

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092995** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.01.31

(51) Int. Cl. **C01G 53/04** (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.12.30

(54) **СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА ^{62}Ni В ОКСИД ^{62}NiO**

(31) **2020125168**

(32) **2020.07.21**

(33) **RU**

(71) Заявитель:

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ
В.Г. ХЛОПИНА" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Легин Евгений Корнельевич, Хохлов
Михаил Львович, Мирославов
Александр Евгеньевич, Трифонов
Юрий Иванович (RU)**

(74) Представитель:

Бирагова Я.В. (RU)

(57) Изобретение относится к технологии изотопных материалов и может быть использовано для термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO , пригодный в качестве мишенного материала для получения изотопа ^{63}Ni для производства β -вольтаических источников тока. Способ включает приготовление смеси, содержащей диметилглиоксимат ^{62}Ni и щавелевую кислоту (при весовом отношении щавелевой кислоты и диметилглиоксимата никеля от 1:0.5 до 1:0.55) и спирт (этанол или изопропанол) в количестве от 3 до 4 мл на грамм твердых компонентов, перемешивание исходной вязко-текучей массы в течение 1.5-2.0 ч, высушивание при температуре 80-90°C, нагревание полученного промежуточного продукта при 250-260°C в течение 1,5-2 ч и прокаливание при 400-450°C в течение 1,5-2 ч. Предлагаемый способ обеспечивает количественную конверсию диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}Ni .

A1

202092995

202092995

A1

Способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO

Изобретение относится к технологии изотопных материалов и может быть использовано для получения оксида никеля ^{62}NiO из диметилглиоксимата ^{62}Ni [$^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$]. Научно-технический и коммерческий интерес к изотопу ^{62}Ni связан с тем, что при его облучении нейтронами образуется изотоп ^{63}Ni с периодом полураспада 100 лет, который в настоящее время считается наиболее подходящим изотопом для создания β -вольтаических источников тока [см., например, Хачатурян А.Е., Смирнов М.Н., Ротманов К.В., Бета-вольтаические источники питания на основе изотопа Ni-63 и способы их изготовления, Вестник Димитровградского инженерно-технологического института, 2018, 2(16), С. 18-24]. Удельная мощность β -вольтаических источников питания на основе ^{63}Ni многократно превосходит удельную мощность литий-ионных аккумуляторов. Мягкое β -излучение изотопа ^{63}Ni (средняя энергия 17 кэВ, максимальная энергия 67 кэВ) и отсутствие гамма-излучения обеспечивают стабильность электрофизических параметров и радиационную безопасность β -вольтаической батареи в течение длительного времени (50-60 лет). Для изготовления радиационно безопасной β -вольтаической батареи необходим ^{63}Ni , не содержащий долгоживущих гамма-излучателей. Поэтому перед нейтронным облучением ^{62}Ni необходимо максимально эффективно очистить от примесных металлов (Co, Mn, Cr, Fe и др.), при нейтронной активации которых образуются долгоживущие гамма-излучатели.

Одним из наиболее простых и высокоэффективных способов очистки никеля от примесных металлов является осаждение никеля из водных растворов диметилглиоксимом (DMGH_2). Кроме никеля DMGH_2 осаждает только палладий и платину, которые являются нехарактерными примесями в никеле. Осадок диметилглиоксимата никеля хорошо фильтруется через фильтры средней пористости, легко промывается водой, полностью теряет воду при 120-140 °С и является стандартной формой весового определения никеля [Алексеев В.Н. Количественный анализ. М. Химия. 1972, с. 183]. Диметилглиоксим применяют в гидрометаллургии для селективного осаждения никеля из никель-содержащих технологических растворов и сточных вод гальванического производства, а так же из растворов от утилизации отработавших литий-ионных аккумуляторов и других никель-содержащих источников тока [Xiangping Chen, Yongbin Chen, Tao Zhou et al., Waste Management 2015, vol. 38, pp. 349-356; РФ патент 2010012(13); Google patent WO2011027094A1; US patent 4500324A], в том числе, из сточных вод, содержащих изотоп ^{63}Ni [C.Gautier, C.Colin, C.Garcia, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2016, Vol. 308, pp. 261-270].

