

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23698**

(13) **С1**

(46) **2022.04.30**

(51) МПК

C 09K 11/78 (2006.01)

B 22F 9/24 (2006.01)

B 82Y 40/00 (2011.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

(21) Номер заявки: а 20200270

(22) 2020.09.28

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

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич; Подденежный Евгений Николаевич; Дробышевская Наталья Евгеньевна (ВУ)

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

(56) KR 10-0792279 B1, 2008.

RU 2008319 C1, 1994.

SU 931737, 1982.

ДАВЫДОВА О.В. и др. Термохимический синтез ультрадисперсных порошков оксида иттрия, активированного ионами европия. Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2017, № 4, с. 15-22.

ДАВЫДОВА О.В. и др. Термохимический синтез и люминесцентные свойства наноструктурированных порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}$, Eu^{3+} . Тонкие химические технологии, 2017, т. 12, № 1, с. 31-36.

(57)

Способ получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, заключающийся в том, что нитраты иттрия и европия растворяют в уксусной кислоте, добавляют в полученный раствор поливиниловый спирт, осуществляют перемешивание и упаривание полученной смеси при температуре 75-85 °С до образования геля и полученный гель прокалывают при температуре 700 °С в течение 1 ч при скорости подъема температуры 250 °С/ч.

Изобретение относится к области получения высокодисперсных люминесцентных оксидных порошков, активируемых ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), а именно наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, который может быть использован в производстве люминофоров, оптической керамики, газоразрядных и светодиодных источников света.

Большинство известных способов получения наноразмерных легированных порошков оксидов РЗЭ основано на процессах осаждения карбонатных или оксалатных прекурсоров из водных растворов солей иттрия, отделения осадка от маточного раствора, промывки, сушки в воздушной среде и прокалывания на воздухе при высоких температурах.

Перспективным методом получения наноразмерных порошков оксида иттрия, легированных РЗЭ, является метод термохимических реакций (метод горения). Он заключается в

термическом инициировании химической реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с "топливом" (органические кислоты, мочевины, глицин и пр.), в результате чего смесь воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц. Преимущество этого метода состоит в простоте технологического оснащения, вариативности состава прекурсоров и возможности промышленного производства.

Известен способ получения люминесцентного материала на основе оксида иттрия, активированного европием, включающий приготовление водной пульпы из оксидов иттрия и европия и водного раствора щавелевой кислоты, смешивание пульпы и раствора, высушивание реакционной смеси до пыления, прокаливание сухой шихты и просеивание полученного продукта [1]. С целью упрощения и улучшения экологии процесса, уменьшения расхода материалов в водную пульпу добавляют гидроокись лития, при этом пульпу и раствор смешивают в массовом соотношении 1:1-1,5, высушенную шихту просеивают через сито № 61, нагревают от комнатной температуры до 600-650 °С и выдерживают при этой температуре 1,0-1,5 ч, охлаждают, а затем прокаливают в течение 1-1,5 ч при температуре 1250-1300 °С и получают порошок оксида иттрия, активированного европием, с размерами частиц около 80 мкм. Недостатком способа является невозможность получения порошков оксида иттрия, активированного европием, нанометрового размера. Наличие в составе люминофора гидроокиси лития усложняет и удорожает процесс получения порошка оксида иттрия, активированного европием.

Известен способ получения наноразмерных порошков оксида иттрия, легированного европием, путем разложения металлполимерных композиций - методом М. Печини [2]. Этот метод заключается в том, что полимерный материал, полученный из солей металлов, многоосновной карбоновой кислоты и многоатомного спирта, подвергается прокаливанию, а образование полимера происходит в результате реакции этирификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем. На первом этапе процесса синтеза из оксидов металлов были приготовлены соли редкоземельных металлов - $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ - по реакции смеси оксида иттрия (III) и оксида европия (III) с азотной кислотой при нагревании с образованием прозрачного бесцветного раствора. Полученные нитраты использовали в реакции образования металл-цитратного комплекса путем добавления к имеющейся смеси солей редкоземельных металлов лимонной кислоты и этиленгликоля при нагревании. В результате реакции образовался вязкий прозрачный гель, который помещали в фарфоровые тигли и прокаливали при температурах до 1000 °С. В результате прокаливания получали кристаллические частицы оксида иттрия, легированного ионами Eu с размером частиц 20-21 нм при температуре 1000 °С. Недостатками способа являются сложность процесса получения наноразмерных порошков оксида иттрия, активированного европием, длительность процессов синтеза, высокие температуры прокаливания, использование экологически небезопасной азотной кислоты.

