

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035770**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.07

(21) Номер заявки
201800278

(22) Дата подачи заявки
2018.02.23

(51) Int. Cl. **C01B 32/05** (2017.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
H01F 1/01 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНОГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(43) **2019.08.30**

(96) **2018/014 (AZ) 2018.02.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БАКИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (AZ)**

(72) Изобретатель:
**Магеррамов Абель Мамедали оглу,
Азизов Абдулсайд Абдулгамид оглу,
Алосманов Расим Мирали оглу,
Буният-заде Ирада Айдын кызы (AZ)**

(56) UCHIDA Yukiko et al.: Synthesis of carbon/Fe-Ni-Cu alloy composite by carbonization of organometallic polymers and their magnetic properties. Novel Processing of Ceramics and Composites, Edited by Narottam P. Bansal et al. The American Ceramics Society, 2006, pp. 67-74
RU-C1-2506224
CN-A-101293644

ZHU Xiangdong et al.: Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. Carbon, 2016, v. 99, pp. 338-347

(57) Изобретение относится к области получения магнитных углеродных композиционных материалов. Способ включает модификацию фосфорсодержащих полимеров сшитой структуры на основе дивинильного, или бутадиен-стирольного, или бутадиен-нитрильного каучуков растворами солей кобальта или никеля, или железа; фильтрацию, сушку и карбонизацию термической деструкцией. В результате получают углеродный магнитный композиционный материал с высокими магнитными свойствами, без дополнительной активации карбонизированного продукта и использования специального оборудования.

B1**035770****035770****B1**

Изобретение относится к области получения фосфорсодержащих углерод/магнитных материалов на основе сшитых полимеров, содержащих в своем составе ионы металлов.

Углеродные материалы (УМ) привлекают все большее внимание исследователей благодаря потенциальным возможностям промышленного применения и новизне их физико-химических свойств. Свойства УМ определяются как структурой, так и химической природой их поверхности. Пространственное расположение атомов углерода влияет на текстуру и структуру УМ, тогда как присутствие различных гетероатомов, например, таких как кислород, азот или фосфор, внедренных в состав из прекурсоров или в результате активации, меняет их химические параметры. УМ широко используются в авиационной, автомобильной промышленности, строительстве, машиностроении, спорте и т.д., т.е. там, где нужна химическая инертность, термостойкость, механическая прочность.

Придание магнитных свойств УМ, т.е. разработка магнитных композитов, в которых металлические наночастицы внедрены в немагнитные матрицы, позволяет использовать эти углерод/магнитные материалы (УММ) при получении магнитных изображений в медицине или применять их в нанотехнологии, связи, электронике, сенсорах, (биосенсорах), катализе или разделении магнитных материалов, а также в качестве адсорбционной матрицы.

Использование полимерных отходов для получения углеродных материалов можно рассматривать как весьма практичный способ их утилизации, с одной стороны, и получения новых материалов - с другой. Большинство процессов для утилизации отработанных полимеров, в том числе и функционализированных полимеров сшитой структуры, основаны на их термическом разложении. Таким образом, разработка возможного метода утилизации отработанных функционализированных полимеров сшитой структуры включает в себя получение различных синтетических углеродных материалов.

Известен композиционный металл/углеродный материал, содержащий основу из активированного угля, пропитанную металлом, например железом [1]. Указанный композит получается путем пропитки активированного угля раствором хлорного железа и последующим осаждением ионов железа в порах аммиаком, сушки и прокаливания.

К недостаткам способа можно отнести многостадийность процесса, а также использование дорогостоящего активированного угля.

В патенте RU 2394849 [2] получен металл/углеродный нанокompозит, содержащий металлические наночастицы сплавов Pt с Ru, Re, Rh. Матрица выполнена из полиакрилонитрила, пиролизованного при облучении инфракрасным светом с интенсивностью, соответствующей температуре 650-1100°C. Способ получения металл/углеродного нанокompозита основан на восстановлении указанных металлов из растворов их солей.

Недостатком метода является многостадийность и специфичность способа.

