

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2593392

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-петербургский политехнический университет Петра Великого" ФГАОУ ВО "СПбПУ" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015121189

Приоритет изобретения 03 июня 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 12 июля 2016 г.

Срок действия патента истекает 03 июня 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015121189/07, 03.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.06.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.06.2015

(45) Опубликовано: 10.08.2016 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2384909 C1, 20.03.2010. RU 2332356 C1, 27.08.2008. CN 104361971 A, 18.02.2015. WO 2014091447 A1, 19.06.2014. US 20130299732 A1, 14.11.2013.

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,
29, ФГАОУ ВО "СПбПУ", отдел
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Демидов Александр Иванович (RU),
Полатайко Ирина Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-петербургский
политехнический университет Петра
Великого" ФГАОУ ВО "СПбПУ" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

(57) Реферат:

Способ получения ферромагнитной жидкости включает растворение в воде двойной соли железа - соли Мора, с последующим парциальным окислением раствора перекисью водорода до соотношения $Fe^{3+}:Fe^{2+}=1,7-2:1$ из расчета 2,7-3 моль Fe^{2+} /моль H_2O_2 , контроль ведут при помощи окислительно-восстановительного электрода Fe^{2+}/Fe^{3+} . Затем парциально окисленный раствор покапельно, при интенсивном перемешивании, смешивают с водным раствором аммиака. Далее при помощи магнита ведут осаждение высокодисперсных частиц магнетита и разделение образовавшейся смеси на твердую и жидкую фазы. Производят многократную промывку

твердой фазы водой до pH 7 и обработку полученных в твердой фазе частиц магнетита раствором стабилизатора маннитола при перемешивании. Готовую суспензию отстаивают, твердую фазу отделяют от жидкой с помощью магнита, маточный раствор удаляют. Предложенный способ обеспечивает получение ферромагнитной жидкости с магнитными наночастицами со средним размером 7,1-9,7 нм и узким распределением их по размерам, Указанная жидкость обладает высокой удельной намагниченностью насыщения и высокой устойчивостью в течение длительного периода времени, что является техническим результатом изобретения. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01F 1/28 (2006.01)*B82B* 3/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015121189/07, 03.06.2015

(24) Effective date for property rights:
03.06.2015

Priority:

(22) Date of filing: 03.06.2015

(45) Date of publication: 10.08.2016 Bull. № 22

Mail address:

195251, Sankt-Peterburg, ul. Politekhnikeskaja, 29,
FGAOU VO "SPbPU", otdel intellektualnoj
sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Demidov Aleksandr Ivanovich (RU),
Polatajko Irina Andreevna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-peterburgskij
politekhnikeskij universitet Petra Velikogo"
FGAOU VO "SPbPU" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING FERROMAGNETIC LIQUID**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: method of producing ferromagnetic liquid involves dissolving in water double salt of iron-salt, followed by partial oxidation of hydrogen peroxide solution to ratio $Fe^{3+}:Fe^{2+}=1.7-2:1$ in an amount of 2.7-3 mol of $Fe^{2+}/mol H_2O_2$, control is performed by means of redox electrode Fe^{2+}/Fe^{3+} . Then partially oxidised solution, with intense stirring, is mixed in droplets with aqueous ammonia solution. Then by means of magnet is precipitated fine particles of magnetite and separation of obtained mixture into solid and liquid phases. Solid

phase is multiple washed with water to pH 7 and processing obtained in solid phase of magnetite particles with solution of mannitol stabilizer while stirring. Finished suspension is settled, solid phase is separated from liquid by means of magnet, mother solution is removed. Proposed method ensures production of ferromagnetic liquid with magnetic nano particles with average size of 7.1-9.7 nm and narrow distribution of their size.

EFFECT: said liquid has high specific saturation magnetisation and high stability for long period of time.
1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к области получения магнитных материалов, диспергированных в жидкости, и может быть использовано в области биомедицины, восстановления окружающей среды, спинтронике и других.

Известен способ получения концентрата магнитной жидкости [РФ патент РФ №2057380] путем осаждения высокодисперсного магнетита с узким распределением по размеру частиц из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа аммиаком при их совместном сливе непрерывным способом в реакторе идеального вытеснения, при этом рН реакционной среды и температура поддерживаются постоянными и оптимальными за счет образования буфера $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ в пределах рН 9-10, а температура 40-60°C. Промывка осадка и пептизация идут при нагревании в растворе олеиновой кислоты в керосине. Недостатком способа является то, что концентрат магнитной жидкости содержит высокодисперсный магнетит, олеиновую кислоту и керосин, наличие в конечном продукте керосина 41 мас.% делает невозможным его использование в области биомедицины. Способ осуществляется при повышенных температурах, что требует применения дополнительной аппаратуры и усложняет и удорожает процесс получения магнитной жидкости.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения магнитной жидкости, включающий парциальное окисление ионов двухвалентного железа, содержащихся в растворе, водным раствором пероксида водорода, осаждение высокодисперсных частиц магнетита щелочным раствором, выделение маточного раствора и стабилизацию частиц магнетита, после стабилизации частиц магнетита и пептизации их в дисперсионной среде с получением эмульсии из нее выделяют магнитную жидкость.

