



(51) МПК
C25B 1/00 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
C25C 1/08 (2006.01)
C25C 5/02 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011141081/02, 10.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 10.10.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.10.2011

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2013 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: НИКИФОРОВА Е.Ю. и др. Разработка электрохимического способа получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе.: Материалы II Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции (с международным участием) 27-29 октября 2010 г. - Тамбов, 2010, с.236-238. RU 2136444 C1, 10.09.1999. JP 58147578 A, 02.09.1982. JP 59232285 A, 27.12.1984. US 3432410 A, 11.03.1969.

Адрес для переписки:

392000, г.Тамбов, Советская, 106, ФГБОУ ВПО ТГТУ, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Килимник Александр Борисович (RU),
 Острожкова Елена Юрьевна (RU),
 Бакунин Евгений Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тамбовский государственный технический университет" (ФГБОУ ВПО ТГТУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля. Способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля включает электролиз в 17 М растворе гидроксида натрия на переменном синусоидальном токе частотой 20 Гц с никелевыми электродами. При этом процесс электролиза проводят при температуре 20-30°C

и напряжении на электродах 4 В. Техническим результатом данного изобретения является разработка способа получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля, пригодного для использования в процессе каталитического получения наноуглеродных материалов пиролизом углеводородного сырья при уменьшении затрат на обогрев ячейки и упрощении ее конструкции. 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C25B 1/00 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
C25C 1/08 (2006.01)
C25C 5/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011141081/02, 10.10.2011**

(24) Effective date for property rights:
10.10.2011

Priority:

(22) Date of filing: **10.10.2011**

(43) Application published: **20.04.2013 Bull. 11**

(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**

Mail address:

**392000, g.Tambov, Sovetskaja, 106, FGBOU VPO
TGTU, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kilimnik Aleksandr Borisovich (RU),
Ostrozhkova Elena Jur'evna (RU),
Bakunin Evgenij Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Tambovskij
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet"
(FGBOU VPO TGTU) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING ULTRAMICRODISPERSED NICKEL OXIDE POWDER USING AC

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: method of producing ultramicrodispersed nickel oxide powder includes electrolysis in 17 M sodium hydroxide solution under alternating sinusoidal current at 20Hz with nickel electrodes. The process of electrolysis is carried out at temperature of 20-30°C and voltage across the

electrodes of 4V.

EFFECT: method for producing ultramicrodispersed nickel oxide powder suitable for use in catalytic production of nanocarbon materials by pyrolysis of hydrocarbons while reducing heating costs and simplifying its cell structure.

3 ex

Изобретение относится к способам получения порошков оксидов металлов, а именно к способам получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля. Полученный порошок может быть использован для приготовления катализаторов, которые используются в синтезе углеродных нанотрубок.

5 Существует различные способы получения ультрамикродисперсных частиц никеля и его оксида. Их условно можно разделить на три большие группы: химические; физические и физико-химические способы.

1. Химические способы

10 К ним относится газофазное осаждение, восстановление в твердой и жидкой фазе, пиролиз, золь-гель технологии.

Метод синтеза наноразмерных частиц оксида никеля состоит в осаждении его из азотнокислых растворов в спиртовой среде (этанол, пропанол) разбавленным раствором гидроксида натрия при температуре 60...80°C, с последующим
15 промыванием осадков водой, и просушиванием при температуре 50°C. Полученные гидратированные оксиды никеля $NiO \cdot nH_2O$ имеют удельную поверхность 280 мг/см² [Л.Н. Трушникова, В.В. Соколов, В.В. Баковец. Получения наноразмерных частиц оксидов церия, меди, кобальта и никеля // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2007». 13-16 марта 2007 года. Новосибирск. С.248]. Одной из проблем получения таких материалов из водных растворов является агломерация ультратонких частиц. Для предотвращения слипания используют органические жидкости, в том числе спирты. Этот дорогой и малопродуктивный способ находит
20 применение только в лабораториях и для специальных целей.