В патенте RU 2506224 [3] представлен способ получения металл-полимерного композитного материала. Материал представляет собой матрицу из полимера [полиэтилен (сверхвысокомолекулярный, низкого давления, высокого давления, среднего давления, полипропилен (атактический, изо-тактический, синдиотактический), политетрафторэтилен, теломеры тетрафторэтилена, полиамиды, полисульфон, полиметилметакрилат, полистирол, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиэтиленгликоль, полиамид, полиамин, нитрил, поливинилиденфторид], содержащую в объеме и на поверхности равномерно распределенные частицы нанометрового размера от 1 до 50 нм с концентрацией до 62 мас.%, которые могут быть химически связаны с материалом матрицы. Частицы формируются в матрице в процессе получения материала в результате термического разложения металлсодержащих соединений. В процессе синтеза наночастиц реакционная смесь обрабатывается ультразвуком. Полученный металл/полимерный композит может быть использован для радиотехнической аппаратуры.

К недостаткам следует отнести необходимость дополнительной активации ультразвуком.

Способ приготовления магнитного углеродного композиционного материала (CN 101502789, опубл. 12.08.2009) [4] основан на пропитке солями металлов готовых активированных углей и заключается в предварительной обработке активированного угля азотной кислотой в соотношении 1:0,63, отмывке, сушке и последующей пропитке его водным раствором перманганата калия и хлорида железа. Смесь далее обрабатывают ультразвуком и подвергают термообработке до 500-800°C. В результате получают магнитный углеродный композиционный материал, содержащий 23% MnFe_2O_4 с удельной поверхностью 720 м/г. Полученный композит использован для очистки воды.

К недостаткам следует отнести сложность способа, включающего предварительную обработку дорогостоящего активированного угля азотной кислотой, ультразвуком и относительно невысокую удельную поверхность конечного продукта.

Известен способ получения сорбента, включающий пропитку гранул активированного угля раствором хлорного железа при массовом соотношении металла и активного угля 1:4-12 и термообработку при 140°C в печи кипящего слоя. Полученный сорбент имеет сорбционную активность по золоту 25 мг/г и по серебру 18 мг/г (RU 2023660, опубл. 30.11.1994) [5]. Данный способ предназначен только для извлечения золота и серебра из цианидных растворов с исходной концентрацией 10 мг/л.

К недостаткам следует отнести трудность извлечения порошкообразного сорбента из золотосодержащих руд, что обусловлено отсутствием магнитных свойств сорбента. Кроме того, в качестве сырья

использован промышленный активированный уголь.

В изобретении RU(11) 2.445.156 [6] описан способ получения ферромагнитных углеродных адсорбентов. Древесные опилки обрабатывают 10% водным раствором хлорида железа (III) и 10% водным раствором хлорида цинка при массовом соотношении древесина: хлорид железа: хлорид цинка, равном 1:0,5:0,5 соответственно, смесь перемешивают, сушат и карбонизируют в токе инертного газа в интервале температур 400-800°C при линейном подъеме температуры со скоростью 10°C/мин с выдержкой при конечной температуре 30 мин, далее продукт отмывают водой, отфильтровывают, вновь промывают водой до нейтральной среды и сушат до постоянного веса. Полученные углеродные адсорбенты могут быть использованы в сорбционных процессах очистки промышленных сточных вод, при ликвидации нефтяных загрязнений и для селективного извлечения благородных металлов из растворов.

К недостаткам данного изобретения можно отнести многократную обработку полученного сорбента при доведении его до кондиционного состояния.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ получения композита углерод/железо в результате активирования отработанного катионита на основе полистирола под действием NaOH при разном температурном режиме, что позволяет получить продукты, обладающие сорбционными свойствами, описанный в исследовании Qian-qian Shi и др. [7]. Специально разработанная многоступенчатая схема синтеза включает карбонизацию и активацию образца отработанного полистирола. Образец ионообменной смолы предварительно погружается в раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol/l) и механически перемешивается в течение 6 ч при комнатной температуре, после чего полученный образец отфильтровывается и высушивается при 110°C в течение 6 ч. Далее в специальной горизонтальной цилиндрической печи в токе азота (со скоростью 270 мл/мин) он медленно нагревается до температуры 450°C и в течение 30 мин карбонизируется. Затем карбонизированный образец измельчают, смешивают с порошкообразным гидроксидом натрия и активируют при определенной температуре. Показано, что образец, полученный при 800°C, обладает высокоразвитой поверхностью и сильными магнитными свойствами, и может быть использован для удаления диэтилфталата, бис-фенола А, малахитового зеленого из воды.

К недостаткам известного способа можно отнести необходимость активирования карбонизированного образца и использование специального оборудования.

Задачей настоящего изобретения является уменьшение материалоемкости, а также расширение ассортимента полимерных отходов для получения углеродных материалов с магнитными свойствами.

