



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103698** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C01B 33/12 (2006.01)
C01G 31/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 06345	(72) Винахідник(и): Карніна Альона Юріївна (UA), Гиренко Альона Олександрівна (UA), Савченко Марія Олегівна (UA), Мисов Олег Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.06.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.12.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.12.2015, Бюл.№ 24	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ VO₂-SiO₂**(57) Реферат:**

Спосіб отримання композиційного матеріалу складу VO₂-SiO₂, що проявляє зворотний фазовий перехід метал-напівпровідник за температури 55÷60 °С, в якому вміст VO₂ становить 12÷15 %, що включає приготування суміші з SiO₂ та ванадійвмісної сполуки, її термообробку у інертній атмосфері. До вискодисперсного SiO₂, попередньо прожареного при температурі 950 °С у потоці аргону протягом 30 хвилин, додають розчин H₂[(VO)₂(C₂O₄)₃] з концентрацією 0,5 моль/л, перемішують протягом 40÷50 хвилин, додають розчин NH₄OH з концентрацією 13,4 моль/л, дотримуючись мольного співвідношення SiO₂:H₂[(VO)₂(C₂O₄)₃]:NH₄OH=30:1:244, центрифугують, промивають 0,25 %-им розчином NH₄OH. Після чого проводять двоетапну термообробку у атмосфері аргону: при температурі 110-130 °С протягом 1 години та при температурі 950-1000 °С протягом 1÷1,5 години.

UA 103698 U

Корисна модель належить до способів отримання композиційного матеріалу складу $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, в якому розмір фази VO_2 становить до 100 нм, шляхом високотемпературної обробки суміші з високодисперсного SiO_2 та ванадійвмісної речовини - амонію тетраванадату (IV). Такий композиційний матеріал проявляє фазовий перехід метал-напівпровідник (ФПМН) за температури 55-60 °C, може бути використаний як основа для створення електротехнічних напівпровідникових керамічних матеріалів.

Відомий спосіб одержання змішаного оксиду $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, за яким 0,46 г амонію метаванадату (NH_4VO_3) розчиняють у суміші, що складається з тетраетоксисилану ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) (ТЕОС) - 40 % об., етанолу ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) - 32 % об., пропанолу ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) - 28 % об. Суміш перемішують протягом 24 годин, додають 4,5 мл соляної кислоти (HCl), після чого перемішують ще протягом 24 годин. Після перемішування розчину проводять його багатоетапну термообробку: сушіння - за температури 50 °C протягом 12 годин, при 120 °C протягом 12 годин; прожарювання - при 400 °C протягом 4 годин у атмосфері повітря, ще стільки ж у потоці водню і при 800 °C протягом 4 годин у потоці аргону [SEI-Korso et al. Synthesis of vanadium oxides 5 wt. % $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ by sol-gel process and application in cyclohexene epoxidation. Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 7, December 2012, pp. 1187-1194]. До недоліків відомого способу варто віднести суттєву тривалість та багатостадійність процесу синтезу.

