



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109666** (13) **C2**

(51) МПК (2015.01)

B82Y 30/00

B82Y 40/00

B22F 9/22 (2006.01)

B22F 9/30 (2006.01)

C01G 53/00

C01B 31/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2013 03094**

(22) Дата подання заявки: **13.03.2013**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **25.09.2015**

(41) Публікація відомостей
про заявку: **25.09.2014, Бюл.№ 18**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.09.2015, Бюл.№ 18**

(72) Винахідник(и):

**Литвин Валентина Анатоліївна (UA),
Галаган Ростислав Львович (UA),
Король Ярослав Дмитрович (UA)**

(73) Власник(и):

**ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА
ХМЕЛЬНИЦЬКОГО,
бул. Т. Шевченка, 81, м. Черкаси, 18031,
Україна (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

UA 70723 U, 25.06.2012

EP 2148754 B1, 13.10.2010

US 20130008286 A1, 10.01.2013

US 7758668 B1, 20.07.2010

RU 2466098 C1, 10.11.2012

Манукян А. С. Получение и исследование
наночастиц никеля в различных углеродных
матрицах / А. С. Манукян, А. А. Мирзаханян,
Г. Р. Бадалян и др. // Изв. НАН Армении,
Сер. Физика. - 2010. - Т. 45. - №3. - С. 202-
209

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НІКЕЛЬ-КАРБОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі нанотехнології. Спосіб отримання нікель-карбонowego нанокomпозиту полягає в термічному розкладі фульвату нікелю, який одержаний при взаємодії катіонів нікелю(II) з синтетичною фульвокислотою в лужному середовищі. Винахід забезпечує одержання наночастинок нікелю з заданими розмірами у матриці аморфного карбону. Нанокomпозити можуть бути застосовані як каталізатори багатьох хімічних процесів, модифікатори будівельних матеріалів, епоксидних компаундів, клейових композицій, полівінілхлоридних та полівінілацетатних плівок, органічного скла тощо.

UA 109666 C2

Винахід належить до галузі нанотехнології, а саме до способу одержання метал-карбонів наноструктурних матеріалів, що являють собою розміщені на поверхні вуглецевого носія наночастинки металу, локалізовані на поверхні чи в об'ємі карбонів матриці, які можуть бути використані у системах магнітного запису, в біології, медицині, магнітних фарбах, як

5 каталізatori в хімічній промисловості та модифікатори будівельних матеріалів.

Відомий спосіб одержання Ni-карбонів нанокомпозита шляхом механічного розмелювання в кульовому млині металічного нікелю з графітом з наступною високотемпературною обробкою одержаної суміші (973 і 1073 K) [1]. Даний метод дозволяє отримувати наночастинки нікелю в матриці карбону з графіто- та алмазоподібною структурою.

10 Недоліком даного способу є забруднення кінцевого нікель-карбонів композита карбідом нікелю NiC_3 в процесі розмелювання, що обмежує області застосування такого продукту. Крім того, одержані даним способом наночастинки мають широкий розподіл за розмірами (20-100 нм).

Відомий спосіб одержання Ni/C нанокомпозита методом дугового розряду в атмосфері гелію під тиском 500 Торр [2]. Даний метод передбачає проведення процесу в камері, виготовленій з нержавіючої сталі, з використанням двох графітових електродів. До початку процесу дугового розряду в аноді висвердлювали отвір діаметром 4 мм, в який вміщували суміш порошкоподібного нікелю та графіту. На електроди накладали напругу в межах 70-80 В для забезпечення дугового розряду. Після вимикання дуги нанокомпозит нікелю в карбонів матриці збирали зі стінок камери. Недоліком цього способу є неоднорідність одержаного нанокомпозита: зразки, зібрані в різних місцях камери дугового розряду, можуть містити різні структури (багатостінні карбонів трубки, аморфний карбон, багатогранні частинки графіту і т.п.). Крім того, даний метод не дозволяє отримувати наночастинки з вузьким розподілом за розмірами.

