



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110060** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)
C01G 49/02 (2006.01)
C01G 49/00
B82B 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 00072	(72) Винахідник(и): Коцюбинський Володимир Олегович (UA), Мокляк Володимир Володимирович (UA), Груб'як Андрій Богданович (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.01.2014	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА", вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.11.2015	(74) Представник: Никируй Любомир Іванович, завідувач відділом з питань інтелектуальної власності ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника"
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.07.2015, Бюл.№ 13	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2013034267 A1, 14.03.2013 K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma Direct. Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties //Chem. Mater. - 2004. - V. 16. - P. 4896-4904
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2015, Бюл.№ 21	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МЕЗОПОРИСТОГО МАГЕМІТУ**(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі одержання нанорозмірних матеріалів, а саме до галузі синтезу магнітних наноматеріалів. Заявлено спосіб отримання мезопористого магеміту, в якому одержують золь цитрату заліза (III) шляхом змішування водних розчинів нітрату заліза (III) та лимонної кислоти з наступним його висушуванням до утворення ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза (III) та відпалом останнього, при цьому водні розчини нітрату заліза (III) та лимонної кислоти змішують шляхом краплинного введення розчину нітрату заліза (III) в розчин лимонної кислоти при безперервному перемішуванні з контролем рН реакційного середовища, утворений золь цитрату заліза (III) протягом 7-10 діб висушують в термостаті при температурі 60-70 °С, ксерогель кристалогідрату цитрату заліза (III) постадійно витримують при температурах 80-100 °С протягом 1-2 год. і відпалюють в температурному діапазоні 125-250 °С впродовж 1-2 год.

UA 110060 C2

Винахід належить до галузі нанотехнологій, а саме до синтезу магнітних наноматеріалів з наперед заданими та прогнозованими властивостями.

Мезопористий магеміт може знайти практичне застосування в різних галузях медицини та промисловості як:

- 5 каталізатора хімічних реакцій;
- фотоактивної речовини;
- електродного матеріалу в літійових джерелах струму;
- компонентів систем контролюваного перенесення ліків;
- контрастного матеріалу для магнітно-резонансної томографії.

10 Аналоги винаходу, що заявляється, базуються на методі Печіні [1], який передбачає змішування водних розчинів солей металів і карбонових кислот у присутності багатоатомних спиртів. Характерною особливістю методу є перебіг реакції етерифікації.

15 Утворений після випарювання надлишку води полімерний ксерогель, пори якого заповнені складними ефірами, при подальшому нагріванні самозаймається при температурах 150-200 °С. Реакція термічного розкладу гелю відбувається в режимі автономного високотемпературного синтезу при температурах фронту горіння 800-1200 °С. Продуктом реакції є стабільні оксидні фази металів. Особливістю методу Печіні є забезпечення однорідності катіонного складу розчину та, як результат, високого ступеня гомогенності отриманих оксидних фаз.

20 Цим методом типово отримуються мікрокристалічні складні оксиди з широкою областю гомогенності, зокрема зі структурою шпінелі та гранату.

Метод застосовується також для синтезу оксидів заліза гематиту, магнетиту або їх композитів з іншими оксидами.

25 Зокрема, відомим є спосіб отримання методом Печіні гематиту з широким розподілом частинок за розміром [2]. Вихідними прекурсорами в даному випадку є солі Fe (III), лимонна кислота та поліетиленгліколь-6000, який виступав як хелатуючий реагент.

Відомий також спосіб отримання цим методом нанокристалічного магнетиту, середній розмір частинок якого залежить від температури відпалу гелю і знаходиться в діапазоні 20-50 нм [3].

30 Основними недоліками описаних способів є застосування токсичних багатоатомних спиртів та відсутність можливості керування фазовим складом, морфологією і розміром частинок кінцевого продукту внаслідок перебігу реакції термічного розкладу органічних компонент в режимі автономного високотемпературного синтезу.

35 Прототипом винаходу є отримання нанодисперсного гематиту модифікованим золь-гель методом Печіні [4]. На першому етапі синтезу змішують водні розчини нітрату заліза (III) та лимонної кислоти і при безперервному перемішуванні нагрівають утворений золь до температури кипіння з швидкістю 5 °С/хв. Золь витримують при температурі кипіння для часткового випаровування води та початку гелеутворення. Кінцевий етап синтезу передбачає різке підвищення температури в реакційній камері зі швидкістю 12 °С/хв і закінчується самозайманням гелю. Градієнт температури, який виникає внаслідок поширення фронту реакції 40 термічного розкладу гелю, складає 10-10⁴ °С/с, тривалість процесу становить 10-100 с. В результаті отримують нанодисперсний порошок гематиту з питомою площею поверхні до 35-45 м²/г і розміром часток 25-50 нм.

45 Недоліком методу є відсутність контролю температури на стадії термічного розкладу, внаслідок чого під час некерованого автогоріння відбувається спікання частинок. В результаті отримується стабільна фаза гематиту з широким розкидом частинок за розмірами.