Несмотря на простоту и эффективность очистки никеля с помощью диметилглиоксима, радиационная нестойкость диметилглиоксимата никеля не позволяет использовать это соединение в качестве мишени для получения изотопа ^{63}Ni . Поэтому перед облучением диметилглиоксимат никеля должен быть переведен в химическую форму, пригодную для нейтронного облучения. Наиболее подходящим соединением для этой цели является оксид никеля ^{62}NiO .

В аналитической практике применяется способ термической конверсии миллиграммовых количеств $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля NiO нагреванием при 400-500 °С [Алексеев В.Н. Количественный анализ. М. Химия. 1972 г., с. 183].

Указанный способ взят в качестве прототипа, так как по своей сущности и техническому результату является наиболее близким к заявляемому техническому решению. Существенный недостаток способа-прототипа заключается в том, что при термической обработке $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ происходит частичная потеря никеля в результате возгонки в области 250 °С.

Проводя терморазложение диметилглиоксимата никеля в соответствии со способом, выбранным в качестве прототипа, мы показали, что при навесках вещества 100-150 мг потеря никеля составляет 15-20 %. При дальнейшем увеличении количества $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ нагревание в области 250-280 °С приводит к вспышке и распылению вещества. Неконтролируемый характер терморазложения создает большие трудности для приготовления оксида никеля термической обработкой $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$.

Задачей изобретения является создание способа количественной конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в ^{62}NiO , направленного на устранение потерь никеля при термической конверсии диметилглиоксимата.

Техническим результатом изобретения является способ термической конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид ^{62}NiO с количественным выходом. Для решения задачи предложен способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO при котором диметилглиоксимат никеля смешивают с щавелевой кислотой (дигидратом) при весовом отношении от 1:0.5 до 1:0.55, добавляют спирт (этанол или изопропанол) в количестве от 3 до 4 мл на грамм твердых компонентов, образовавшуюся массу перемешивают в течение полутора-двух часов, нагревают до 80-90 °С, выдерживают при этой температуре до прекращения изменения веса (1.5-2 ч), образовавшийся промежуточный продукт нагревают до 250-260 °С и выдерживают при этой температуре в течение полутора-двух часов, далее повышают температуру до 400-450 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения изменения веса полученного оксида никеля (1.5-2 ч).

Указанные интервалы соотношения реагентов в смеси и длительность отдельных стадий термообработки являются оптимальными и обеспечивают количественную конверсию диметилглиоксимата никеля в оксид никеля.

Согласно результатам рентгенофазового анализа полученный в результате терморазложения диметилглиоксимата никеля по предложенному способу продукт представляет собой кристаллический оксид никеля β -NiO.

Выход конверсии Ni(DMGH)₂ в NiO определяли следующим образом. Навеску диметилглиоксимата никеля (100-120 мг) (M₁) переводили в оксид никеля по предлагаемому выше способу. Продукт растворяли в разбавленной соляной кислоте, раствор выпаривали до влажных солей, добавляли воду и осаждали никель диметилглиоксимом по стандартной аналитической методике. Осадок диметилглиоксимата никеля промывали горячей водой и сушили при 120-130 °С до постоянного веса (M₂). Выход конверсии (%) определяли как отношение M₂ * 100/M₁.

Выход конверсии Ni(DMGH)₂ в оксид никеля по предлагаемому способу составил 99.6±0.6%.

Таким образом, предлагаемый способ решает основную задачу изобретения – обеспечивает количественную конверсии Ni(DMGH)₂ в оксид никеля.

Ниже приведены примеры реализации изобретения.

Поскольку различием химических свойств ⁶²Ni и природного никеля можно пренебречь, основная часть экспериментов была выполнена с использованием диметилглиоксимата никеля природного изотопного состава. В примере 4 показано, что замена в Ni(DMGH)₂ природного никеля на изотоп ⁶²Ni не влияет на полноту конверсии.

Пример 1.