Парциальное окисление ионов двухвалентного железа, содержащихся в растворе, проводят пероксидом водорода из расчета 0,5 моль H_2O_2 /моль двухвалентного железа. До или после парциального окисления ионов двухвалентного железа, содержащихся в растворе, в него добавляют серную кислоту в количестве 0,33 моль/моль FeSO_4 . После стабилизации частиц магнетита и пептизации их в дисперсионной среде с получением эмульсии из нее выделяют магнитную жидкость. В маточный раствор добавляют при перемешивании СаО. После удаления образовавшегося осадка CaSO_4 маточный раствор смешивают с новой порцией парциально окисленного раствора двухвалентного железа для получения дополнительного количества магнитной жидкости [РФ патент №2384909].

Недостатком способа является невыгодное соотношение между молем пероксида водорода и молем двухвалентного железа (0,5:1) при парциальном окислении ионов двухвалентного железа. В данном случае все ионы железа(II) в растворе будут окислены до ионов железа(III) и образование магнетита станет невозможным. Поскольку на практике очень трудно выдержать указанное соотношение из-за нестойкости растворов пероксида водорода и сульфата железа, то образование магнетита по-видимому происходит с малым выходом, и осадок состоит преимущественно из частиц смешанного оксида $m\text{FeO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $m \neq n$, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах жидкости. В указанном способе получения магнитной жидкости отсутствует контроль за выполнением соотношения между количеством ионов двухвалентного железа к количеству ионов трехвалентного железа при парциальном окислении ионов двухвалентного железа, необходимо, чтобы оно было 1:2, для получения магнетита с высокими магнитными характеристиками.

Задачей является получение ферромагнитной жидкости с магнитными наночастицами малого размера и узкого распределения по размерам, обладающей высокой удельной намагниченностью насыщения и устойчивой в течение длительного периода времени,

простым способом.

Для решения задачи предложен способ получения ферромагнитной жидкости, включающий растворение в воде двойной соли железа - соли Мора, с последующим парциальным окислением раствора перекисью водорода до соотношения $Fe^{3+}:Fe^{2+}=1,7-$
5 2:1 из расчета 2,7-3 моль Fe^{2+} /моль H_2O_2 , где контроль необходимого для окисления количества перекиси водорода ведут при помощи окислительно-восстановительного электрода Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Затем парциально окисленный раствор покапельно при интенсивном перемешивании
10 смешивают с водным раствором аммиака.

Далее при помощи магнита ведут осаждение высокодисперсных частиц магнетита и разделение образовавшейся смеси на твердую и жидкую фазы.

Затем производят многократную промывку твердой фазы водой до pH 7 и обработку полученных в твердой фазе частиц магнетита раствором стабилизатора маннитола при
15 перемешивании.

Готовую суспензию отстаивают, твердую фазу отделяют от жидкой с помощью магнита, маточный раствор удаляют.

Двойная соль железа - соль Мора - обладает высокой устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Это позволяет точнее задавать отношение железа(II) к железу(III)
20 в образующемся растворе. Расчетным путем установлено, что отношение $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ должно быть 2:1, тогда на 1 моль Fe^{2+} и 2 моль Fe^{3+} идет 1 моль пероксида водорода. Экспериментально установлено, что соотношение $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ может иметь интервальный характер 1,7-2:1, что обеспечивает получение ферромагнитной жидкости с
25 наночастицами малого размера и узкого распределения по размерам, обладающей высокой удельной намагниченностью насыщения и устойчивой в течение длительного периода времени, простым способом.

При окислении раствора соли Мора необходим контроль расходуемого количества пероксида водорода, являющегося очень неустойчивым соединением, с целью задания
30 точного соотношения между ионами железа(II) и железа(III) в окисленном растворе.

Применение окислительно-восстановительного электрода ($Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$) позволяет просто и надежно контролировать соотношение $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ в получаемом растворе, измеряя электродвижущую силу (ΔE) цепи (-)Ag, AgCl|KCl|| $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt(+)$, которая
35 изменяется в зависимости от соотношения $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ (см. табл. 1).

40

45

Таблица 1

Значения ЭДС цепи (–) Ag, AgCl| KCl || Fe³⁺, Fe²⁺ |Pt (+) в зависимости от соотношения Fe³⁺ к Fe²⁺ в растворе

Fe ³⁺ /Fe ²⁺	ΔE, В
1/999999	0,215
1/99999	0,274
1/9999	0,333
1/999	0,392
1/99	0,452
1/9	0,514
1/5	0,529
0,2/0,8=1/4	0,534
0,4/0,6=2/3	0,560
0,6/0,4=3/2	0,580
1,7/1	0,584
1,8/1	0,585
1,9/1	0,587
2/1	0,588
0,8/0,2=1/4	0,606

Смешение раствора соли Мора с раствором аммиака производилось путем покапельного введения профильтрованного раствора солей железа в 25%-ный раствор аммиака при интенсивном перемешивании, при этом средний размер частиц уменьшается, и распределение по размерам сужается. Быстрое смешение растворов двойных солей и аммиака приводило в конечном счете к образованию частиц с более широким распределением по размерам.