Известен способ получения наноразмерных порошков оксида иттрия, легированного европием, методом горения азотнокислых солей в глицерине - аминокислоте [3]. Для осуществления процесса синтеза используют смесь оксидов иттрия и европия, которые растворяют в азотной кислоте, далее к раствору добавляют глицин и поверхностно-активное вещество - полиэтиленгликоль ПЭГ2000, после чего смесь упаривают до состояния геля. Гель прокаливают до получения высокопористого агломерированного порошка прекурсора, далее проводят операцию размолла спека и прокаливания при температуре 600 °С в течение 2 ч для формирования наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием. Недостатками способа является то, что для получения наноразмерного порошка требуется операция размолла полученного продукта, которая может приводить к загрязнению получаемого продукта. Кроме того, процесс экологически небезопасен, т.к. в результате реакции горения, кроме паров углекислого газа и воды, выделяются вредные для здоровья газообразные соединения: HCN, HCNO, NH₃ и NO₂.

Наиболее близким к заявленному является способ получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, золь-гель методом с прокаливанием и размолотом полученного прекурсора [4]. В качестве исходных компонентов используются порошки оксидов иттрия и европия, причем оксиды растворяют в водном растворе азотной кислоты с получением нитратов иттрия и европия, затем в раствор добавляют лимонную кислоту и этиленгликоль, далее добавляют в раствор неионогенное поверхностно-активное вещество и выдерживают раствор в течение 8 ч до формирования геля, затем нагревают гель при температуре 400 °С до получения сухого геля, далее гель размалывают. Размолотый гель прокаливают при температурах 900 °С и выше и получают оксид иттрия, легированный европием, в виде наноразмерного красного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Недостатки: длительность процесса синтеза, высокая температура прокаливания для получения эффективной люминесценции, необходимость операции размола, при которой возможно загрязнение оксида нежелательными примесями, применение для растворения оксидов сильной азотной кислоты, экологически небезопасной.

Задачей настоящего изобретения является упрощение способа получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, сокращение длительности процесса его синтеза, снижение температуры прокаливания геля.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, включающем растворение соединений иттрия и европия, приготовление геля, прокаливание геля, согласно изобретению, в качестве соединений иттрия и европия используют нитраты иттрия и европия, которые растворяются в уксусной кислоте, затем в раствор добавляют поливиниловый спирт (ПВС) и, перемешивая, смесь упаривают до состояния геля при температуре 75-85 °С, а прокаливание геля производят при температуре 700 °С в течение 1 ч при скорости подъема температуры 250 °С/ч.

При использовании смеси нитратов, уксусной кислоты и ПВС развивается температура, достаточная для синтеза соединения Y_2O_3 и вхождения ионов европия в структуру оксида иттрия, а горение органической смеси в азотнокислых солях в воздушной среде способствует формированию ионов Eu в трехзарядовом состоянии, обеспечивающем яркую красную люминесценцию. Это позволяет упростить способ получения порошка оксида иттрия, легированного европием, уменьшить время его производства по сравнению с прототипом примерно в 4 раза, обеспечивая при этом формирование дезагломерированного нанокристаллического порошка оксида иттрия, легированного европием, с низкой себестоимостью и заданными характеристиками.

Фиг. 1 - морфология порошков $Y_2O_3:Eu$, полученных методом горения, состав по примеру 1 (без введения диспергирующего агента - ПВС).

Фиг. 2 - морфология порошков $Y_2O_3:Eu$, полученных методом горения, состав по примеру 2 (с введением диспергирующего агента - ПВС).

Фиг. 3 - дифрактограмма порошка $Y_2O_3:Eu$, полученного по примеру 2, температура термообработки 700 °С.

