



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C01G 49/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01B 13/18 (2006.01)

C30B 29/26 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 49/0018 (2019.08); C01G 51/00 (2019.08); C01G 53/00 (2019.08); C01B 13/185 (2019.08); C30B 29/26 (2019.08); B82Y 30/00 (2019.08); C01P 2002/32 (2019.08); C01P 2004/64 (2019.08); C01P 2004/62 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2018125815, 12.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.07.2018

Дата регистрации:
18.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.07.2018

(43) Дата публикации заявки: 14.01.2020 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 18.12.2020 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, И.О. ректора Чумаченко Т.А.

(72) Автор(ы):

Белая Елена Александровна (RU),
Ковалев Игорь Александрович (RU),
Викторов Валерий Викторович (RU),
Грязнова Мария Сергеевна (RU),
Жеребцов Дмитрий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет" ФГБОУ ВО "ЮУрГГПУ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: БЕЛАЯ Е.А. и др., Катионообменный синтез феррита никеля на органической матрице, Бутлеровские сообщения, 2017, т. 52, N 10, сс. 104-110. RU 2649443 C1, 03.04.2018. RU 2424183 C2, 20.07.2011. US 6451220 B1, 17.09.2002. JP 2003277189 A, 02.10.2003.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ ЧЕТВЕРТОГО ПЕРИОДА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для получения ферритов кобальта и никеля, применяемых в электротехнике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, газовых датчиках. Для получения ферритов металлов восьмой группы четвертого периода смешивают катионообменную смолу с солями железа и солями кобальта или никеля, выдерживают смесь, фильтруют на бумажном фильтре. Выдержку проводят в течение 0,5-0,8 ч при комнатной

температуре. После фильтрации и высушивания на воздухе при комнатной температуре полученный продукт прокаливают вместе с бумажным фильтром при температуре 400-1000°C в течение 0,8-1 ч. В качестве катионообменной смолы используют сульфированный полистирол в виде порошка черного цвета. Изобретение позволяет получать частицы ферритов размером 20-100 нм, повысить производительность способа. 1 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01G 49/00 (2006.01)*C01G 51/00* (2006.01)*C01G 53/00* (2006.01)*C01B 13/18* (2006.01)*C30B 29/26* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 49/0018 (2019.08); *C01G 51/00* (2019.08); *C01G 53/00* (2019.08); *C01B 13/185* (2019.08); *C30B 29/26* (2019.08); *B82Y 30/00* (2019.08); *C01P 2002/32* (2019.08); *C01P 2004/64* (2019.08); *C01P 2004/62* (2019.08)

(21)(22) Application: **2018125815, 12.07.2018**

(24) Effective date for property rights:
12.07.2018

Registration date:
18.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: **12.07.2018**(43) Application published: **14.01.2020 Bull. № 2**(45) Date of publication: **18.12.2020 Bull. № 35**

Mail address:

454080, g. Chelyabinsk, pr. Lenina, 69, Yuzhno-Uralskij gosudarstvennyj humanitarno-pedagogicheskij universitet, I.O. rektora Chumachenko T.A.

(72) Inventor(s):

**Belaya Elena Aleksandrovna (RU),
Kovalev Igor Aleksandrovich (RU),
Viktorov Valerij Viktorovich (RU),
Gryaznova Mariya Sergeevna (RU),
Zherebtsov Dmitrij Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Yuzhno-Uralskij gosudarstvennyj
humanitarno-pedagogicheskij universitet"
FGBOU VO "YUUrGGPU" (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING FERRITES OF EIGHTH GROUP METALS OF FOURTH PERIOD**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: invention can be used for production of ferrous cobalt and nickel, used in electrical engineering, telecommunication equipment, electric motors, gas sensors. To obtain ferrites of metals of the eighth group of the fourth period, cation-exchange resin is mixed with iron salts and cobalt or nickel salts, the mixture is held and filtered on a paper filter. Holding is carried out for 0.5–0.8 hours at room temperature.

After filtration and drying in air at room temperature, obtained product is calcined together with paper filter at temperature of 400–1000 °C for 0.8–1 hour. Cation-exchange resin used is sulphonated polystyrene in form of a black powder.

EFFECT: invention enables to obtain particles of ferrites with size of 20–100 nm, increases efficiency of the method.

1 cl, 4 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к технологии получения нанопорошков ферритов кобальта и никеля, используемого в электротехнике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, газовых датчиках.

