



(51) МПК
C01F 11/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 11/00 (2020.02); *C01G 49/0036* (2020.02); *B01J 23/002* (2020.02); *B01J 23/02* (2020.02); *B01J 23/745* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2020107443, 18.02.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.02.2020

Дата регистрации:
12.08.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.02.2020

(45) Опубликовано: 12.08.2020 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50,
стр. 38, ИФ СО РАН, отдел патентной и
изобретательской работы

(72) Автор(ы):

Князев Юрий Владимирович (RU),
Тарасов Антон Сергеевич (RU),
Платунов Михаил Сергеевич (RU),
Кирик Надежда Павловна (RU),
Рабчевский Евгений Владимирович (RU),
Шишкина Нина Николаевна (RU),
Баяков Олег Артемьевич (RU),
Соловьёв Леонид Александрович (RU),
Аншиц Александр Георгиевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Федеральный
исследовательский центр "Красноярский
научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО
РАН, КНЦ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: YUMASHEV V.V. et al. Composition,
structure and reduction reactivity of composite
materials of the α -Fe₂O₃-CaFe₂O₄ system by
hydrogen, Journal of Siberian Federal University,
2019, v. 12(1), pp. 54-72. RU 2534992 C1,
10.12.2014. US 10427138 B1, 01.10.2019. JP
2006297324 A, 02.11.2006. JP 2006255677 A,
28.09.2006. JP 2009160485 A, 23.07.2009. (см.
прод.)

(54) Способ получения материала, проявляющего газочувствительные и каталитические свойства, на основе CaFe₂O₄

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при создании газоаналитических устройств и катализаторов для окислительных процессов. Для получения материала на основе CaFe₂O₄, проявляющего газочувствительные и каталитические свойства, готовят шихту из реактивных препаратов, проводят прессование образца и его прокаливание. В качестве исходных

соединений используют Fe₂O₃ и CaO. Прокаливание проводят при температуре 1000°C в течение 4 ч в инертной атмосфере гелия. Изобретение позволяет упростить получение материала на основе CaFe₂O₄, обладающего фазовой и химической однородностью, газочувствительного по отношению к кислороду

и активного в процессе глубокого окисления метана. 1 ил., 3 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

МОHAMMAD ISMAIL et al. The performance of Fe₂O₃-CaO Oxygen Carriers and the Interaction of Iron Oxides with CaO during Chemical Looping Combustion and H₂ production, Energy Procedia, 2014, v. 63, pp. 87 - 97.

R U 2 7 2 9 7 8 3 C 1

R U 2 7 2 9 7 8 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 11/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01F 11/00 (2020.02); *C01G 49/0036* (2020.02); *B01J 23/002* (2020.02); *B01J 23/02* (2020.02); *B01J 23/745* (2020.02)

(21)(22) Application: 2020107443, 18.02.2020

(24) Effective date for property rights:
18.02.2020Registration date:
12.08.2020

Priority:

(22) Date of filing: 18.02.2020

(45) Date of publication: 12.08.2020 Bull. № 23

Mail address:

660036, g. Krasnoyarsk, ul. Akademgorodok, 50,
str. 38, IF SO RAN, otdel patentnoj i
izobretatelskoj raboty

(72) Inventor(s):

Knyazev Yuriy Vladimirovich (RU),
Tarasov Anton Sergeevich (RU),
Platunov Mikhail Sergeevich (RU),
Kirik Nadezhda Pavlovna (RU),
Rabchevskij Evgenij Vladimirovich (RU),
Shishkina Nina Nikolaevna (RU),
Bayukov Oleg Artemevich (RU),
Solovev Leonid Aleksandrovich (RU),
Anshits Aleksandr Georgievich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (FITS KNTS SO RAN, KNTS SO RAN)
(RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING MATERIAL HAVING GAS-SENSITIVE AND CATALYTIC PROPERTIES, BASED ON CaFe_2O_4**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in making gas analytical devices and catalysts for oxidative processes. To obtain material based on CaFe_2O_4 , having gas-sensitive and catalytic properties, charge is prepared from reactive preparations, the sample is pressed and calcined. Starting compounds used are Fe_2O_3 and CaO .

Calcination is carried out at temperature of 1,000 °C for 4 hours in inert helium atmosphere.

EFFECT: invention simplifies production of material based on CaFe_2O_4 , having phase and chemical homogeneity, gas-sensitive to oxygen and active in deep oxidation of methane.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением функционального материала, феррита кальция CaFe_2O_4 , с управляемыми электронными транспортными свойствами и может найти применение при создании новых недорогих типов современных газоаналитических устройств и катализаторов для окислительных процессов.

