



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015109758/04, 20.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.03.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.03.2015

(45) Опубликовано: 27.07.2016 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2455225 C1, 10.07.2012. Кожитов Л.В. и др. Микроволновые свойства металлуглеродных нанокompозитов с ферромагнитными металлическими включениями. Научные ведомости, серия: Математика. Физика. 2014, 25(196), Вып.37, стр. 151-160. RU 2330864 C1, 10.08.2008. RU 2506224 C1, 10.02.2014. WO 2013/003836 A9, 03.01.2013.

Адрес для переписки:

119049, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, МИСиС, отдел защиты интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кожитов Лев Васильевич (RU),
Козлов Владимир Валентинович (RU),
Муратов Дмитрий Геннадьевич (RU),
Костишин Владимир Григорьевич (RU),
Якушко Егор Владимирович (RU),
Гельман Геннадий Ефимович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU),
Акционерное общество "Приокский завод
цветных металлов" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА FeNi_3/C В ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСШТАБАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанотехнологии изготовления нанокompозита FeNi_3/C . Техническим результатом является получение нанокompозита FeNi_3/C , содержащего наночастицы FeNi_3 с размером от 12 до 85 нм. Способ синтеза нанокompозита FeNi_3/C включает приготовление совместного раствора порошка графита, полиакрилонитрила, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде, выдержку до полного растворения всех компонентов, удаление диметилформамида путем выпаривания и нагревание полученного твердого остатка. Приготовление раствора полиакрилонитрила, порошка графита, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде осуществляют при

температуре $50 \div 70^\circ\text{C}$, при следующем соотношении компонентов: полиакрилонитрил от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, порошок графита от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, концентрация железа от 0,3 до 1 мас. %, никеля - от 1 до 3 мас. % от массы полиакрилонитрила и графита, до полного растворения компонентов. Выпаривание растворителя проводят при температуре $70 \div 90^\circ\text{C}$. Термообработку твердого остатка осуществляют в несколько этапов: предварительный нагрев на воздухе в течение 6-14 часов при температуре $150 \div 200^\circ\text{C}$, и финальный нагрев в атмосфере N_2 при температуре от 500 до 900°C с интервалом подъема температуры 100°C и выдержкой 30-60 минут при соответствующих температурах. 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 593 145** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

C08F 20/44 (2006.01)

H01F 1/42 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015109758/04, 20.03.2015

(24) Effective date for property rights:
20.03.2015

Priority:

(22) Date of filing: 20.03.2015

(45) Date of publication: 27.07.2016 Bull. № 21

Mail address:

119049, Moskva, GSP-1, V-49, Leninskij pr-kt, 4,
MISiS, otdel zashchity intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Kozhitov Lev Vasilevich (RU),
Kozlov Vladimir Valentinovich (RU),
Muratov Dmitrij Gennadevich (RU),
Kostishin Vladimir Grigorevich (RU),
YAkushko Egor Vladimirovich (RU),
Gelman Gennadij Efimovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
tekhnologicheskij universitet "MISiS" (RU),
Aksionernoe obshchestvo "Priokskij zavod
tsvetnykh metallov" (RU)

(54) METHOD OF PRODUCING FeNi₃/C NANOCOMPOSITE ON INDUSTRIAL SCALE

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology of FeNi₃/C nanocomposite producing. Method for FeNi₃/C nanocomposite synthesis involves preparation of combined solution of graphite powder, polyacrylonitrile, FeCl₃·6H₂O and NiCl₂·6H₂O in dimethylformamide, maintenance until complete dissolution of all components, removal of dimethyl formamide by evaporation and heating obtained solid residue. Preparing solution of polyacrylonitrile, graphite powder, FeCl₃·6H₂O and NiCl₂·6H₂O in dimethyl formamide is carried out at temperature of 50÷70 °C, at following component ratio: polyacrylonitrile from 2 to 5 wt % of dimethyl formamide, graphite powder from

2 to 5 wt % of dimethyl formamide, concentration of iron is from 0.3 to 1 wt %, nickel is from 1 to 3 wt % of polyacrylonitrile and graphite weight, until complete dissolution of components. Evaporation of solvent is carried out at temperature of 70÷90 °C. Thermal treatment of solid residue is carried out in several stages: preliminary heating in air for 6-14 hours at temperature of 150÷200 °C, and final heating in atmosphere of N₂ at temperature of 500-900 °C with raising temperature pitch of 100 °C and holding for 30÷60 minutes at corresponding temperatures.

EFFECT: technical result is production of FeNi₃/C nanocomposite, containing FeNi₃ nanoparticles with size from 12 to 85 nm.

1 cl, 1 ex

Изобретение относится к нанотехнологии изготовления нанокompозита FeNi₃/C.