25 Существует метод синтеза нанодисперсного порошка оксида никеля осаждением из растворе и, в которых в качестве исходных реагентов используется нитрат никеля, а осадителем служит карбонат аммония [А.Г. Белоус, О.З. Янчевский, А.В. Крамаренко. Получение наноразмерных частиц оксидов никеля и кобальта из растворов // Журнал прикладной химии, 2006, №3. С.353-357]. Образовавшиеся при термическом
30 разложении основных карбонатов частицы оксида никеля имеют округлую форму с размерами частиц 5...10 нм.

Наночастицы никеля синтезируют радиационно-химическим методом в обратных мицеллах [С.В. Горностаева, А.А. Ревин. Синтез и свойства нано-размерных частиц
35 никеля и нанокомпозитов на их основе // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. №4. С.400-403]. Для приготовления раствора используют кристаллогидрат нитрата никеля и тридистиллированную воду. Для получения обратных мицелл в качестве поверхностно-активного состава использовали раствор
40 бис-(2-этилгексил) и сульфосукцината натрия в изооктане. Адсорбция наночастиц никеля проводится на силохроме. Приготовленный раствор облучают на установке РХМ-γ-20 (источник ⁶⁰Co). Мощность поглощения дозы облучения по ферросульфатному дозиметру равна 0,26 Гр/с. Значения дозы облучения - 17,8 кГр.
45 Полученные наночастицы никеля имеют сферическую форму и размеры порядка 1...100 нм. Обнаружено, что в кислороде воздуха металлические частицы никеля окисляются до наночастиц оксида никеля (II).

Предложен способ получения нанодисперсных частиц оксида никеля химическим восстановлением из водных растворов солей никеля [А.Л. Новожилов, Г.В. Нарсева,
50 Л.В. Серов. Получение наночастиц никеля // VII Международная конференция. Кисловодск - Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. - 510 с]. В качестве стабилизатора используют 1% водный раствор поливинилового спирта, в качестве восстановителя применяют боргидрид натрия. При этом концентрацию сульфата никеля варьируют

от 0,1 до 0,001 моль/дм³, боргидрида натрия - от 1,0 до 0,01 моль/дм³. Получаемая суспензия весьма устойчива и сохраняется во взвешенном состоянии более недели. Размеры частиц, находящиеся в этом растворе, имеют средний радиус 280 нм, при

5 большой асимметрии кривой распределение в сторону увеличения размера частиц.
 Порошок никеля получают путем восстановления из растворов солей никеля элементарным фосфором, взятым в активной форме в щелочной среде, причем перед восстановлением в исходные растворы вводят силиконовый жир [а.с. №1479539, кл. С22И 23/04, 16.03.87, опубл. 15.05.89]. Получающиеся порошки отличаются высокими

10 ферромагнитными свойствами, а также малым насыпным весом.
 Известен способ выделения порошка никеля из отработанных растворов химического никелирования, включающий восстановление его из растворов гипофосфитом натрия, отличающийся тем, что с целью снижения содержания ионов никеля в растворе до предельно допустимых концентраций в отходах гальванических

15 производств восстановление никеля проводят в присутствии порошка никеля при рН 6,5...7,0, температурах 65...70°C и соотношении содержания ионов никеля и гипофосфата натрия 1:5 [а.с. №1673616, кл. С22В 3//44, С22В 23/00, 31.05.89, опубл. 30.08.91].

20 Известны способы получения порошка никеля путем восстановления его солей водородом: по способу [Заявка ФРГ №2244746, кл. С22В 23/04, опубл. 10.07.75] раствор двухлористого никеля обрабатывают газообразным аммиаком или водным раствором аммиака, полученный осадок Ni(NH₃)₆Cl₂ отделяют фильтрованием, сушат

25 до частичного превращения в Ni(NH₃)₂Cl₂ и восстанавливают при 450...1000°C водородом; по способу [Заявка Франции №2227336, кл. С22В 23/04, В22А 9/00, опубл. 27.12.75] исходный раствор соли никеля обрабатывают оксалатом щелочного металла, образовавшийся осадок восстанавливают в автоклаве водородом в присутствии гидроксида щелочного металла.