Відомий спосіб одержання композиту $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, за яким спочатку готують суспензію SiO_2 шляхом перемішування ТЕОС та розчину гідроксиду амонію у співвідношенні $d=[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{ТЕОС}]=0,45$. Далі задля видалення із суспензії води та заміни її на 1-бутанол проводять дистиляцію при температурі 110 °C, готують розчин ванадію ізопропоксиду (прекурсору) з концентрацією 0,5 моль/л у змішаному розчиннику, що складається з 2-пропанолу та 2-метоксіетанолу у співвідношенні 1:1, нагрівають при температурі 90 °C протягом 2 годин. До отриманого розчину додають оцтову кислоту як хелатуючий реагент у мольному співвідношенні $[\text{V}]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ рівному 0,3. Суспензію SiO_2 та розчин прекурсору змішують у мольному співвідношенні $[\text{V}]/[\text{Si}]$ рівному 1:1. Потім проводять гідроліз у розчині з мольним співвідношенням $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{V}]$ рівним 2:1. Отриману суміш фільтрують, сушать при 200 °C на повітрі, а потім прожарюють при 600 °C протягом 1 години у атмосфері азоту [Hisao Suzuki. Fabrication of thermochromic composite using monodispersed VO_2 coated SiO_2 nanoparticles prepared by modified chemical solution deposition. Composites Science and Technology 67 (2007) 3487-3490]. До недоліків відомого способу варто віднести його високу вартість, спричинену використанням високовартісних реагентів та спиртів як розчинників.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягнутим результатом є спосіб отримання керамічних матеріалів на основі SiO_2 та речовин, які вміщують перехідні метали. Як речовину-носіє перехідного металу вибрано оксид загальної формули M_xO_y , де М належить до ряду Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W та Ce, а $x=1\div3$. Спосіб включає перемішування вибраних речовин з додаванням ацетону як гомогенізатора, формування отриманої суміші у диски та термообробку за температури 1500 °C протягом 2 годин [Пат. 8012904 США, МПК B01J 23/42, B01J 23/44, B01J 23/46, B32B 3/12, C04B 38/00. Стійкі до кислот матеріали, фільтри з них та їх виготовлення / Юнг Нум Кім; заявник та патентовласник KH Chemicals Co., Ltd., Gangnung-shi, Gangwon (KR). - № 11/817932; заявл. 07.03.2006; опубл. 29.10.2011. - 7 с.] (прототип).

До недоліків прототипу варто віднести негомогенність структури отриманих матеріалів та необхідність проведення тривалої термообробки за високих температур.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб отримання композиційного матеріалу складу $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, що має зворотний ФПМН при температурі, нижчій ніж 68 °C.

Поставлена задача вирішується шляхом введення високодисперсного порошку SiO_2 , отриманого за технологією сірчаноокислотного осадження, у технологію синтезу VO_2 , що реалізується золь-гель методом, згідно з корисною моделлю, високодисперсний порошок SiO_2 , попередньо прожарюють при температурі 950 °C у потоці аргону, після чого при постійному перемішуванні просочують розчином оксалату ванадилу $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ з концентрацією 0,5 моль/л протягом не менше 40 хвилин. До отриманої суміші при перемішуванні додають розчин NH_4OH з концентрацією 13,4 моль/л, що призводить до утворення коричневого кольору золю амонію тетраванадату (IV). При цьому дотримуються мольного співвідношення $\text{SiO}_2:\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]:\text{NH}_4\text{OH}=30:1:244$. Суміш центрифугують, промивають 0,25 %-им водним розчином NH_4OH . Далі проводять двоетапну термообробку у потоці аргону: за температури 110-130 °C протягом не менше 1 години та за температури 950-1000 °C протягом 1÷1,5 години.

Суть способу відповідно до корисної моделі полягає у тому, що розчином оксалату ванадилу просочують коагуляти високодисперсного SiO_2 , а після додавання розчину амонію гідроксиду отримана маса являє собою суміш коагулятів часток SiO_2 та золю амонію тетраванадату (IV). Після заключного етапу - термообробки продукт являє собою композиційний матеріал складу

$\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, який містить нанорозмірні фази VO_2 . Останнє призводить до зниження температури ФПМН композиту, яку реєстрували ДТА, що пояснюється наявністю у VO_2 розмірного ефекту.

Нижче наведено декілька прикладів реалізації способу синтезу композиційного матеріалу згідно з корисною моделлю.

5 Приклад 1.