Известен способ получения феррита кобальта, в котором гомогенизируют оксиды кобальта, железа, хрома или их соли, прокаливают при температуре 800- 1000°C в течение 3-4 часов (Патент РФ на изобретение №2313492, Способ получения твердых растворов состава $\text{CoF}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, МКИ C01G5 1/00, от 27.12.2007). Гомогенизацию проводят в присутствии минерализатора, качестве которого используют смесь 0,3- 0,5 мас. % хлорида калия и 0,3-0,5 мас. % хлорида натрия.

Недостатками этого процесса являются длительность процесса, а также низкое качество полученного продукта в связи с большим количеством примесей.

Наиболее близким предлагаемому способу является способ получения феррита кобальта, в котором смешивают анионную смолу с солями железа и кобальта (Получение феррита кобальта с использованием сильноосновного анионита, Павликов А.Ю., Трофимова Т.В., Сайкова С.В., сб. научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Современные исследования в области техники и естественных наук, г. Белгород, 30.05.2017). В способе в качестве анионообменной смолы используют гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8в ОН-форме с размером зерна 0,25-0,5 мм. Соли набухшего в воде анионита смешивают с солью кобальта, а затем в смесь добавляют соль железа. Затем смесь нагревают до 60°C и выдерживают в течение 1 часа. После этого смесь фильтруют через сито, а затем центрифугируют. Затем осадки гидроксидов кобальта и железа прокаливают при 950°C в течение 3 часов. Полученный феррит кобальта состоит из частиц октаэдрической формы, имеющих размеры 70-90 нм.

Недостатками наиболее близкого аналога являются ограниченные технологические возможности способа, характеризующиеся размерами получаемого феррита кобальта, а также низкая производительность способа. У наиболее близкого аналога дан способ получения феррита кобальта и не отражены данные получения феррита никеля, а никель, как и кобальт, является химическим элементом восьмой группы четвертого периода периодической системы Менделеева, и имеет сходные с ним признаки.

В способе низкая производительность обусловлена длительностью двухстадийного процесса отделения осадков гидроксидов металлов, включающего наряду с фильтрацией центрифугирование, а также нагрева и выдержек.

Ограничение размерного ряда получаемых частиц связано с получением промежуточных гидроксидов металлов, выпадающих в осадок с довольно крупными частицами. После высушивания и прокаливания этих гидроксидов размер частиц уменьшается, но недостаточно.

Техническая проблема, которая не решается в приведенных выше аналогах, состоит в получении высокопроизводительного способа получения нанодисперсных частиц ферритов кобальта и никеля широкого размерного ряда.

Техническим результатом предлагаемого решения является расширение размерного ряда получаемых частиц феррита кобальта и повышение производительности способа.

Поставленный результат достигается тем, что в способе получения ферритов металлов восьмой группы четвертого периода, в котором смешивают ионообменную смолу с солями кобальта или никеля, выдерживают смесь, затем фильтруют и прокаливают полученный продукт, согласно предлагаемому решению, что соли железа и соли кобальта или никеля смешивают с катионообменной смолой, выдержку ведут в течение 0,5-0,8 часа при комнатной температуре, фильтруют на бумажном фильтре и после

высушивания на воздухе при комнатной температуре прокаливают вместе с бумажным фильтром при температуре 400-1000°C в течение 0,8-1 часа.

В качестве катионообменной смолы в предлагаемом решении целесообразно использовать сульфированный полистирол в виде порошка черного цвета.

5 Использование данного вида смолы по сравнению с известными смолами позволяет повысить выход годного продукта.

При применении катионообменной смолы в результате ионного обмена происходит замещение активных центров смолы (SC_3H^+) на катионы металлов из раствора.

10 Последующее сжигание катионообменной смолы приводит к полному выгоранию органической матрицы и формированию мелкодисперсных ферритов металлов кобальта и никеля, размер которых изменяется в зависимости от температуры прокаливания, что позволяет расширить размерный ряд, получить более мелкие частицы ферритов кобальта или никеля.

15 Исключение двухстадийного процесса отделения осадков, а именно центрифугирования, сокращение времени выдержки и проведение выдержки при комнатной температуре приводит к повышению производительности.

После смешивания выдержка смеси менее 0,5 часа недопустима, т.к. ионный обмен пройдет не полностью, а выдержка более 0,8 часа нецелесообразна, поскольку за 0,8 часа ионный обмен проходит на 100%.