Поставленная задача достигается тем, что фосфорсодержащий полимер сшитой структуры на основе дивинильного, или бутадиен-стирольного, или бутадиен-нитрильного каучуков (выбранный в качестве модели отработанного функционализированного полимера сшитой структуры) модифицируют обработкой растворами солей переходных металлов: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карбонизируют термической деструкцией.

Настоящее техническое решение, в отличие от близкого аналога, позволяет получить композит железо/, никель/, кобальт/углерод (углерод/магнитный материал (УММ)) с высокими магнитными свойствами без дополнительной активации карбонизированного продукта и специального оборудования.

Изобретение иллюстрируется следующим графическим материалом:

фиг. 1 - спектры ИК-Фурье прекурсоров УММ: фосфорсодержащего полимера и его металлсодержащей формы;

фиг. 2 - спектры ИК-Фурье железо, никель, кобальт/УММ;

фиг. 3 - спектры рентгеноструктурного анализа;

фиг. 4 - демонстрация магнитных свойств у полученного УММ.

Способ осуществляется следующим образом. Взвешенные образцы сшитых полимеров (полученные реакцией окислительного хлорфосфорилирования дивинильного, или бутадиен-стирольного, или бутадиен-нитрильного каучуков, с дальнейшим гидролизом полученных модификатов [10]) погружают в колбы с соответствующими растворами солей: 1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее, колбы с образцами помещают на шейкер с термостатированием, где их содержимое перемешивается в течение нескольких часов, после чего растворы отфильтровывают, а модифицированные образцы высушивают на воздухе. Концентрация металла в растворах до и после сорбции контролируется при помощи атомно-эмиссионного спектрометра (Optima 2100 DV "PERKIN-ELMER"). Присутствие кислотных функциональных групп и пространственно-сетчатая структура полимерных образцов, также как пористость и шероховатость их поверхности, способствуют сорбции ионов металлов. Содержание металлов в полимере соответствовало следующим показателям: 122 мг/г (Co^{2+}); 130 мг/г (Ni^{2+}); 95 мг/г (Fe^{3+}). Вовлечение функциональных групп фосфорсодержащего сшитого полимера (ФСП) в процесс сорбции ионов металлов подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии. Далее, полученные металлсодержащие образцы полимера подвергают термической деструкции (ТД), которая осуществляется при помощи дериватографа фирмы NETZSCH TG 209/cell. В результате были получены УММ: углерод/железо, углерод/никель и углерод/кобальт (углерод/магнетики).

Синтезированные УММ исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии (фиг. 1 и 2) и рентгеност-

руктурного анализа (3).

На фиг. 1 представлены спектры прекурсоров УММ: фосфорсодержащего сшитого полимера и его металлсодержащей формы. В спектре фосфорсодержащего сшитого полимера (фиг. 1А) полосы в области $1200\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к вибрациям P=O группы, тогда как полосы поглощения чуть ниже 3000 см^{-1} (С-Н вибрационные колебания) и около 1446 см^{-1} (С-Н деформационные колебания) - к С-Н вибрациям основной полимерной цепи. Сигнал при 3394 см^{-1} относится к вибрациям ОН в -PO(OH)_2 группах. Полоса поглощения при 980 см^{-1} соответствует С-О-Р связи и указывает на присоединение -PO(OH)_2 групп к полимерным цепям [8]. Сопоставление спектров фосфорсодержащего сшитого полимера и его металлсодержащих форм (Ni-содержащий образец фосфорсодержащего сшитого полимера взят в качестве примера, фиг. 1В) обнаруживает некоторые отличия в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в интервале $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ слегка сдвинуты в сторону коротких длин волн и подтверждают образование -P(O)(OH)O^- анионов. Кроме того, абсорбция P=O групп кажется более выраженной (1158 см^{-1}). Все эти изменения указывают на ионно-координационное взаимодействие ионов металлов с функциональными группами полимера, что характерно для других полимеров с подобными функциональными группами [9].