Відомості про отримання цим методом метастабільних оксидних фаз заліза, зокрема магеміту, відсутні.

50 Задачею винаходу є отримання мезопористого магеміту з прогнозованою морфологією шляхом стадійного термічного розкладу ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза (III). Контроль рН реакційного середовища та температурних режимів відпалу дозволяє цілеспрямовано впливати на процес формування фази магеміту.

55 Суть винаходу полягає в одержанні золь цитрату заліза (III) змішуванням водних розчинів нітрату заліза (III) та лимонної кислоти з наступним його висушуванням до утворення ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза (III) та відпалом останнього, причому водні розчини нітрату заліза (III) та лимонної кислоти змішують шляхом краплинного введення розчину нітрату заліза (III) в розчин лимонної кислоти при безперервному перемішуванні з контролем рН реакційного середовища, утворений золь цитрату заліза (III) протягом 7-10 діб висушують в термостаті при 60-70 °С, ксерогель кристалогідрату цитрату заліза (III) стадійно витримують при 60 температурах 80-100 °С протягом 1-2 год. і відпалюють в температурному діапазоні 125-250 °С 60 впродовж 1-2 год.

Винахід реалізується наступним чином.

Приклад 1

Для приготування 0,3 М водних розчинів нітрату заліза (III) та лимонної кислоти змішувались 60,6 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 31,5 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з 0,5 л деіонізованої води. Розчин нітрату заліза (III) по краплях при безперервному перемішуванні додавався до розчину лимонної кислоти впродовж 2 год. при температурі 65 °С. Значення рН утвореного золю становило 0,1. Золь випаровувався у термостаті протягом 8 діб при 65 °С. Отриманий ксерогель кристалогідрату цитрату заліза (III) висушувався при 100 °С впродовж 1 год. і відпалювався протягом 1,5 год. при температурі 200 °С. В результаті отримувалася нанодисперсний магеміт, що підтверджується даними рентгено-фазового аналізу (Фіг. 1а) та месбауерівської спектроскопії (Фіг. 2а). Розміри областей когерентного розсіювання становлять 7-10 нм. Частинки матеріалу перебувають у суперпарамагнітному стані.

Матеріал характеризується мезопористою структурою, що встановлено методом адсорбційної порометрії. Величина площі питомої поверхні становить 164 м²/г. Розподіл пор за розмірами характеризується максимумами в околі діаметрів 3,6 та 5,0 нм (Фіг. 3а).

Приклад 2

Для приготування 0,5 М водних розчинів нітрату заліза (III) та лимонної кислоти змішувались 101,0 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 52,5 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з 0,5 л деіонізованої води. Розчин нітрату заліза (III) по краплях при безперервному перемішуванні додавався до розчину лимонної кислоти впродовж 3 год. при температурі 65 °С. Значення рН утвореного золю становило 0,4. Золь випаровувався у термостаті протягом 10 діб при 65 °С. Отриманий ксерогель кристалогідрату цитрату заліза (III) висушувався при 100 °С впродовж 1 год. і відпалювався протягом 1,5 год. при температурі 200 °С. В результаті отримувалася нанодисперсний магеміт, що підтверджується даними рентгено-фазового аналізу (Фіг. 1б) та месбауерівської спектроскопії (Фіг. 2б). Розміри областей когерентного розсіювання становлять 10-11 нм. Домінуюча частина матеріалу перебуває у суперпарамагнітному стані. Вклад магнітовпорядкованої складової в інтегральну інтенсивність месбауерівського спектра не перевищує 20 %.

Матеріал характеризується мезопористою структурою, що встановлено методом адсорбційної порометрії. Величина площі питомої поверхні становить 126 м²/г. Розподіл пор за розмірами характеризується максимумами в околі діаметрів 3,5 та 5,0 нм (Фіг. 3б).

Позитивним в способі отримання мезопористого магеміту є технологічна простота та енергоефективність винаходу, доступність, дешевизна і нетоксичність компонентів, відтворюваність результатів.

На Фіг. 1 зображено дифрактограми зразків мезопористого магеміту.

На Фіг. 2 зображено месбауерівські спектри мезопористого магеміту.

На Фіг. 3 зображено розподіл пор за розмірами мезопористого магеміту.

Джерела інформації:

1. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: Patent 3330697, P. 330-697 /M. Pechini, 1967.

2. Y. Wu, X. Wang. Preparation and characterization of single-phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-powders by Pechini sol-gel method //Materials Letters. - 2011. - V. 65, № 13. - P. 2062-2065.

3. K. Raja, S. Verma, S. Karmakar, S. Kar, S. Jerome Das, K. S. Bartwa. Synthesis and characterization of magnetite nanocrystals //Cryst. Res. Technol. - 2011. - V.46, № 5. - P. 497-500.