Одним из способов получения наночастиц FeNi₃ является восстановление в гидразине N₂H₄·H₂O солей FeCl₂·4H₂O и NiCl₂·6H₂O, предварительно растворенных в

5 деионизованной воде [Xuegang Lu, Gongying Liang, Yumei Zhang. Synthesis and characterization of magnetic FeNi₃ particles obtained by hydrazine reduction in aqueous solution // Material Science and Engineering B. 2007. V. 139. PP. 124-127]. К недостаткам этого способа следует отнести отсутствие стабилизирующей среды для наночастиц FeNi₃ и длительное время реакции, составляющее 24 часа, что затрудняет возможность
10 контролировать размер частиц и однородность их распределения.

Для применения в области высоких частот наночастицы FeNi₃ инкапсулируют SiO₂, таким образом увеличивая сопротивление композита. Наночастицы FeNi₃ готовят с помощью химического восстановления солей FeCl₂·4H₂O и NiCl₂·6H₂O
15 в гидразин гидрате N₂H₄·H₂O (C=80%). При этом в качестве поверхностно-активного вещества используют полиэтиленгликоль. Время реакции составляет 24 часа при комнатной температуре. В процессе реакции pH контролируется и поддерживается в интервале 12≤pH≤13 [X. Lu, G. Liang, Q. Sun, C. Yang. High-frequency magnetic properties of FeNi₃-SiO₂ nanocomposite synthesized by a facile chemical method. // Journal of Alloys and
20 Compounds. 2011. V. 509. PP. 5079-5083]. К недостаткам этого способа синтеза наночастиц FeNi₃ можно отнести сложность контролирования размера и фазовый состав наночастиц из-за флуктуаций условий реакции (температура, pH, концентрация реагентов) в процессе длительной реакции восстановления.

Другой способ получения нанокompозита FeNi₃/C заключается в инфракрасном
25 нагреве смеси на основе FeCl₃·6H₂O, NiCl₂·6H₂O и полиакрилонитрила (ПАН) при давлении 10⁻³÷10⁻² мм рт. ст. до 700°C в течение от 1 до 30 мин [Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В. Способ получения нанокompозита FeNi₃/пиролизированный полиакрилонитрил. Патент на изобретение №2455225. Бюл. №19. 10.07.2012].
30 Недостатками этого способа являются следующие ограничения: обработка с помощью ИК-излучения требует автоматизированных устройств для синтеза наноматериала в промышленных масштабах, которые не производятся; обработка с помощью ИК-излучения происходит в вакууме (P=10⁻³÷10⁻² мм рт. ст.), получение которого сопряжено
35 с усложнением конструкции реактора, необходимостью использования вакуумного насоса. Кроме того, проведение пиролиза полиакрилонитрила в вакууме способствует уменьшению углеродного остатка и уменьшению количества получаемого наноматериала.

Техническим результатом является получение нанокompозита FeNi₃/C, содержащего
40 наночастицы FeNi₃ с размером от 12 до 85 нм, при термообработке композита FeCl₃·6H₂O/NiCl₂·6H₂O/ПАН/Графит.

Технический результат достигается следующим образом.

Способ синтеза нанокompозита FeNi₃/C включает приготовление совместного
45 раствора порошка графита, полиакрилонитрила, FeCl₃·6H₂O и NiCl₂·6H₂O в диметилформамиде, выдержку до полного растворения всех компонентов, удаление диметилформамида путем выпаривания и нагревание полученного твердого остатка. Приготовление раствора полиакрилонитрила, порошка графита, FeCl₃·6H₂O и NiCl₂·6H₂O

в диметилформамиде осуществляют при температуре 50-70°C, при следующем соотношении компонентов: полиакрилонитрил от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, порошок графита от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, концентрация железа от 0,3 до 1 мас. %, никеля от 1 до 3 мас. % от массы полиакрилонитрила и графита до полного растворения компонентов, выпаривание растворителя проводят при температурах 70-90°C, термообработка твердого остатка осуществляют в несколько этапов, предварительный нагрев на воздухе в течение 6-14 часов при температурах 150-200°C, и финальный нагрев осуществляют в атмосфере N₂ при температуре от 500 до 900°C с интервалом подъема температуры 100°C и выдержкой 30-60 минут при соответствующих температурах с образованием наночастиц FeNi₃ с размером частиц от 12 до 85 нм.

Для измерения размеров наночастиц FeNi₃ использованы рентгеновский дифрактометр ДРОН-1,5 (CuK_α-излучение) с модернизированной коллимацией и метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием низковакуумного растрового двухлучевого электронного микроскопа Quanta 3D FEG. Средний размер кристаллитов (L_C) интерметаллида FeNi₃ рассчитан из рентгеновских спектров с помощью уравнения Дебая-Шерера:

$$L_C = k\lambda / B \cos \theta,$$

где k - константа, равная 0,89; B - полуширина дифракционного угла, соответственного дифракционного максимума; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ - длина волны рентгеновского CuK_α-излучения, θ - дифракционный угол, град.