20 Прокаливание смеси при температуре менее 400°C не приводит к формированию шпинельной фазы ферритов кобальта или никеля, а прокаливание при температуре более 1000°C нецелесообразно, поскольку ферриты никеля или кобальта формируются при более низкой температуре.

25 Выдерживание смеси при прокаливании менее 0,8 часа не приводит к полному фазовому превращению, а более 1 часа нецелесообразно, т.к. в течение 1 часа ферриты формируются полностью.

Способ получения ферритов осуществляется следующим образом.

30 Вначале берут готовую катионообменную смолу или синтезируют ее предварительно, например из полистирола. Затем соли железа, кобальта или никеля добавляют к этой смоле и перемешивают. Выдерживают смесь при комнатной температуре. После полного набухания смолы смесь фильтруют на бумажном фильтре и прокаливают вместе с бумажным фильтром с заявляемыми режимами.

35 Согласно предлагаемому способу получены ферриты кобальта и никеля. В качестве исходных солей для синтеза использовали следующие соли: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.д.а.

Предложенный метод синтеза включал в себя две стадии:

Стадия 1: Получение катионообменной смолы, которая используется в качестве матрицы для синтеза ферритов.

40 Стадия 2: Непосредственный синтез ферритов металлов.

На первой стадии проводили синтез катионообменной смолы путем сульфирования полистирола.

45 Пригодную для сульфирования форму полистирола получали методом замены растворителя. Для этого пенопласт 1,00 г растворяли в 15 мл толуола, добавляли 25 мл ацетона, а затем небольшими порциями прибавляли 15 мл 96%-ного раствора этанола. Полученный образец представлял собой гель белого цвета, который высушивали на воздухе до полного удаления растворителя. Высушенный материал подвергали сульфированию. Для этого помещали его в термостойкий стакан на 100 мл, добавляли

6 мл 20%-ный раствора олеума при тщательном перемешивании в течение 60 минут на песчаной бане при температуре 130-140°C. После сульфирования полученный материал представлял собой порошок черного цвета, который промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной реакции на воронке Бюхнера, после чего

высушивали при комнатной температуре до полного высыхания.

На второй стадии, используя катионит в качестве ионообменной матрицы, провели синтез твердого раствора CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 . Для этого к синтезированному катионообменному материалу добавляли раствор хлорида железа, сульфата кобальта и нитрата никеля в различных молярных соотношениях. Для проведения полного ионного обмена оставляли данную смесь на полчаса. Набухшие, желеобразные зерна катеонита считали признаком его насыщения, после чего 5-6кратно промывали. Полученные образцы высушивали в течение суток на воздухе и прокаляли в муфельной печи при различных температурах в течение часа. При прокаливании катионообменная матрица выгорала, а образец представлял собой феррит заданного состава.

Данные результатов синтеза NiFe_2O_4 показаны в таблице 1, синтеза CoFe_2O_4 в таблице 2.

Таблица 1

№ п/п	Время выдержки, час	Температура прокаливания, °C	Время прокаливания, час	Размеры частиц, нм
1	0,3	400	1	Частицы не получены
2	0,5	400	0,8	20
3	0,65	700	1	50
4	0,8	1000	1	100

Таблица 2

№ п/п	Время выдержки, час	Температура прокаливания, °C	Время прокаливания, час	Размеры частиц, нм
1	0,5	500	1	800
2	0,2	700	0,8	Частицы не сформированы
3	0,8	700	1	200
4	0,8	1000	1	1000

Предлагаемый способ проиллюстрирован фиг. 1-4, где на фиг. 1 показаны рентгенограммы образцов NiFe_2O_4 , прокаленных в интервале температур 400-1000°C в течение часа, на фиг. 2 - рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 , прокаленных при различных температурах в течение часа, где штрих-грамма указывает на характеристические пики данного феррита, на фиг. 3 показана микрофотография образца NiFe_2O_4 после термообработки при 700°C., на фиг. 4 - микрофотография образца CoFe_2O_4 после термообработки при 500°C.

Как показали исследования, в предлагаемом решении можно получить наночастицы феррита никеля размером от 20 до 100 нм и наночастицы феррита кобальта от 20 до 100 нм, т.е. расширить размерный ряд получаемого продукта по сравнению с наиболее близким способом.