Выполненный патентный и литературный анализ показал следующие известные способы получения феррита кальция CaFe_2O_4 , который тестировался в качестве катализаторов конверсии углеводородного топлива, фотокатализатора, носителя кислорода в химических циклических процессах окисления.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , который тестировали в качестве катализатора в конверсии метана и углекислого газа в синтез-газ [патент US №10427138 B1, B01J 23/78, C01B 3/40, опубл. 01.10.2019]. CaFe_2O_4 получали из смеси нитратов железа и кальция, которую нагревали на воздухе со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C и выдерживали 6 часов.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , который тестировали в качестве носителя кислорода в циклическом процессе газификации твердого углеродсодержащего топлива [патент US №10030204 B1, C10J 3/46, опубл. 24.07.2018]. CaFe_2O_4 получали из нитратов железа и кальция, которые смешивали с лимонной кислотой. Смесь нагревали на воздухе со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C и выдерживали 6 часов.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , который тестировали в качестве носителя кислорода в процессе химического циклического окисления твердого топлива [патент US №9557053 B1, F23C 13/08, F23C 10/01, опубл. 31.01.2017]. CaFe_2O_4 получали из нитратных или ацетатных солей железа и кальция, которые растворяли в диэтиленгликоле. Далее раствор нагревали до $200\text{-}250^\circ\text{C}$ в микроволновой печи и выдерживали 30-45 мин, осадок промывали деионизованной водой, центрифугировали, сушили при 100°C в течение ночи и прокаливали на воздухе при $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ 6 часов.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , который далее использовался для приготовления фотокатализатора $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с p-n гетеропереходом [патент CN №106824207 A, B01J 23/78; B01J 35/00; C02F 1/30, опубл. 13.06.2017]. CaFe_2O_4 получали растворением хлоридов железа и кальция в деионизованной воде, добавлением в раствор оксалата натрия, равномерным перемешиванием и регулированием pH смеси с помощью щелочного раствора. Далее реакцию смесь помещали в реакционный сосуд для проведения гидротермальной реакции, после охлаждали до комнатной температуры, отстаивали, регулировали pH смеси, осадок центрифугировали, промывали, сушили, измельчали и проводили короткую термическую обработку.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , который тестировался в качестве фотокатода при разложении воды [Shintaro Ida, Keisuke Yamada, Takuya Matsunaga, Hidehisa Hagiwara, Yasumichi Matsumoto, Tatsumi Ishihara. Preparation of p-Type CaFe_2O_4 Photocathodes for Producing Hydrogen from Water// J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 17343-17345]. CaFe_2O_4 получали из кристаллогидратов ацетата кальция и нитрата железа, которые растворяли в деионизованной воде, добавляли полиэтиленгликоль, испаряли растворитель при перемешивании при 120°C , прокаливали при 450°C в течение 2 часов и при 1050°C в течение 10 часов.

Недостатками приведенных способов получения феррита кальция являются многостадийность и трудоемкость, необходимость тщательного контроля протекающих процессов на каждой стадии получения, использование нитратных солей или нитратных

растворов, не исследовались электронные транспортные свойства полученных материалов.

Известен способ получения CaFe_2O_4 , для которого было исследовано изменение электросопротивления в присутствии паров органических соединений, включающих этанол, изопропанол, ацетон, аммиак, толуол, гексан и CO , при 200°C [Andris Sutka, Margus Kodu, Rainer Pärna, Raando Saar, Inna Juhneveica, Raivo Jaaniso, Vambola Kisand. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor // Sensors and Actuators B, 2016, V. 224, P. 260-265]. CaFe_2O_4 получали из кристаллогидратов нитратов кальция и железа, в раствор нитратов добавляли лимонную кислоту в мольном отношении нитраты: лимонная кислота = 1:1 и 26% раствор гидроксида аммония для поддержания нейтрального значения pH, испаряли воду при перемешивании при 80°C , полученный гель далее сушили в течение 24 часов при 60°C , далее нагревали до 250°C для инициирования реакции самовозгорания, полученный порошок прессовали при 5 МПа и прокаливали при 850°C в течение 3 часов.

Очевидным недостатком способа является многостадийность и длительность процесса, использование нитратных растворов, отсутствие данных для полученного материала по влиянию парциального давления кислорода на значение электросопротивления.