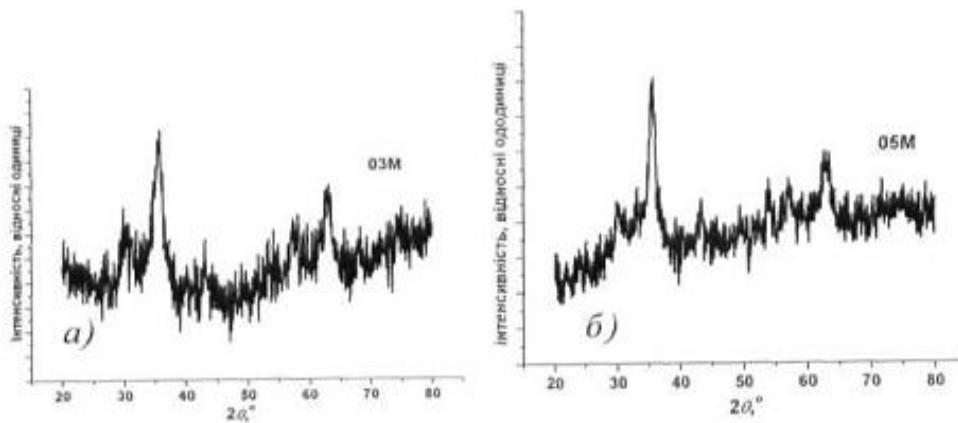
4. K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma Direct. Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties //Chem. Mater. - 2004. - V. 16. - P. 4896-4904.

5. E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples //Pure Appl. Chem. - 2003. - V. 75, № 6. - P. 801.

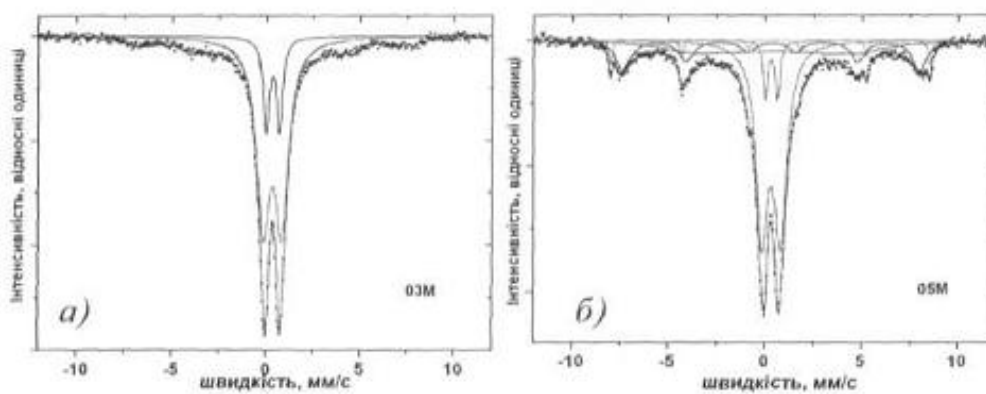
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання мезопористого магеміту, в якому одержують золь цитрату заліза (III) шляхом змішуванням водних розчинів нітрату заліза (III) та лимонної кислоти з наступним його висушуванням до утворення ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза (III) та відпалом останнього, який **відрізняється** тим, що водні розчини нітрату заліза (III) та лимонної кислоти змішують шляхом краплинного введення розчину нітрату заліза (III) в розчин лимонної кислоти при безперервному перемішуванні з контролем рН реакційного середовища, утворений золь цитрату заліза (III) протягом 7-10 діб висушують в термостаті при температурі 60-70 °С,

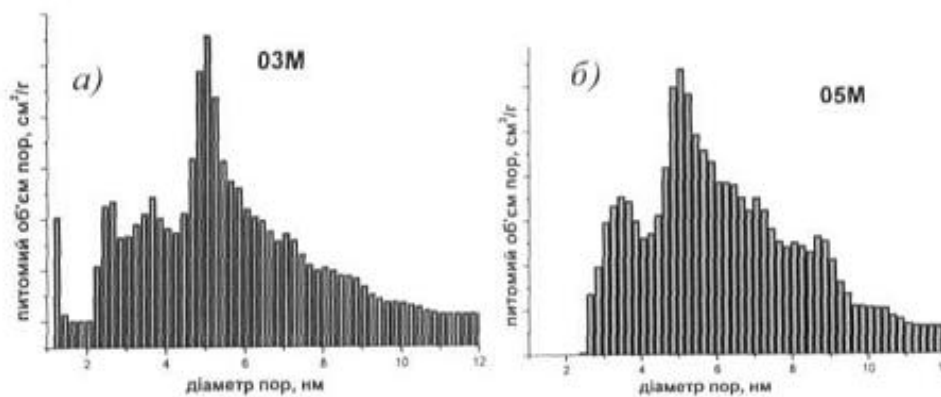
ксерогель кристалогідрату цитрату заліза (III) поетадійно витримують при температурах 80-100 °С протягом 1-2 год. і відпалюють в температурному діапазоні 125-250 °С впродовж 1-2 год.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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