В качестве стабилизатора использован раствор маннитола, при этом удается получить ферромагнитную жидкость на водной основе, так как указанный стабилизатор совместим с водой. Существенным преимуществом маннитола является невысокая вязкость, что позволяет получить устойчивую ферромагнитную жидкость с высокой удельной намагниченностью насыщения.

Совокупность отличительных признаков является необходимой и достаточной для решения поставленной задачи.

Растворимость маннитола в воде достаточно высока, но уже 25%-ный раствор готовится при незначительном нагревании, при остывании возможна частичная кристаллизация раствора. Возможно использование более концентрированных растворов указанного стабилизатора при создании необходимых условий для хранения магнитной жидкости, например, особого температурного режима.

Многokrатное промывание осадка до pH 7 позволяет предотвратить коагуляцию наночастиц магнетита и обеспечивает в дальнейшем взаимодействие магнитных наночастиц с молекулами стабилизатора. Также возможность получения ферромагнитных жидкостей при pH нейтральной среды позволяет говорить о более широких возможностях применения готового продукта, в том числе и в биомедицинских целях.

После добавления стабилизатора суспензия отстаивается, разделяется на жидкую и

твердую фазы с помощью магнита с целью удаления посторонних примесей, содержащихся в маточном растворе, и лишней воды из ферромагнитной жидкости.

В 125 мл дистиллированной воды растворяли 9 г соли Мора при перемешивании.

5 Далее при наличии контроля по окислительно-восстановительному электроду $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (см. табл. 1) необходимого количества 6%-ной перекиси водорода проводилось окисление раствора соли железа до соотношений $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1,7:1$, $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1,85:1$, $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$. В другие колбы наливали по 38 мл 25%-ного раствора аммиака, затем по капельно при интенсивном перемешивании вводили парциально окисленный раствор солей железа в раствор аммиака. Далее колбы с образовавшимися растворами 10 устанавливали на постоянные магниты. Время разделения частиц магнетита от маточного раствора составляло не более 30 минут.

Маточный раствор сливали, удерживая магнитный осадок на дне колбы магнитом, затем доводили до прежнего объема дистиллированной водой и тщательно 15 перемешивали. Многократно промывали осадок магнетита: примерно две трети раствора сливали, осторожно удерживая осадок на дне колбы магнитом, далее к осадку добавляли дистиллированную воду, тщательно перемешивали и устанавливали вновь на магнит. Операцию повторяли до тех пор, пока pH раствора не достигал устойчиво 7. После того как последний промывной раствор был слит на две трети, загущенную 20 ферромагнитную жидкость обрабатывали раствором стабилизатора маннитола при разных концентрациях.

Использовали, например, 10, 15 и 20%-ные растворы маннитола в воде. Эксперименты показали, что 40-50 мл раствора маннитола указанных концентраций достаточно для стабилизации приготовленных магнитных жидкостей по приведенной выше схеме. 25 Опытным путем также установлено, что концентрации маннитола ниже 5% недостаточно для стабилизации наночастиц ферромагнитной жидкости на длительный срок.

Таким образом, получали ферромагнитные жидкости с магнитными наночастицами со средним размером 7,1-9,7 нм и узким распределением по размерам, обладающие 30 высокой удельной намагниченностью насыщения 71-81 Гс·см³/г, а также высокой устойчивостью в течение длительного периода времени.

Формула изобретения

Способ получения ферромагнитной жидкости, включающий парциальное окисление ионов двухвалентного железа, содержащихся в растворе соли железа(II), водным 35 раствором пероксида водорода, смешением полученного раствора с водным раствором аммиака, осаждение высокодисперсных частиц магнетита, удаление маточного раствора и стабилизацию полученных частиц магнетита, отличающийся тем, что в качестве соли железа(II) берут соль Мора, парциальное окисление ионов двухвалентного железа раствором пероксида водорода проводят при контролируемом потенциале 40 окислительно-восстановительного электрода до соотношения $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=1,7-2:1$ из расчета 2,7-3 моль Fe^{2+} /моль пероксида водорода, смешение парциально окисленного раствора соли Мора с водным раствором аммиака проводят по капельно при интенсивном перемешивании, после разделения смеси на твердую и жидкую фазы 45 проводят многократную промывку твердой магнитной фазы водой до pH 7, стабилизацию полученных частиц магнетита ведут раствором маннитола в воде, после чего суспензию отстаивают до разделения на жидкую и твердую фазы с помощью магнита.