

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24201

(13) С1

(46) 2024.02.28

(51) МПК

*C 09K 11/78* (2006.01)

*B 22F 9/20* (2006.01)

*B 82Y 40/00* (2011.01)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЭРБИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

(21) Номер заявки: а 20220050

(22) 2022.03.09

(43) 2023.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич;  
Подденежный Евгений Николаевич;  
Дробышевская Наталья Евгеньевна;  
Урбанович Владимир Степанович;  
Григорьев Сергей Владимирович  
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) RU 2414330 С2, 2011.

CN 101113009 А, 2008.

SU 931737, 1982.

RU 2534320 С1, 2014.

US 7135161 В2, 2006.

(57)

Способ получения наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном, при котором нитраты эрбия и лантана растворяют в жидкой уксусной кислоте, в полученный раствор добавляют поливиниловый спирт, полученную смесь упаривают до состояния геля, который нагревают до температуры 850-1100 °С при скорости подъема температуры 250 °С/ч с последующим выдерживанием при указанной температуре в течение 1 ч.

Изобретение относится к области получения высокодисперсных люминесцентных оксидных порошков, активируемых ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), а именно наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном, который может быть использован в производстве люминофоров, оптической керамики с эффектом антистоксовой люминесценции.

Известен способ получения наноразмерных порошков индивидуальных оксидов лантаноидов [1], включающий осаждение соли лантаноида из азотнокислых растворов, ее отделение, промывку, сушку при 60-65 °С до остаточной влажности 5-6 %, термообработку с получением оксида лантаноида, отличающийся тем, что осаждение соли осуществляют из азотнокислых растворов с концентрацией 30-50 г/л по оксиду лантаноида твердой щавелевой кислотой при непрерывном введении полиакриламида в качестве дисперсанта в виде раствора с концентрацией 0,005-0,015 % в количестве 5,0-10 мг на 1,0 кг оксида лантаноида, при этом в качестве соли лантаноида осаждают оксалат лантаноида, термообработку которого осуществляют в течение 2,0-2,2 ч в интервале температур 380-825 °С. Недостатками способа являются: многостадийность, низкая производительность, большие

ВУ 24201 С1 2024.02.28

объемы используемых растворителей и промывочных жидкостей, что может приводить к загрязнению получаемых люминофоров нежелательными примесями, кроме того, порошок содержит гидратированные комплексы с молекулами воды и гидроксильными группами, которые снижают эффективность люминесценции.

Известен способ получения ультрадисперсных смешанных оксидов лантаноидов, например оксидов системы Er-Y-La [2], заключающийся в том, что оксиды эрбия, иттрия и лантана размалывают совместно в шаровой мельнице в среде спирта в течение 5 ч, затем полученный прекурсор высушивают и подвергают прокаливанию при температуре 1200 °С в течение 10 ч, затем повторно размалывают в графитовом контейнере и просеивают через сито 40 меш. Недостатком способа является длительность процесса, а также необходимость проведения нескольких операций размола, что может приводить к загрязнению конечного продукта. Кроме того, способ не может быть реализован в промышленном масштабе из-за его пожароопасности.

Известен способ получения наноразмерного порошка оксида эрбия золь-гель методом [3]. Нитрат эрбия растворяют в этаноле и осаждают смесью аммиака и этанола. pH смеси доводят до нейтрального значения. Затем смесь нагревают до 50 °С до полного высушивания, выдерживают 24 ч в эксикаторе, затем осадок обжигают при температурах до 600 °С. Затем порошок размалывают для применения в формовании керамики под высоким давлением. Недостатком способа является необходимость операции размола спекшегося порошка, которая может приводить к загрязнению конечного продукта. Кроме того, способ не может быть реализован в промышленном масштабе из-за его пожароопасности.

Известен способ получения наноразмерного порошка оксида эрбия методом осаждения [4]. Коммерческий порошок Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяют в разбавленной азотной кислоте при нагреве и получают бледно-розовый раствор Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Затем в этот раствор добавляют по каплям раствор NaOH (2M) и перемешивают до достижения значения pH 9-12, получают осадок розового цвета, который отделяют на центрифуге и промывают несколько раз дистиллированной водой, затем высушивают при 40 °С в течение трех суток. Высушенный продукт обжигают при температурах 500-700 °С и получают нанокристаллический порошок Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Недостатки: сложный, многостадийный процесс большой длительности, необходимость использования раствора щелочи NaOH, который может загрязнять получаемый люминофор ионами Na.