На фиг. 2 представлены спектры УМ и УММ (Co - УМ, Fe - УМ, Ni - УМ) композитов. Как видно из фиг. 2, на ИК-спектре УМ наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных соединениям органической природы, а наиболее интенсивные полосы, находящиеся ниже 1400 см^{-1} , относятся к Р-О, Р=О, Р-О-Р и С-О-С группам. В соответствии с литературными данными значительное поглощение в указанной области характерно окисленным углеродам также, как и фосфорным и фосфокарбонизированным соединениям. Это означает, что после процедуры ТД фосфорсодержащий сшитый полимер почти полностью разлагается, с образованием в остатке фосфорных и фосфокарбонизированных соединений. В случае УММ композитов практически отсутствуют полосы, относящиеся к органическим соединениям. Таким образом, можно предположить, что деструкция прекурсоров углеродных магнитных материалов (металлсодержащая форма фосфорсодержащего полимера) протекала лучше, чем прекурсоров углеродных материалов (фосфорсодержащий полимер), поскольку на ИК-спектре УММ обнаруживаются только полосы поглощения неорганических соединений (полосы ниже 1400 см^{-1}). Упомянутые ранее полосы четко разделяются между собой, благодаря разной силе связи между металлами и различными анионами оксидов фосфора (P_xO_y).

На фиг. 3 представлены спектры рентгеноструктурного анализа (РСА), которые позволяют интерпретировать фазовый состав и структуру полученных образцов. На диаграммах РСА Ni - УМ и Co - УМ образцов присутствует большое число пиков с хорошим разрешением. Анализ данных подтверждает мультифазовый состав композитов.

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1. Получение прекурсора для углеродного материала с магнитными свойствами

300 мг полимера, представляющего собой функционализированный реакцией окислительного хлорфосфорилирования дивинильный каучук, полученный по известной методике [10], погружают в колбу с раствором $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Объем раствора 90 мл, концентрация 10^{-3} М. Содержимое колбы перемешивается в течение 4 ч на шейкере при комнатной температуре, а затем полимер с сорбированными ионами отфильтровывают и сушат на воздухе.

Пример 2. Получение прекурсора для углеродного материала с магнитными свойствами

Способ осуществляется аналогично примеру 1, в отличие от которого в качестве модифицирующего раствора используют $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пример 3. Получение прекурсора для углеродного материала с магнитными свойствами

Способ осуществляется аналогично примеру 1, в отличие от которого в качестве полимера используют функционализированный бутadiен-стирольный каучук, а в качестве модифицирующего раствора $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пример 4. Получение прекурсора для углеродного материала с магнитными свойствами

Способ осуществляется аналогично примеру 1, в отличие от которого в качестве полимера используют функционализированный бутadiен-нитрильный каучук, а в качестве модифицирующего раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пример 5. Получение углеродного материала с магнитными свойствами

Навеска высушенного образца прекурсора (полученного в любом из представленных примеров) в определенном количестве (10.16 ± 0.27 мг) переносится в тигель из оксида алюминия, где осуществляется карбонизация при помощи термической деструкции. Нагрев образца проводился в интервале $20\text{--}850^\circ\text{C}$. Скорость нагрева составляла $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость потока синтетического воздуха $35\text{ мл}/\text{мин}$.

Пример 6. Демонстрация магнитных свойств полученного УММ (фиг. 4)

Как видно из чертежа, полученный углерод/магнитный материал обладает высокими магнитными свойствами, что подтверждается удаленным расположением внешнего магнита от образца при их демонстрации.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает получение углеродного магнитного композиционного материала: железо/, никель/, кобальт/углерод с высокими магнитными свойствами, без допол-

нительной активации карбонизированного продукта и использования специального оборудования.

Литературные источники

- 1) Авторское свидетельство SU 1347973, МПК B01J 37/02, B01J 28/128, опубл. 30.10.1987
- 2) RU 2394849, C08J 5/00, B82B 3/00, B01J 21/18, C07C 5/41, 20.07.2010
- 3) RU 2506224, C08J 3/28, B82B 3/00, C08K 3/10, H01F 1/20, H01F 1/42, 10.02.2014
- 4) CN 101502789, опубл. 12.08.2009
- 5) RU 2023660, C01B 31/08, B01J 20/32, 30.11.1994
- 6) RU 2445156, B01J 20/20, B01J 20/30, C01B 31/08, 20.03.2012
- 7) Qianqian Shi and etc. Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 4256-4260.
- 8) Akhmedov V.M., Alfadul S., and etc. Modification of industrial divinyl rubber by oxidative chlorophosphorylation and assessment of metal ion removal efficiency of obtained polymer sorbent. Polish J. Chem. Tech. 17, 112-118.
- 9) Davidescu C.M. and etc. Synthesis, characterization, and Ni(II) ion sorption properties of poly(styrene-co-divinylbenzene) functionalized with aminophosphonic acid groups. Polym. Bull. 2013: 70: 277-91.
- 10) Патент Азербайджана AZ I 20080072, B01J 20/22, B01D 39/04 C08B 15/05 C02F 1/28, 28.09.2008