Наиболее близким способом к заявляемому изобретению является способ получения феррита кальция CaFe_2O_4 , для которого получены данные по изменению электросопротивления при разных парциальных давлениях кислорода [V.V. Kharton, E.V. Tshipis, V.A. Kolotygin, M. Avdeev, A.P. Viskup, C. Waerenborgh, J.R. Frade. Mixed Conductivity and Stability of $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$. Journal of The Electrochemical Society, 2008, V. 155 (3), P. 13-P20]. CaFe_2O_4 получали через глицин-нитратный синтез. В раствор нитратных солей железа и кальция добавляли глицин в мольном отношении глицин/нитраты = 2, нагревали до самовозгорания, полученный порошковый материал отжигали при 900°C в течение 2 часов, прессовали при 150-200 МПа и прокаливали на воздухе при 1147°C в течение 15 часов с последующим медленным охлаждением. Очевидным недостатком этого способа является многостадийность процесса, его длительность, использование нитратных растворов.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка нового, более простого способа получения феррита кальция CaFe_2O_4 , газочувствительного по отношению к кислороду и активного в процессе глубокого окисления метана.

Техническим результатом изобретения является более простой, экономичный способ получения материала на основе CaFe_2O_4 , обладающего управляемыми электронными транспортными свойствами и каталитическими свойствами в процессе глубокого окисления метана.

Технический результат достигается тем, что способ получения материала, проявляющего газочувствительные и каталитические свойства на основе CaFe_2O_4 , включает в себя приготовление шихты из реактивных препаратов, прессование образца и его прокаливание, новым является то, что в качестве исходных соединений используются Fe_2O_3 и CaO , прокаливание ведется при температуре 1000°C в течение 4 часов в инертной атмосфере гелия.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод о том, что заявляемое изобретение отличается от известного тем, что в качестве исходных

соединений используются Fe_2O_3 и CaO , прокаливание ведется при температуре $1000^\circ C$ в течение 4 часов в инертной атмосфере гелия.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «новизна».

5 Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа не выявлены при изучении других известных технических решений в данной области техники и, следовательно, обеспечивают ему соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется фигурой. На которой представлены зависимость сопротивления образцов $CaFe_2O_4$ от температуры (а), и температурная зависимость проводимости образцов $CaFe_2O_4$ в логарифмических координатах в сравнении с данными Е. V. Tsipis, Y. V. Pivak, J. C. Waerenborgh, et al. Solid State Ionics, 2007, 178, 1428. (б). Вертикальной линией отмечена комнатная температура.

15 Сущность изобретения заключается в том, что разработанный способ получения функционального газочувствительного и каталитического материала $CaFe_2O_4$ представляет собой твердофазный метод синтеза из смеси оксидов Fe_2O_3 и CaO :

$$(100 - n)\% \text{ масс. } (CaO) + n\% \text{ масс. } (Fe_2O_3), \quad (1)$$

20 где n - кристаллообразующая концентрация оксида Fe_2O_3 , соответствующая стехиометрии $CaFe_2O_4$.

Параметры кристаллизации $CaFe_2O_4$

Таблица 1

Целевая стехиометрия	P_{O_2} , атм	t , ч	n , %	T_{sat} , $^\circ C$
$CaFe_2O_4$	0,21	4	74,01	1000
$CaFe_2O_4$	10^{-5}	4	74,01	1000

P_{O_2} - парциальное давление кислорода при синтезе, t - время спекания образцов.

30 При прокаливании в инертной атмосфере гелия происходит удаление межузельных анионов кислорода из кристаллической решетки, что приводит к управляемому изменению электронных транспортных и каталитических свойств материала за счет изменения его электросопротивления.

Пример осуществления

35 В качестве исходных соединений для синтеза кальциевых ферритов использовали реактивные препараты Fe_2O_3 квалификации «о.с.ч.» (ТУ 6-09-1418-78) и CaO квалификации «ч» (ГОСТ 8677-66). Реактивы в необходимой пропорции смешивались и перетирались на шаровой мельнице КМ-1 в течение 1 часа, перетертый образец прессовали (усилие $3,5 \cdot 10^3$ кг/см² (346 МПа), выдержка 1,5-3 мин) в таблетки диаметром 40 16 мм, толщиной 1-2 мм. Идентичные по химическому составу образцы получали прокаливанием на воздухе и в инертной атмосфере гелия для управления их электронными и каталитическими свойствами. Прокаливание проводилось в изотермической зоне трубчатой муфельной печи, материал муфеля - прямая кварцевая труба двойной переплавки с внутренним диаметром 21 мм. Температурный режим прокаливания для двух образцов был одинаковым: нагрев от комнатной температуры 45 до $1000^\circ C$ за 2 часа, выдержка при $1000^\circ C$ 4 ч, охлаждение до $50^\circ C$ за 2 ч 30 мин или дольше за счет термоизоляции печи. На воздухе прокаливание проводилось при незаглушенных концах трубы, давление кислорода над образцом соответствовало парциальному давлению кислорода в воздухе, 0.21 атм. Для создания гелиевой

атмосферы кварцевая трубка печи заглушалась с двух сторон с возможностью ввода и вывода газов. Через трубу, предварительно продутую 10-15 объемами газа, проходил ток гелия марки А со скоростью 30-35 мл/мин, на выходе газ сбрасывался по трубке диаметром 3 мм, длиной 1.5 м через водный клапан. Давление кислорода над образцом

соответствовало 10^{-5} атм, которое было рассчитано из данных паспорта на гелий.