Известен способ получения наночастиц оксида эрбия методом осаждения [5] с помощью осадителя NaF в присутствии водного раствора аскорбиновой кислоты. Вначале готовился раствор осадителя. Затем к смеси по каплям добавлялся раствор NH<sub>4</sub>OH, 35 мас. %. Далее раствор нагревался до 70 °С в течение 20 мин. Раствор нитрата эрбия Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с этанолом добавлялся к приготовленному раствору NaF - аскорбиновая кислота, смесь перемешивалась в течение 2 ч, после чего подвергалась центрифугированию. Осадок дважды промывали, высушивали при комнатной температуре в вакууме и прокаливали при температуре 800 °С на воздухе в течение 3 ч. Недостатки: сложный, многостадийный процесс большой длительности, необходимость использования растворов NaF и щелочи NaOH, которые могут загрязнять получаемый люминофор ионами Na и F.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ получения наноразмерных оксидных порошков, в том числе оксидов лантаноидов [6], включающий следующие этапы: смешивание в твердом состоянии азотнокислых солей металлов с органической кислотой (лимонной или тартаровой), добавление воды и нагрев смеси до формирования прекурсора оксида металла. Далее следует нагрев прекурсора в температурном интервале от 200 до 1200 °С, в результате чего формируется оксид металла в виде порошка с размерами от 10 до 100 нм. Недостатками способа являются: невозможность получения нанопорошков однородного гранулометрического состава, а также необходимость операции размола прекурсора перед прокаливанием, которая может приводить к загрязнению конечного продукта.

Задачей настоящего изобретения является упрощение способа получения, исключение операции размола прекурсора при получении наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном, азотнокислые соли эрбия и лантана растворяют в жидкой уксусной кислоте, затем добавляют в смесь поливиниловый спирт, далее смесь упаривают до состояния геля, который нагревают до температуры 850-1100 °С при скорости подъема температуры 250 °С/ч с последующим выдерживанием при указанной температуре в течение 1 ч.

При использовании смеси нитратов, уксусной кислоты и поливинилового спирта развивается температура, достаточная для синтеза соединения  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и вхождения ионов лантана в структуру оксида эрбия, а горение органической смеси в азотнокислых солях в воздушной среде способствует получению ультрадисперсных частиц оксида эрбия, легированного лантаном. Это позволяет упростить получение наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном, исключить операцию размола прекурсора, снизить температуру прокаливания, уменьшить длительность процесса получения наноразмерных частиц материала с заданными характеристиками.

Фиг. 1 - морфология порошков  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$ , полученных методом горения, состав по примеру 1.

Фиг. 2 - морфология порошков  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$ , полученных методом горения по примеру 2, с прокаливанием порошка при 1100 °С.

Фиг. 3 - дифрактограмма порошка  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$ , полученного по примеру 1, температура термообработки 850 °С.

Фиг. 4 - дифрактограмма порошка  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$ , полученного по примеру 2, температура термообработки 1100 °С.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

### **Пример 1.**

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

5,0 г  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ЧДА;

0,3 г  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ЧДА;

7,0 мл уксусной кислоты ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

0,2 г поливинилового спирта.

Растворяют азотнокислые соли эрбия и лантана в уксусной кислоте в стеклянном химическом стакане, добавляют навеску поливинилового спирта, перемешивают стеклянной палочкой до полного исчезновения осадка, выливают смесь в термостойкую неметаллическую емкость - выпарительную чашку № 4 фарфоровую емкостью 150 мл, диаметром 107 мм (ГОСТ 9147-80) и ставят в сушильный шкаф СНОЛ-3,5 с температурой 75-85 °С на 60-90 мин. При помешивании концентрируют раствор до состояния вязкого геля (1,5 ч). Затем выпарительную чашку с гелем помещают в муфельную печь СНОЛ1.6.2.5.1/13, включают печь и поднимают температуру до 850 °С со скоростью 250 °С/ч. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит термохимическая реакция синтеза, и далее полученный продукт (прекурсор) выдерживается в чаше при температуре 850 °С в течение 1 ч. За время выдержки удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки. Печь выключают. В результате получают рассыпчатый тонкодисперсный порошок оксида эрбия, легированный лантаном, розового цвета, с размерами первичных частиц 21,5-28,1 нм, не требующий дополнительного размола. Длительность всего процесса получения наноразмерного порошка составляет около 8 ч.

### **Пример 2.**

Осуществляют процесс получения наноразмерного порошка  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$  как в примере 1, за исключением того что температуру прокаливания в печи поднимают до 1100 °С со ско-

ростью 250 °С/ч и выдерживают образец в печи в течение 1 ч. Прокаливание порошков при 1100 °С способствует агломерации частиц и укрупнению их размеров до 76-103 нм.

Микрофотографии наноразмерного порошка оксида эрбия, легированного лантаном, полученного в соответствии с примерами 1 и 2, приведены на фиг. 1 и 2.