Пример. Для синтеза нанокompозита FeNi₃/C с C(FeNi₃)=40 % были использованы хлорид железа (III) шестиводный (FeCl₃·6H₂O), х.ч.; хлорид никеля (II) шестиводный (NiCl₂·6H₂O), х.ч.; полиакрилонитрил (ПАН); порошок графита (Гр); диметилформамид (ДМФА), х.ч. Были приготовлены следующие навески для синтеза нанокompозита FeNi₃/C с C(FeNi₃)=40 %: m(ПАН)=50 г; m(Гр)=50 г; m(NiCl₂·6H₂O)=120,5 г; m(FeCl₃·6H₂O)=42,27 г. На первом этапе получили совместный раствор FeCl₃·6H₂O, NiCl₂·6H₂O и ПАН, высыпав заготовленные навески, в ДМФА (V=800 мл). Для ускорения растворения необходимо перемешивать раствор при 60°C. Время приготовления раствора составило 4 час. Приготовленный порошок графита нагревали в муфеле при 350°C в течение 3 часов. Затем графитовый порошок добавили в совместный раствор FeCl₃·6H₂O, NiCl₂·6H₂O и ПАН в ДМФА. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при 60°C.

На втором этапе выпаривали растворитель ДМФА. Для этого раствор разлили в четыре фарфоровые чашки (V=250 мл). Чашки с раствором выдерживали при 80°C в течение 22 часов с использованием нагревательной плитки ES-H3040 (фирма Экрос) до образования вязкой массы.

Предварительная термическая обработка композита на основе полиакрилонитрила, графита, NiCl₂·6H₂O и FeCl₃·6H₂O на воздухе при 200°C осуществляли в муфеле в течение 14 часов. В результате получена твердая масса. Масса была размолота с использованием ступки и пестика.

Синтез нанокompозита FeNi₃/C из композита на основе полиакрилонитрила, графита, NiCl₂·6H₂O и FeCl₃·6H₂O происходил на стадии термической обработки в атмосфере N₂ с использованием промышленной установки.

Для термической обработки были использованы три графитовые кюветы, которые

одновременно помещались в реактор. Был применен ступенчатый нагрев. Температура нагрева и время выдержки (t) композита при этой температуре на каждой ступени указаны ниже: 1) 300°C; t=1 час. После термической обработки при 300°C три кюветы с композитом были извлечены из реактора. Полученная серая масса дополнительно подверглась измельчению с использованием ступки и пестика. Для дальнейшей термической обработки были использованы две графитовые кюветы в результате убыли веса массы композита из-за процессов карбонизации полимера и разложения солей, содержащихся в композите.

После загрузки двух кювет в установку был продолжен ступенчатый нагрев со следующими параметрами: 2) 400°C; t=1 час; 3) 500°C; t=30 мин; 4) 600°C; t=30 мин. После термической обработки при 600°C две кюветы с композитом были извлечены из реактора. Полученная серая масса дополнительно подверглась измельчению с использованием ступки и пестика. После загрузки двух кювет в реактор установки был продолжен ступенчатый нагрев со следующими параметрами: 5) 700°C; t=1 час; 6) 800°C; t=1 час; 7) 900°C; t=30 мин.

После термической обработки при 900°C две кюветы с композитом были извлечены из реактора установки. Полученная серая масса дополнительно подверглась измельчению с использованием ступки и пестика.

Полученный нанокомпозит FeNi₃/C содержал наночастицы FeNi₃ с размером в диапазоне от 12 до 85 нм, установленном с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Формула изобретения

Способ синтеза нанокомпозита FeNi₃/C, включающий приготовление совместного раствора порошка графита, полиакрилонитрила, FeCl₃·6H₂O и NiCl₂·6H₂O в диметилформамиде, выдержку до полного растворения всех компонентов, удаление диметилформамида путем выпаривания и нагревание полученного твердого остатка, отличающийся тем, что приготовление раствора полиакрилонитрила, порошка графита, FeCl₃·6H₂O и NiCl₂·6H₂O в диметилформамиде осуществляют при температуре 50÷70°C, при следующем соотношении компонентов: полиакрилонитрил от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, порошок графита от 2 до 5 мас. % от диметилформамида, концентрация железа от 0,3 до 1 мас. %, никеля - от 1 до 3 мас. % от массы полиакрилонитрила и графита, до полного растворения компонентов, выпаривание растворителя проводят при температуре 70÷90°C, термообработка твердого остатка осуществляют в несколько этапов: предварительный нагрев на воздухе в течение 6÷14 часов при температуре 150÷200°C, и финальный нагрев - в атмосфере N₂ при температуре от 500 до 900°C с интервалом подъема температуры 100°C и выдержкой 30÷60 минут при соответствующих температурах с образованием наночастиц FeNi₃ с размером частиц от 12 до 85 нм.