Відомий спосіб одержання карбон-інкапсульованих наночастинок нікелю методом каталітичної карбонізації [3]. В цьому методі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і твердий NaOH розчиняли в етиленгліколі з наступним нагріванням при 170 °C протягом 3 годин, що приводить до одержання колоїдного розчину, що містить наночастинки нікелю. Одержаний колоїдний розчин змішували з розчином крохмалю при кімнатній температурі при дії ультразвуку, що приводить до утворення сполук нікелю з крохмалем. Одержану суміш спочатку висушували на повітрі протягом 24 годин, а потім - при 80 °C. Одержаний сухий порошок обробляли воднем при поступовому підвищенні температури до 300 °C з витриманням протягом 1 години при цій температурі, після чого продовжували нагрівання до 900 °C з витриманням при цій температурі протягом 4 годин. Після цього одержаний композит охолоджували до кімнатної температури. Головним недоліком цього способу одержання нікель-карбонів композитів є значна тривалість та складність технологічного процесу.

Відомий спосіб одержання нанокомпозитів Ni/C з унікальною структурою ядро/оболонка методом левітаційної газової конденсації (LGC) [4]. В цьому методі синтезу інкапсульованих в карбонів матрицю наночастинок нікелю як джерело карбону використовують метан (CH_4). Процес проводиться при температурі 2000 °C. При такій температурі відбувається випаровування металу і конденсація його завдяки холодному інертному газу. Введений в реакційну камеру молекулярний CH_4 перетворюється на атомарний C і H. Дуже активні при високій температурі атоми C реагують з атомами Ni, а атоми H з'єднуються з утворенням газоподібного водню, який відводиться з камери за допомогою вакуумної процедури. Недоліком даного методу є використання складної та дорогої апаратури, що призводить до підвищення собівартості продукту.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого винаходу, вибраного нами за прототип, є спосіб одержання однорідних наночастинок нікелю, покритих карбонів оболонкою, термічним розкладом в інертній атмосфері металоорганічного прекурсора (малеату нікелю) [5]. Недоліком цього способу є утворення різноманітних нанокристалічних карбонів утворень, наприклад фрагментів гексагональної сітки графітових площин. Для одержання істинно аморфної карбонів матриці застосування відомих прекурсорів є проблематичним, оскільки у кожному з них з самого початку вже присутні впорядковані структури з атомів Карбону.

55 Задачею винаходу, що заявляється, є одержання композитного матеріалу на основі нікелевих наночастинок утримуваних у матриці аморфного карбону. Це досягається завдяки тому, що у способі одержання нікель-карбонів нанокомпозиту шляхом термічного розкладу солей органічних кислот, згідно з винаходом, термічному розкладу піддають нікель(II) фульват, одержаний при взаємодії катіонів нікелю(II) з синтетичною фульвокислотою в лужному

середовищі. Термічний розклад проводять в інтервалі температур 300-1000 °C протягом 10 хвилин у відновлюючій атмосфері (H₂).

Запропонований спосіб реалізується в дві стадії. Першою стадією є одержання нікелю(II) фульвату шляхом взаємодії у лужному середовищі солі нікелю(II) з синтетичними фульвокислотами, одержаними в реакції окислювальної полімеризації гідрокінону за методикою, описаною в джерелі [6]. Наявність у структурі синтетичних фульвокислот карбоксигруп, хіноїдних фрагментів і фенольних гідроксигруп обумовлює їх здатність до солета комплексоутворення з полівалентними катіонами перехідних і неперехідних металів. При додаванні до лужного розчину фульвокислоти (pH=11) солі нікелю(II) утворюється осад чорного кольору, який за даними дифрактометричного аналізу є рентгеноаморфним та не проводить електричний струм, що свідчить про відсутність в ньому металічної фази. Одержаний порошок нікелю(II) фульвату аналізували на вміст нікелю спектрофотометрично, проводячи мокре озолення за допомогою нітратної кислоти або суміші нітратної кислоти і калій нітрату. Одержаний мінералізатор доводили дистильованою водою до об'єму 25 мл і вимірювали оптичну густину розчину при довжині хвилі 395 нм. Вміст нікелю в одержаному проміжному продукті становить 19 %.