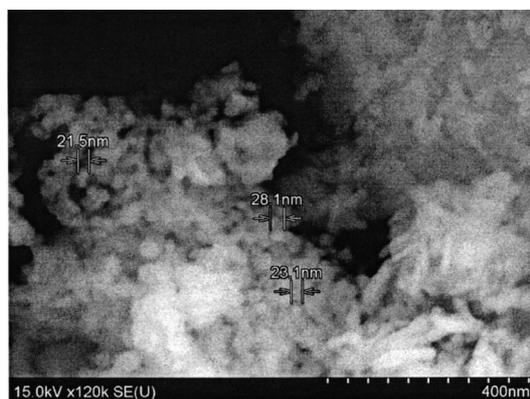
Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли с целью определения фазового состава исследуемых образцов. Дифрактограммы образцов порошка  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{La}$ , полученного горением в смеси нитраты эрбия, лантана - уксусная кислота - ПВС по примеру 1 (температура прокаливания 850 °С) и по примеру 2, прокаленного при температуре 1100 °С, приведены на фиг. 3 и 4.

Данные анализа РФА-спектров подтверждают, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза -  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в соответствии с международной порошковой базой данных JCPDF (карточка № 77-0777), но с уширенными рефлексам, соответствующими наноразмерному состоянию кристаллической структуры. Из рассмотрения фиг. 3 и 4 видно, что наноразмерные порошки, синтезированные методом горения в смеси нитраты - уксусная кислота - ПВС, прокаленные при температурах 850 и 1100 °С, имеют идентичные рефлексы, однако интенсивность пиков образцов, полученных по примеру 2, выше примерно на 20 %. Этот эффект связан с более высокой кристаллическостью прокаленных порошков, увеличением размеров кристаллитов. Рефлексы, соответствующие формированию кристаллической фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$ , на дифрактограммах не фиксируются вследствие малой концентрации примесной фазы.

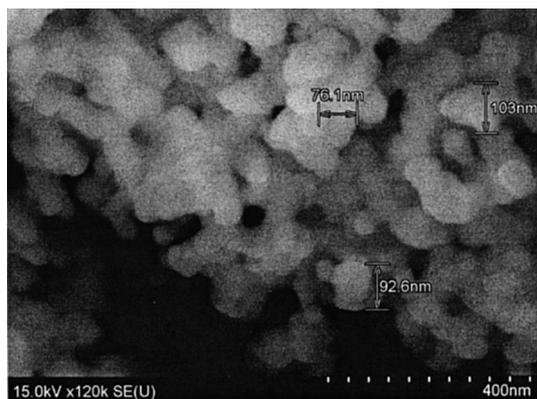
Таким образом, заявленный способ изготовления порошка оксида эрбия, легированного лантаном, позволяет упростить его получение, исключить операцию размола прекурсора, уменьшить время приготовления, обеспечивая при этом получение наноразмерных частиц материала с низкой себестоимостью и заданными характеристиками.

Источники информации:

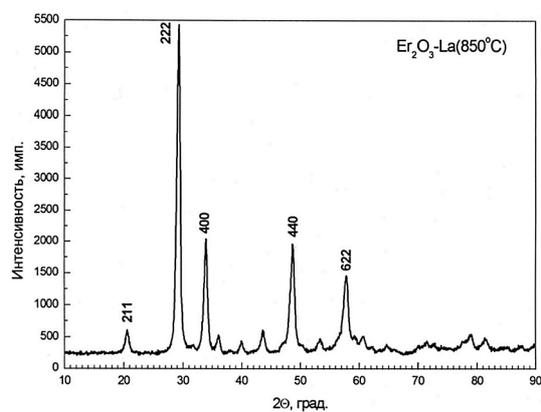
1. RU 2414330, 2011.
2. CN 101113009A, 2008.
3. FAHAD Azad et al. Fabrication, Structural Characterization, Dielectric and Electrical Parameters of the Synthesized Nano-Crystalline Erbium Oxide. *Electron. Mater. Lett.* 2014, vol. 10, № 3, p. 557-563.
4. ВАНАА М. et al. Characterization and Electrical Conductivity of Nano-Crystalline Erbium Sesquioxide by the Precipitation Method and Subsequent Calcination. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 7182-7197.
5. CASTANEDA-CONTRERAS J. et al. Properties of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by a modified co-precipitation method. *Revista Mexicana de Fisica*, 2015, vol. 61, № 3-4, p. 127-131.
6. US 7135161 B2, 2006.



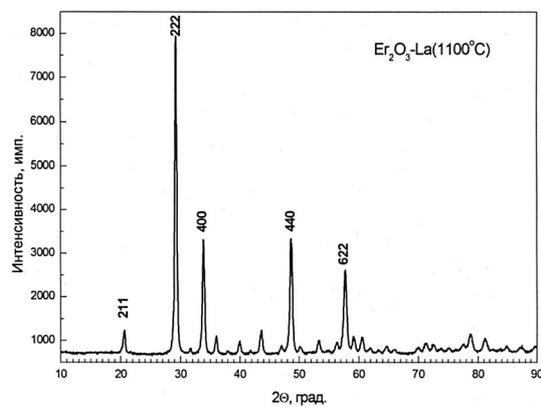
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4