До 2 г порошку SiO_2 , отриманого за технологією сірчаноокислотного осадження за способом [Пат. 82670 Україна, МПК C01B 33/12, C01B 33/18. Спосіб одержання модифікованого діоксиду кремнію / Б.І. Мельников, М.О. Савченко, В.М. Утешев; заявник та патентовласник Укр. держ. хім.-техн. універ. - № 20041210260; заявл. 13.12.2004; опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9. - 3 с.] без
10 додавання формальдегідно-карбамідної суміші, прожареного при температурі 950°C протягом 30 хвилин у потоці аргону, додають 20 мл розчину $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ з концентрацією 0,5 моль/л, отриманого за способом [Пат. № 100940 Україна, МПК C01G 31/00, C01B 13/18. Спосіб
отримання нанодисперсного діоксиду ванадію / Черненко І.М., Івон О.І., Колбунов В.Р., Олійник
О.Ю. - заявник та патентовласник Укр. держ. хім.-техн. універ. - № а201111195; заявл.
15 20.09.2011; опубл. 11.02.2013, Бюл. № 3. - 5 с.] та при постійному перемішуванні просочують протягом 50 хвилин. Після цього додають 18 мл розчину NH_4OH з концентрацією 13,4 моль/л, продовжуючи перемішування. Отриману суміш центрифугують при швидкості обертання 4000 хв^{-1} протягом 5 хвилин. Центрифугат зливають, а утворений осад промивають 4 рази 0,25 %-
20 вим розчином NH_4OH : 60 мл розчину додають до осаду, ретельно перемішують, центрифугують протягом 5 хвилин при швидкості 4000 хв^{-1} , центрифугат зливають. Після промивання отриману суміш просушують протягом 1 години при температурі 130°C у потоці аргону, після чого прожарюють за температури 1000°C протягом 1 години у потоці аргону з тією ж витратою. Отриманий у такий спосіб композиційний матеріал проявляє зворотний ФПМН при температурі 55°C .

25 Приклад 2.

До 2 г попередньо підготованого порошку SiO_2 , отриманого як у прикладі 1, додають 22 мл розчину $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ з концентрацією 0,5 моль/л та при постійному перемішуванні просочують протягом 40 хвилин, додають розчину NH_4OH з концентрацією 13,4 моль/л, продовжуючи перемішування. Отриману суміш центрифугують та промивають 4 рази 0,25 %-им
30 розчином NH_4OH : 60 мл розчину додають до осаду, ретельно перемішують, центрифугують протягом 5 хвилин при швидкості 4000 хв^{-1} . Після промивання отриману суміш просушують протягом 1,5 години при температурі 125°C у потоці аргону, після чого прожарюють за температури 950°C протягом 1,5 години у потоці аргону за тієї ж витрати. Отриманий у такий спосіб композиційний матеріал проявляє зворотний ФПМН за температури 60°C .

35 Відповідно до описаних прикладів отримують порошок синювато-сірого кольору, що складається з фази VO_2 розміром менше 100 нм та фази SiO_2 розміром до 500 нм, де масова частка VO_2 складає 12-15 %.

Корисна модель забезпечує ефективний процес отримання композиційного матеріалу, що містить діоксид ванадію. Крім цього, спосіб дає змогу стримувати кінцевий продукт з різним
40 вмістом VO_2 , та, відповідно, варіювати його фізичні властивості.

Отриманий згідно з корисною моделлю, що заявляється, композиційний матеріал дозволяє створювати напівпровідникову електротехнічну кераміку різноманітного складу та з широким спектром властивостей. Крім того, використання SiO_2 , отриманого за технологією сірчаноокислотного осадження, де як сировина використовується силікат натрію, та розчину оксалату ванаділу, що нівелює необхідність використання спиртів, значно знижує собівартість
45 кінцевого продукту.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

50 Спосіб отримання композиційного матеріалу складу $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, що проявляє зворотний фазовий перехід метал-напівпровідник за температури $55\div 60^\circ\text{C}$, в якому вміст VO_2 становить $12\div 15\%$, що включає приготування суміші з SiO_2 та ванадійвмісної сполуки, її термообробку у інертній атмосфері, який **відрізняється** тим, що до вискодисперсного SiO_2 , попередньо прожареного при температурі 950°C у потоці аргону протягом 30 хвилин, додають розчин $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ з
55 концентрацією 0,5 моль/л, перемішують протягом 40-50 хвилин, додають розчин NH_4OH з концентрацією 13,4 моль/л, дотримуючись мольного співвідношення $\text{SiO}_2\text{:H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{:NH}_4\text{OH}=30\text{:}1\text{:}244$, центрифугують, промивають 0,25 %-им розчином NH_4OH , після чого проводять двоетапну термообробку у атмосфері аргону: при температурі $110\text{-}130^\circ\text{C}$ протягом 1 години та при температурі $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ протягом $1\div 1,5$ години.

60

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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