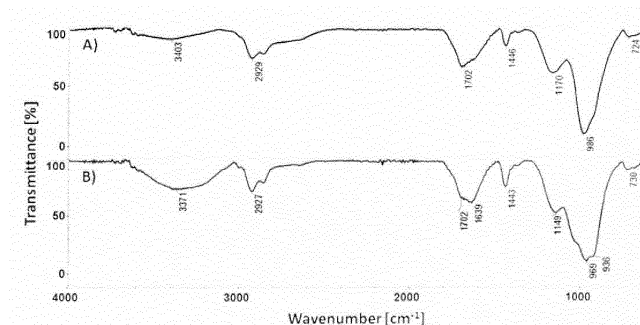
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения магнитного углеродного композиционного материала, включающий модификацию полимера обработкой раствором солей металлов, фильтрацию, сушку и карбонизацию термической деструкцией, отличающийся тем, что фосфорсодержащий полимер сшитой структуры на основе дивинильного, или бутадиен-стирольного, или бутадиен-нитрильного каучука, полученный реакцией окислительного хлорфосфорилирования, модифицируют раствором соли кобальта, или соли никеля, или соли железа, а карбонизацию проводят при нагревании до 850°C со скоростью нагрева 1°C/мин и скорости потока синтетического воздуха 35 мл/мин.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10^{-3} М.

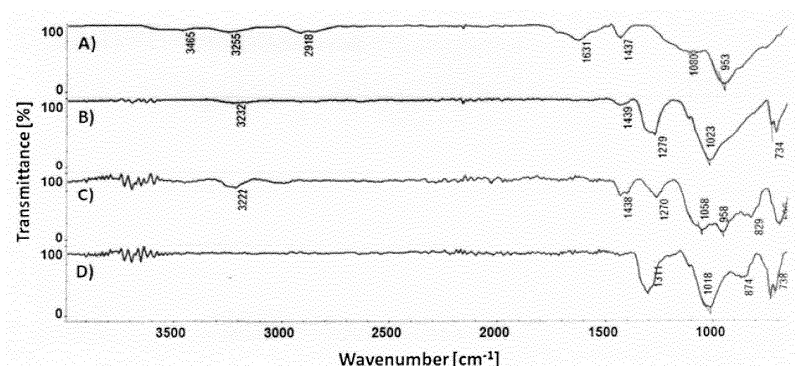
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10^{-3} М.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10^{-3} М.



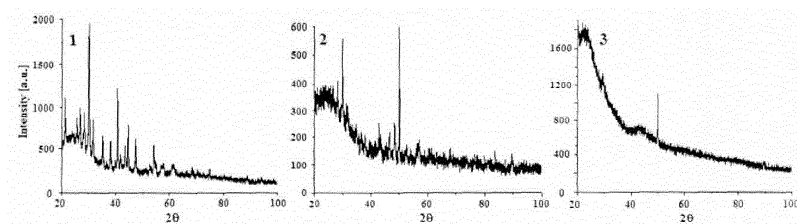
Фиг. 1 Спектры ПК-Фурье:

A) фосфорсодержащий полимер и B) его металлсодержащая форма (Ni^{2+})

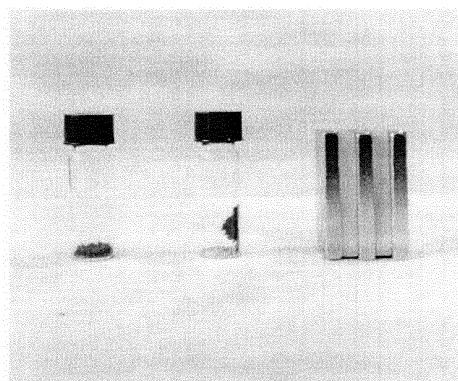


Фиг. 2 Спектры ИК-Фурье:

A) УМ, B) Co - УММ, C) Fe - УММ,
D) Ni-УММ



Фиг. 3 Рентгеноструктурный анализ образцов:
1 □ Ni-УММ; 2 □ Co-VIM, 3 □ Fe - УММ



Фиг. 4