Производительность способа повысилась на 15%.

Благодаря выбранной технологии синтеза облегчается процесс гомогенизации

исходных веществ, уменьшается размер частиц.

Помимо перечисленных преимуществ, предлагаемый способ по сравнению с прототипом, позволяет уменьшить количество примесей в готовом продукте и снижает себестоимость продукта.

- 5 Предлагаемый способ получения ферритов кобальта и никеля найдет применение в электротехнике в производстве феррокатушек, реле, сетевых трансформаторов, устройств связи, дросселей, электромеханических преобразователей и резонаторов.

(57) Формула изобретения

- 10 1. Способ получения ферритов металлов восьмой группы четвертого периода, в котором смешивают ионообменную смолу с солями кобальта или никеля, выдерживают смесь, затем фильтруют и прокаливают полученный продукт, отличающийся тем, что соли железа и соли кобальта или никеля смешивают с катионообменной смолой, выдержку ведут в течение 0,5-0,8 ч при комнатной температуре, фильтруют на бумажном
15 фильтре и после высушивания на воздухе при комнатной температуре прокаливают вместе с бумажным фильтром при температуре 400-1000°C в течение 0,8-1 ч.

2. Способ получения ферритов металлов по п. 1, отличающийся тем, что в качестве катионообменной смолы используют сульфированный полистирол в виде порошка черного цвета.