Використання як карбонвмісного попередника фульвату нікелю обумовлено тим, що для гумінових речовин і продуктів їх взаємодії з метал-іонами характерним є високий ступінь структурної невпорядкованості, обумовлений стохастичним характером процесів формування їх складу і структури. Це перешкоджає утворенню нанокристалічних утворень з атомів карбону в умовах піролізу.

Друга стадія полягає в розкладі одержаного осаду нікелю(II) фульвату в інтервалі температур 300-1000 °C та охолодженні одержаного продукту у потоці водню. Піроліз нікелю(II) фульвату проводили в установці, схема якої наведена на Фіг. 1. (1- кварцова трубка; 2 – зразок; 3 – регулятор напруги ЛАТР; 4 – трубчаста електропіч; 5 – осушувач водню з концентрованою H₂SO₄; 6 – колба з воднем; 7 – напірна склянка).

При нагріванні фульвату нікелю в атмосфері водню відбувається відновлення катіонів нікелю до нульвалентного стану та карбонізація фульвокислотних залишків.

Розклад нікелю(II) фульвату починається при температурі близько 240 °C і супроводжується виділенням ряду рідких і газоподібних продуктів. Видалення летких продуктів розкладу практично завершується в інтервалі температур 900-1000 °C. За даними рентгеноструктурного аналізу одержані композити містять наночастинки нікелю з графентрованою кубічною ґраткою (Фіг. 2). На дифрактограмах всіх наноконкомпозитів відсутні рефлексії, характерні для кристалічних форм карбону, що свідчать про те, що карбонова матриця, яка складає близько 60 % від маси композита, є рентгеноаморфною. Розмір металічних частинок у композиті, визначений за розширенням найбільш інтенсивної і окремо розміщеної лінії (111) за рівнянням Шерера в інтервалі температур синтезу 300-1000 °C зростає від 9 до 52 нм (Табл. 1). Вміст нікелю в одержаному нікель-карбонівому наноконкомпозиті становить 41,4 %.

Таблиця 1

Розміри наночастинок нікелю у наноконкомпозитах, синтезованих при різних температурах

Температура, t°C	Розмір, нм
1000	51,6
900	28,4
600	23,2
500	10,2
400	9,5
300	8,7

Твердофазовий піроліз фульвату нікелю є простим та ефективним методом одержання наночастинок нікелю з заданими розмірами у матриці аморфного карбону. Варто відмітити, що карбонове оточення, перешкоджаючи процесам окиснення та агрегування наночастинок, є стійким на повітрі та біосумісним, що суттєво для багатьох застосувань.

Приклад 1

Одержання нікелю(II) фульвату здійснювали наступним чином:

1. Розчин фульвокислоти, одержаний за методикою, описаною в [6], об'ємом 500 мл з концентрацією сухої речовини 4 г/дм³ нейтралізували 20 мл 1 М розчину NaOH до pH~11.

2. До лужного розчину фульвокислоти при постійному перемішуванні додавали 30 мл розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією солі 1 моль/дм³. Утворений в результаті осад промивали кілька разів дистильованою водою за методом декантації і висушували при $t=120^\circ\text{C}$.

Приклад 2

Одержання нікель-карбонового наноконкомпозита здійснювали наступним чином: наважку порошку нікелю(II) фульвату, одержаного за прописом Прикладу 1, масою 500 мг поміщали у керамічному човнику у кварцеву трубку, приєднану до джерела водню. Порошок в реакторі нагрівали в атмосфері водню до температури 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 900°C і 1000°C протягом 10 хвилин. Охолодження продукту реакції проводили не припиняючи пропускання водню.

Джерела інформації:

1. D. Nunes, M. Vilarigues, J.B. Correia, P.A. Carvalho Nickel-carbon nanocomposites: Synthesis, structural changes and strengthening mechanisms // Acta Materialia. - 2012. - Vol. 60. - P. 737-747.

2. Z.Y. Zhong, Z.T. Xiong, L.F. Sun, J.Z. Luo, P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K.L. Tan Nanosized Nickel(or Cobalt)/Graphite Composites for Hydrogen Storage // J. Phys. Chem. B. - 2002. - Vol. 106. - P. 9507-9513.

3. C. Yu, J.S. Qiu Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated cobalt and nickel nanoparticles from starch // Chemical engineering research and design. - 2008. - Vol. 86. - P. 904-908.