К навеске Ni(DMGH)₂ (5.1225 г) добавляют H₂C₂O₄*2H₂O (2.6006 г) и изопропанол (30.8 мл). Весовое отношение H₂C₂O₄*2H₂O и Ni(DMGH)₂ в исходной реакционной смеси равняется 1:0.50, содержание изопропанола составляет 4 мл на грамм твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение полутора часов. Полученную светло-зелёную вязко-текучую массу нагревают до 80 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 250 °С, выдерживают при этой температуре в течение полутора часов, нагревают до 400 °С и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 1.3139 г. Выход конверсии Ni(DMGH)₂ в оксид никеля 99.5 % .

Пример 2.

К навеске $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (4.0980 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.2083 г) и этанол 18.9 мл. Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0.54, содержание этанола составляет 3 мл на грамм твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение полутора часов. Полученную светло-зелёную вязко-текучую массу нагревают до 85°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 255°C , выдерживают при этой температуре в течение двух часов, нагревают до 450°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 1.0532 г. Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99.7%.

Пример 3.

К навеске $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (3.6882 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.9179 г) и этанол (19.6 мл). Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0.52, содержание этанола составляет 3.5 мл на грамм твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 1.2 часа. Полученную светло-зелёную вязко-текучую массу нагревают до 90°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 260°C , выдерживают при этой температуре в течение 1.2 часа, нагревают до 450°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля NiO 0.9470 г. Выход конверсии $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99.6 % .

Пример 4.

К навеске $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ (0.5327 г) добавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2929 г) и изопропанол (2.64 мл). Весовое отношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в исходной реакционной смеси равняется 1:0.55, содержание изопропанола составляет 3.2 мл на грамм твердых компонентов. Полученную красную вязко-текучую реакционную массу перемешивают в течение 2 часов. Полученную светло-зелёную вязко-текучую массу нагревают до 85°C и выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса. Образовавшийся промежуточный твердый продукт (полупродукт) нагревают до 255°C , выдерживают при этой температуре в течение полутора часов, нагревают до 400°C и прокаливают при этой температуре до постоянного веса. Вес полученного оксида никеля ^{62}NiO 0.1411 г. Выход конверсии $^{62}\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ в оксид никеля 99.4 %

Способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO

Формула изобретения

Способ термической конверсии диметилглиоксимата ^{62}Ni в оксид ^{62}NiO , отличающийся тем, что диметилглиоксимат ^{62}Ni смешивают с дигидратом щавелевой кислоты при весовом отношении щавелевой кислоты и диметилглиоксимата ^{62}Ni от 1:0.5 до 1:0.55, добавляют спирт в количестве от 3 до 4 мл на грамм твердых компонентов, полученную вязко-текучую массу перемешивают в течение полутора-двух часов, нагревают до 80-90 °С, выдерживают при этой температуре до прекращения уменьшения веса, образовавшийся промежуточный продукт нагревают до 250-260 °С и выдерживают при этой температуре в течение полутора-двух часов, далее повышают температуру до 400-450 °С и прокаливают при этой температуре до прекращения изменения веса полученного оксида никеля.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202092995

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C01G 53/04 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01G 53/00, 53/04, C22B 23/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Espacenet, Patentscope, USPTO, PUPTO, J-PlatPat, KIPRIS, SIPO, elibrary.ru, Embase, Reaxys, Google

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	АЛЕКСЕЕВ В.Н., Количественный анализ, Москва, «Химия», 1972 с. 188-190	1
A	RU 2010012 C1 (НАУЧНО-ВНЕДРЕНЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ЭЧТЕХ») 1994-03-30 с. 3 правый столбец	1
A	WO 2011/027094 A1 (HILL MARCUS JOHN, BROWN DAVID WILLIAM, HOGG DAVID JOSEPH PHILIP) 2011-03-10 с. 4	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

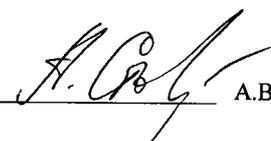
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **23/09/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины


А.В. Чебан