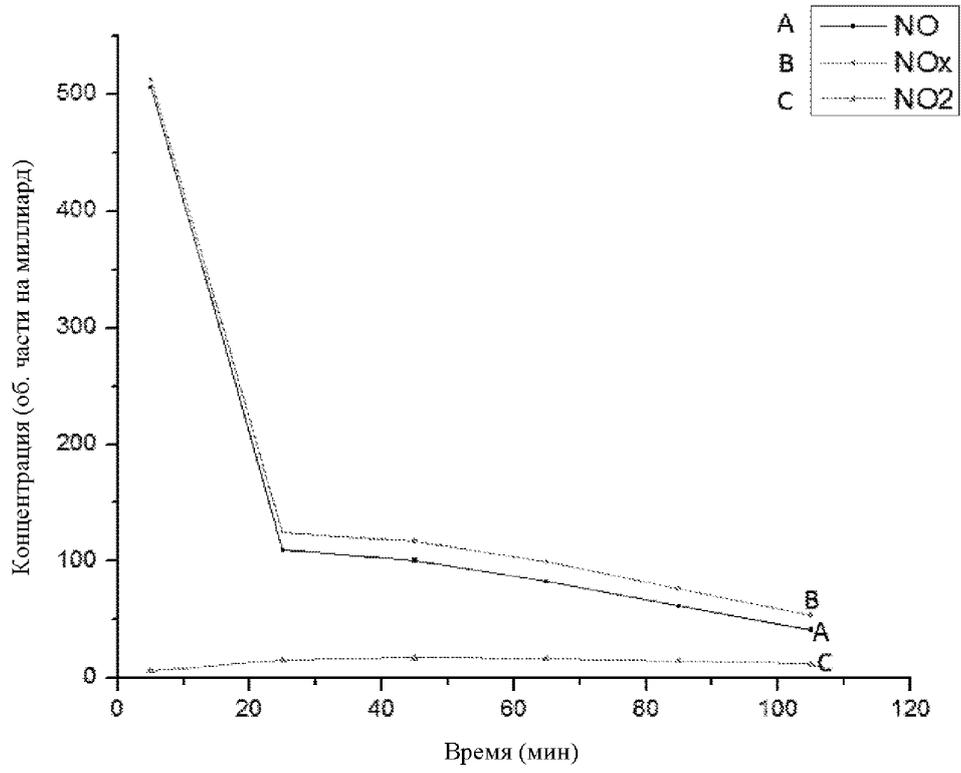
9/13

ФИГ. 9

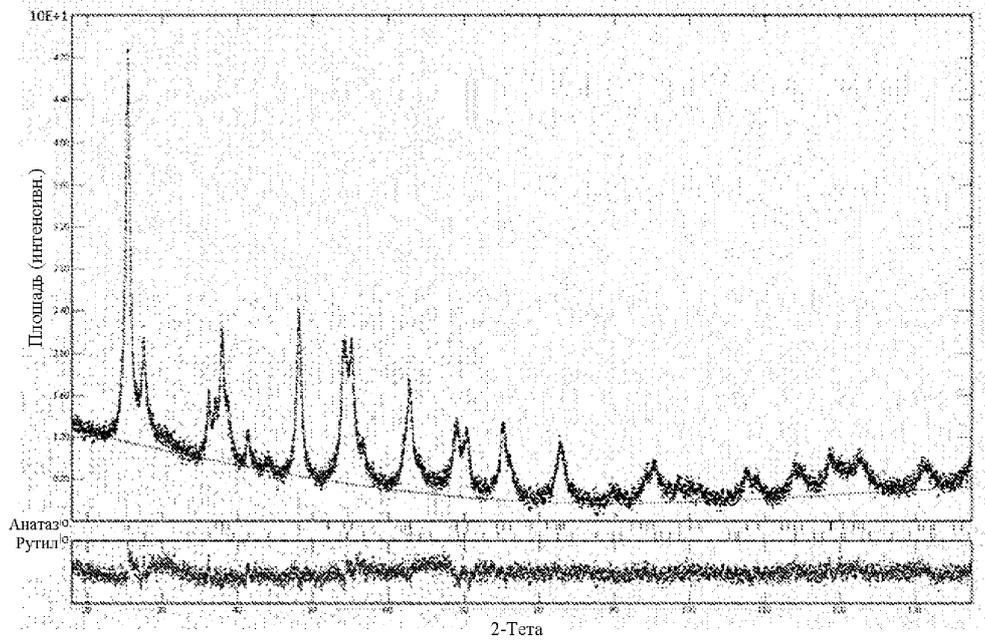


10/13

ФИГ. 10

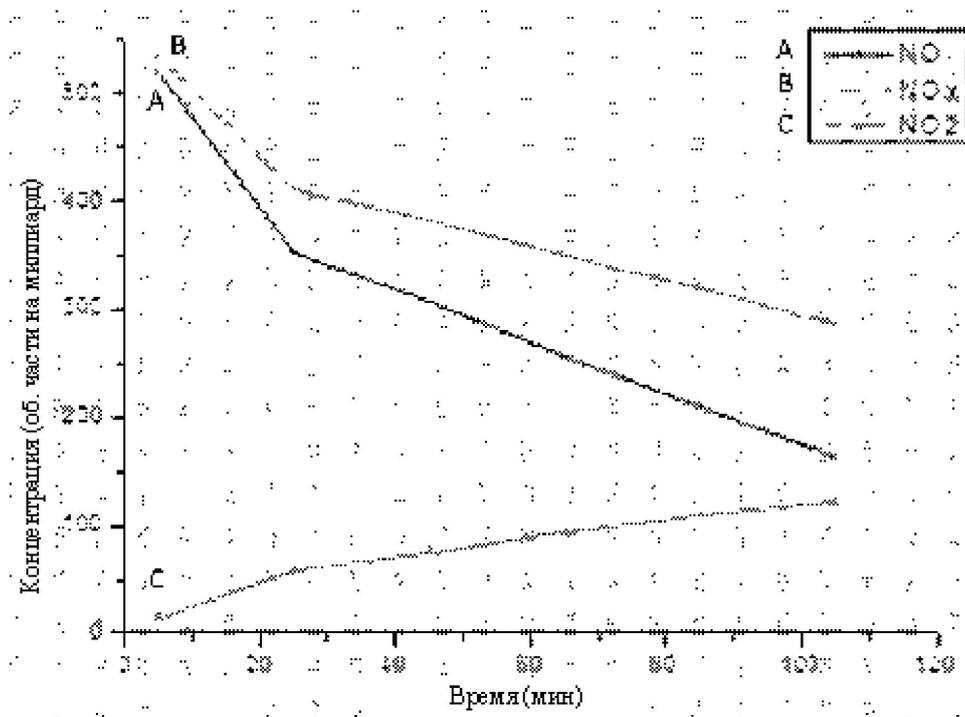


ФИГ. 11



12/13

Фиг. 12



ФИГ. 13