30 Предложен способ получения никелевого порошка методом водородного осаждения в автоклаве при повышенной температуре и давлении [а.с. №1126374, кл. В22F 9/24, С22В 23/04, 18.05.82. опубл. 30.11.84]. С целью повышения активности порошка и удешевления процесса осаждение ведут из водной пульпы карбоната никеля с добавкой сульфат-иона в количестве эквивалентном 0,05 моль никеля на 1

35 моль карбоната никеля, а после осаждения пульпы вводят ингибитор с восстановительными свойствами. В качестве ингибитора используют муравьиную кислоту в количестве 0,5...2 г на 1 дм³ пульпы никелевого порошка.

2. Физические способы

40 К ним относятся приемы, основанные на процессах испарения и конденсации. Порошки образуются в результате фазового перехода пар - твердое тело или пар - жидкость - твердое тело в газовом объеме либо на охлаждаемой поверхности.

45 Разработан новый технологический процесс производства нанопорошка никеля в атмосфере различных газов - воздух, аргон, азот, гелий, ксенон. Процесс заключается в испарении твердых природных или техногенных исходных материалов с последующим быстрым охлаждением высокотемпературного пара и конденсацией вещества в виде наночастиц [С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Кукапов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов, С.Н. Фадеев, В.В. Черепков. Получение нанодисперсных

50 порошков на мощном ускорителе электронов при атмосферных условиях // Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике. Новосибирск, 27-31 мая, 2005 г. http://www.ict.nsc.m/w/s/show_abstract.dhtml?ru+120+66]. Последние могут иметь различные размеры от 10 до 500 им. Процесс обеспечивает температуру достаточную

для испарения любого материала, при температуре нагрева более 1000 К/с.
Дополнительным преимуществом является меньшее число стадий производства.

Получение порошка оксида никеля осуществляется также электрическим взрывом никелевой проволоки с различными диаметрами и длиной [Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов. Характеристика порошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки // Журнал технической физики. 2005, том 75, вып 10. С.39-41.].

Применяют разрядный контур с индуктивностью 0,5 мкГн и емкостью батареи конденсаторов 3,2 мкФ. Зарядное напряжение изменяют от 10 до 33 кВ. Взрыв проводят при нормальном давлении в смеси азота и кислорода и изменении концентрации последнего от 10 до 30%. Получаемые частицы имеют разнообразную форму как монокристаллической, так и поликристаллической структуры с размером частиц около 100 нм.

3. Физико-химические методы

К ним относятся процессы испарение - конденсация с участием химических реакций, электроосаждение, сушка - вымораживанием.

Ультрамикродисперсный порошок оксида никеля может быть получен с помощью метода сушки вымораживанием [Roehrig F.K., Wright T.R. Freeze drying: a unique approach to the synthesis of ultrafine powders. - J. Vac. Sci. and Techn., 1972. 9. №6. P.1368-1372]. Из исходных материалов, в частности солей металлов, приготавливают раствор необходимого состава, который быстро замораживает путем распыления в камеру с криогенной средой (например, с жидким азотом). Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают таким образом, чтобы оно было ниже точки равновесия образовавшийся при охлаждении системы, и материал нагревают в вакууме до возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава. Дальнейшая их обработка зависит от назначения конечного порошка. Прокаливанием гранул в воздухе можно получить оксиды никеля, восстановлением - порошок соответствующего металла.

Порошок никеля получают электролизом аммиачных растворов серноокислого никеля (исходным материалом является $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Электролит содержит 5...15 г/дм³ никеля ($\text{Ni} \%$ 75...80 г/дм³ сульфата аммония, 2...3 г/дм³ серной кислоты, 40...50 г/дм³ хлорида аммония и до 200 г/дм³ хлорида натрия. Электролиз ведут при температуре электролита 35...55°C, плотности тока 1000...3000 А/м² и напряжении на ванне 10...15 В. Выход по току составляет до 90...94%, а расход электроэнергии около 3000 кВт·ч/т [Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия. 1975. с.250].