Химический и фазовый состав материалов контролировался методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. В таблице 2 приведены содержание элементов, симметрия кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки при синтезе в различных атмосферах. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа материал имеет орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа $Pnam$). Наблюдаемое уменьшение объема кристаллической ячейки объясняется вытеснением межузельных атомов кислорода, которое модифицирует транспортные и каталитические свойства материала.

Параметры кристаллической решётки ферритов $CaFe_2O_4$

Таблица 2

	P_{O_2} атм	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, grad	$V, \text{Å}^3$
$CaFe_2O_4$	0,21	$Pnam$	9,2257	3,020 1	10,699 5	90	298,112
$CaFe_2O_4$	10^{-5}	$Pnam$	9,2271	3,019 2	10,699 9	90	298,083

Полученный в атмосфере гелия материал обладает на шесть порядков большим сопротивлением при комнатной температуре, а энергия активация увеличивается с 0,327 до 0,525 эВ (фиг.). Скорость в глубоком окислении метана при 750°C в присутствии материала, полученного в атмосфере гелия, возрастает в 10 раз (таблица 3).

Проводимость образцов ферритов $CaFe_2O_4$, полученных прокаливанием на воздухе и в атмосфере гелия, и скорость окисления метана на этих образцах.

Таблица 3

Прокаливание образцов в разных средах	$lg\sigma, \text{м/см}$	$W_{уд.}, \text{мкмоль } CH_4/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
	300 К, $P_{O_2} = 0.21 \text{ атм.}$	
$CaFe_2O_4$ (воздух, $P_{O_2} = 0.21 \text{ атм.}$)	-5,46	0,79
$CaFe_2O_4$ (гелий, $P_{O_2} = 10^{-5} \text{ атм.}$)	-12,18	76,47

Предложенный способ получения газочувствительного и каталитического материала с химической формулой $CaFe_2O_4$, с одной стороны, расширяет возможности синтеза материалов с управляемыми транспортными и каталитическими свойствами, с другой стороны, позволяет получать высококачественные образцы со структурой $CaFe_2O_4$ для возможного применения в перспективных газоанализаторах, и, как следствие, расширяет исследовательские возможности изучения материалов в физике конденсированного состояния. Полученный материал обладает фазовой и химической однородностью.

(57) Формула изобретения

Способ получения материала, проявляющего газочувствительные и каталитические свойства, на основе $CaFe_2O_4$, включающий в себя приготовление шихты из реактивных препаратов, прессование образца и его прокаливание, отличающийся тем, что в качестве

исходных соединений используются Fe_2O_3 и CaO , прокаливание ведется при температуре 1000°C в течение 4 часов в инертной атмосфере гелия.

5

10

15

20

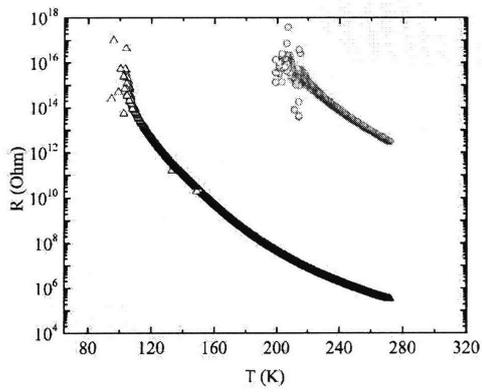
25

30

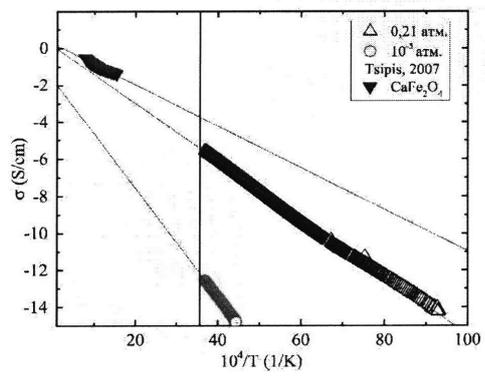
35

40

45



(a)



(б)