20

25

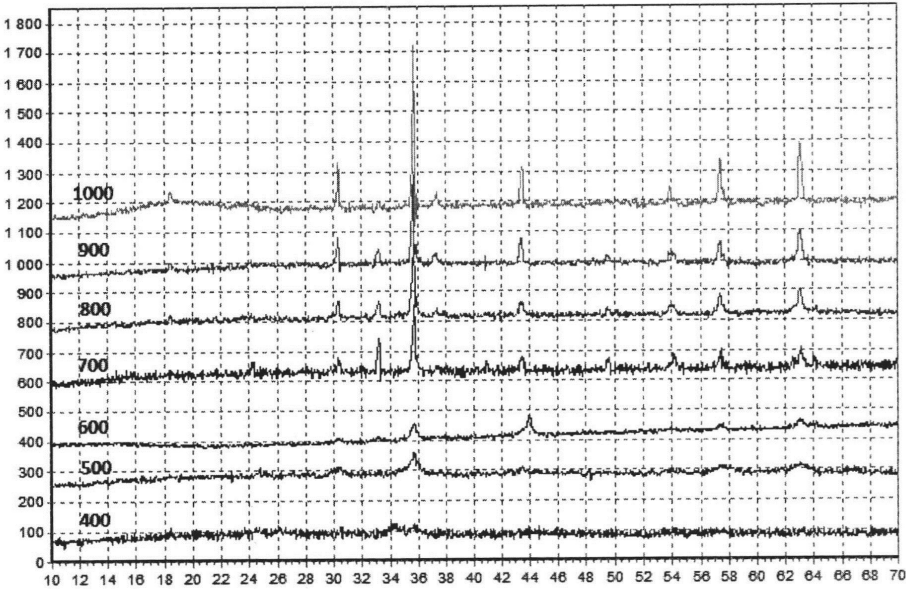
30

35

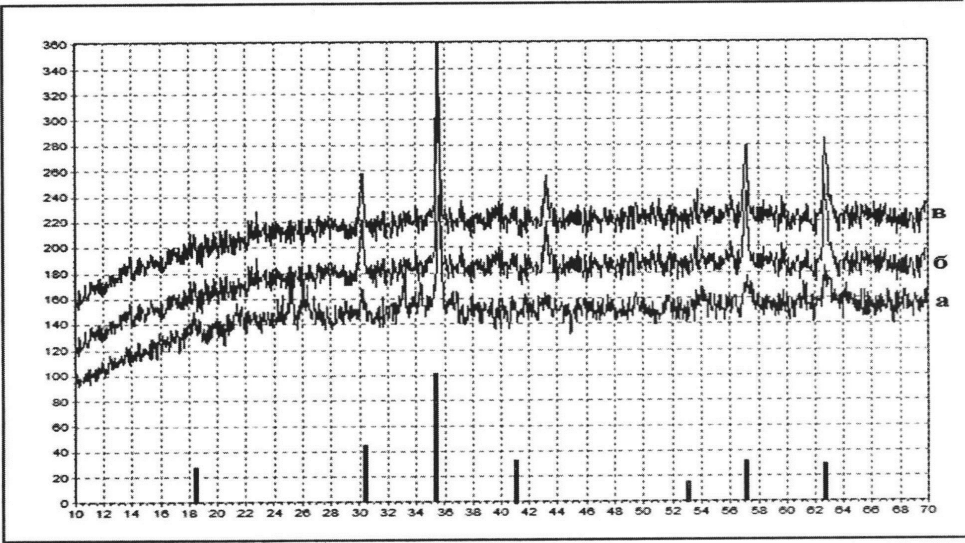
40

45

1

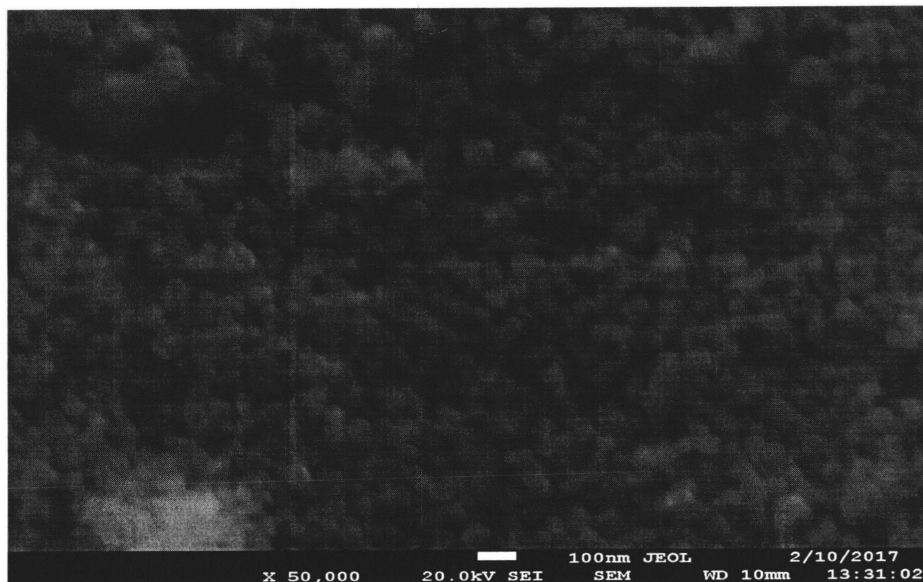


Фиг.1

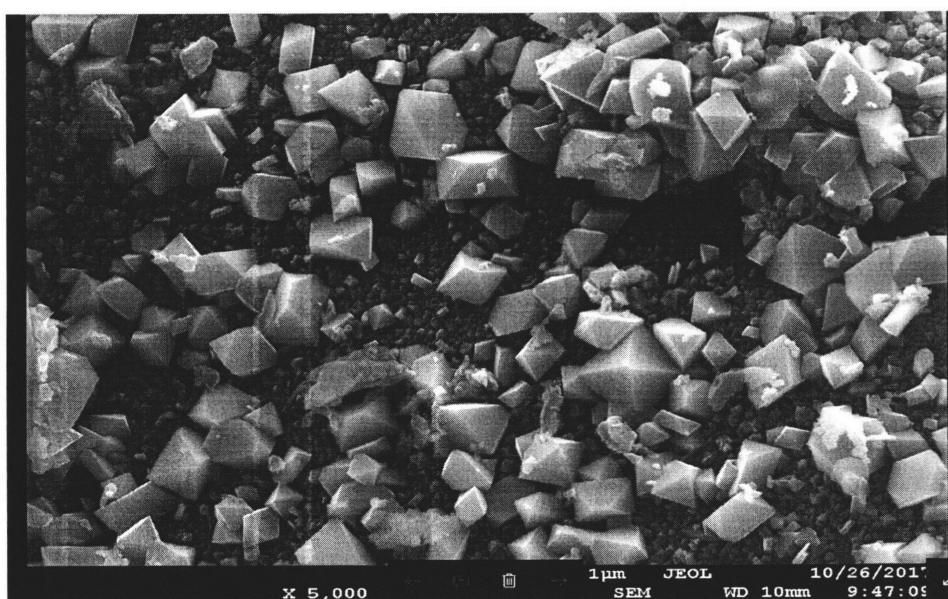


Фиг.2

2



Фиг.3



Фиг 4