Описан процесс получения порошков оксидов никеля электролизом на симметричном переменном токе (50 Гц), согласно которому, максимальная скорость разрушения никеля - 20 мг/(см²·ч) наблюдается в 46% растворе гидроксида натрия при плотности тока 2,5 А/см, температуре электролита 70°C [В.В. Коробочкин.

Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током промышленной частоты // Известия Томского политехнического университета. 2003. №1. С.23-24].

Наиболее близким по технической сущности и получаемому эффекту к заявляемому способу является метод получения оксида никеля, описанный в работе [Е.Ю. Никифорова и др. «Разработка электрохимического способа получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном синусоидальном токе». Материалы II Всероссийская научно-инновационная молодежная конференция с международным участием «Современные твердофазные

технологии: теория, практика и инновационный менеджмент». - Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. - С.235-237] (прототип). Способ осуществляется в термостатируемой ячейке в 17 М растворе гидроксида натрия при частоте тока 20 Гц и напряжении на электродах 4 В. Постоянную температуру раствора 70°С в ячейке поддерживают при помощи термостата с точностью 0,5°С.

Предлагаемый нами способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля на переменном синусоидальном токе с никелевыми электродами проводится в 17 М растворе гидроксида натрия, при частоте тока 20 Гц, температуре 20-30°С и напряжении 4 В. Скорость разрушения никелевых электродов (образования ультрамикродисперсного порошка оксида никеля) не уменьшается по сравнению с прототипом.

Способ осуществляется следующим образом.

Электролиз проводят на переменном синусоидальном токе на никелевых электродах, в ячейке объемом 200 см³, при плотности тока 2,5 А/см², частоте тока 20 Гц и температуре 20-30°С, при напряжении на электродах 4 В. Electrodes and thermometer are fixed in the electroinsulating cover, for example, fluoroplastic or polypropylene. After the lapse of the specified time of the process, the electrodes are removed from the cell, washed with distilled water and alcohol, and then weighed on analytical scales. The obtained powder is separated by filtration, washed with distilled water, dried and weighed. The rate of nickel destruction and the formation of ultrafine nickel oxide powder are determined by the gravimetric method.

Отличительной особенностью заявляемого способа является:

- то, что процесс электролиза проводят при температуре 20-30°С и напряжении на электродах 4 В.

Предлагаемый способ получения порошка оксида никеля иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1

Электролиз в 17 М растворе гидроксида натрия при наложении переменного тока проводят в электрохимической ячейке на никелевых электродах. Температура исходного раствора составляет 20°С, напряжение на электродах составляет 4 В. Скорость разрушения никеля определяют весовым методом. Поверхностная скорость разрушения никеля составляет 75 мг/(см²·ч).

Пример 2

Электролиз в 17 М растворе гидроксида натрия, при наложении переменного тока, проводят в электрохимической ячейке на никелевых электродах. Температура исходного раствора составляет 25°С, напряжении на электродах составляет 4 В. Скорость разрушения никеля определяют весовым методом. Поверхностная скорость разрушения никеля составляет 75 мг/(см²·ч).

Пример 3

Электролиз в 17 М растворе гидроксида натрия, при наложении переменного тока, проводят в электрохимической ячейке на никелевых электродах. Температура исходного раствора составляет 30°С, напряжение на электродах составляет 4 В. Скорость разрушения никеля определяют весовым методом. Поверхностная скорость разрушения никеля составляет 75 мг/(см²·ч).

Формула изобретения

Способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля в 17 М

растворе гидроксида натрия электролизом на переменном синусоидальном токе частотой 20 Гц с никелевыми электродами, отличающийся тем, что процесс электролиза проводят при температуре 20-30°C и напряжении на электродах 4 В.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50