4. Young Rang Uhm, Hi Min Lee, and Chang Kyu Rhee Structure and Magnetic Properties of Carbon-Encapsulated Ni Nanoparticles // IEEE Transactions on magnetics. - 2009. - Vol. 45, № 6. - P. 2453.

5. Пат. 2466098 Россия, МПК⁶ C01G 53/00 B82B 3/00 B82Y 99/00 Однородные наночастицы никеля, покрытые оболочкой, и способ их получения / Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. - заявл. 29.03.2011; опубл. 10.11.2012.

6. Пат. 78162 Україна, МПК⁶ C07C 37/00. Спосіб одержання синтетичних фульватів / Галаган Р.Л. - заявл. 02.12.2005; опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання нікель-карбонового наноконкомпозита шляхом термічного розкладу солей органічних кислот, який **відрізняється** тим, що термічному розкладу піддають нікель(II) фульват, одержаний при взаємодії катіонів нікелю(II) з синтетичною фульвокислотою в лужному середовищі.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що термічний розклад проводять у відновлювальній атмосфері H_2 .

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що нагрівання проводять в інтервалі температур $300-1000^\circ\text{C}$ протягом 10 хвилин.

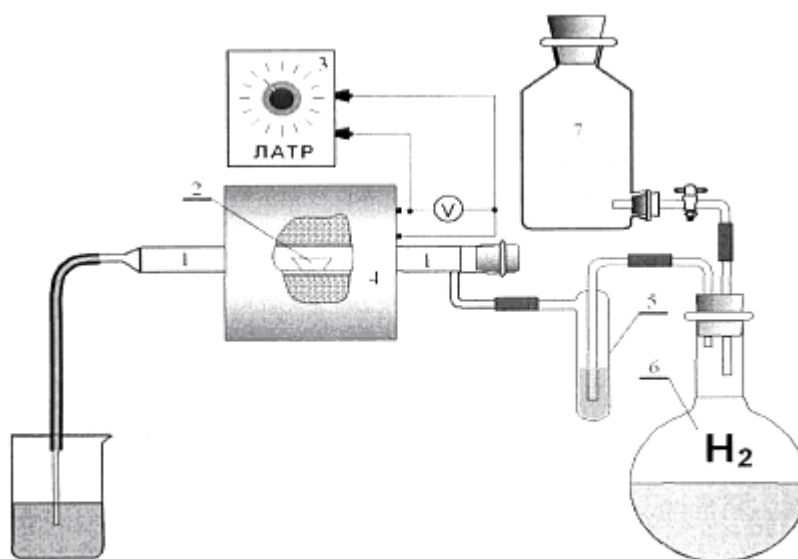


Fig. 1

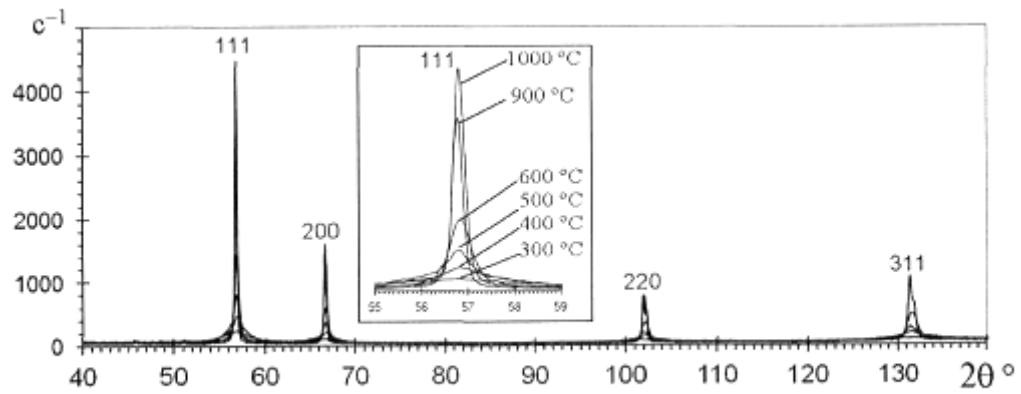


Fig. 2

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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