Фиг. 4 - спектры люминесценции порошкообразных образцов $Y_2O_3:Eu$, полученных методом горения. Кривая 1 - порошок $Y_2O_3:Eu$, полученный по примеру 1 (без введения диспергирующего агента - ПВС), с размолотом; кривая 2 - порошок YAG:Ce, полученный по примеру 2, с введением диспергирующего агента - ПВС.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Пример 1.

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

5,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83;

0,3 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, CAS # 10031-53-5;

7,0 мл уксусной кислоты CH_3COOH , ЧДА, ГОСТ 61-75.

В химический стеклянный стакан наливают уксусную кислоту, засыпают нитраты иттрия и европия, 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 80-90 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 700 °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 700 °С в течение 1 ч. За время прокаливании удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки. Печь выключают. В результате получают пенообразный губчатый продукт белого цвета с агломератами размером 20-75 мкм. Полученную массу размалывают до порошкообразного состояния в фарфоровой ступке с пес-тиком и получают порошок оксида иттрия, легированного европием, со средними размерами частиц 0,980 мкм. Длительность всего процесса получения порошка оксида ит-трия, легированного европием, составляет около 10 ч.

Пример 2 (исходная смесь готовится с диспергирующим агентом - ПВС).

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

5,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83;

0,3 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, CAS # 10031-53-5;

7,0 мл уксусной кислоты CH_3COOH , ЧДА, ГОСТ 61-75;

0,2 г поливинилового спирта марки 16/1 (тех), ГОСТ 10779-78.

В химический стеклянный стакан наливают уксусную кислоту, засыпают нитраты ит-трия и европия, перемешивают стеклянной палочкой до полного исчезновения осадка, за-сыпают поливиниловый спирт и перемешивают до полного растворения, затем выливают смесь в термостойкую неметаллическую емкость - выпарительную чашку № 4 фарфоро-вую емкостью 150 мл, диаметром 107 мм (ГОСТ 9147-80) и ставят в сушильный шкаф СНОЛ-3,5 с температурой 75-85 °С на 80-90 мин. При помешивании концентрируют рас-твор 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 700 °С со скоростью 250 °С/ч. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит термохими-ческая реакция синтеза, и далее полученный продукт (прекурсор) выдерживается в чаше при температуре 700 °С в течение 1 ч. За время прокаливании удаляются остаточные мо-лекулы воды, выгорают органические остатки. Печь выключают. В результате получают тонкодиспергированный готовый продукт белого цвета, который состоит из наноразмер-ного порошка оксида иттрия, легированного европием, не требующего дополнительного размола, со средним размером частиц 28-30 нм. Длительность всего процесса составляет около 8 ч.

Пример 3. Опыт проводят так же, как и в примере 2, с тем отличием, что увеличивают массу всех исходных ингредиентов в три раза.

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

15,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83;

0,9 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, CAS # 10031-53-5;

21,0 мл уксусной кислоты CH_3COOH , ЧДА, ГОСТ 61-75;

6 г поливинилового спирта марки 16/1 (тех), ГОСТ 10779-78.

Получение наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, осуще-ствляют по примеру 2. В результате получают тонкодиспергированный готовый продукт белого цвета, который состоит из наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, не требующего дополнительного размола, со средним размером частиц 28-30 нм. Длительность всего процесса получения наноразмерного порошка оксида иттрия, ле-гированного европием, составляет около 8 ч.

Микрофотографии наноструктурированного порошка оксида иттрия, легированного европием, полученного в соответствии с примерами 1 и 2, приведены на фиг. 1 и 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли с целью определения фазового состава и кристаллической структуры полученных образцов. Дифрактограмма образца порошка $Y_2O_3:Eu$, полученного горением в смеси нитраты иттрия, европия - уксусная кислота - ПВС по примеру 2, приведена на фиг. 3.

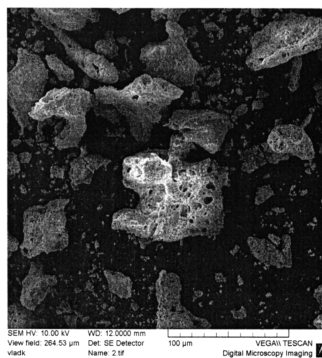
Данные анализа РФА-спектров подтверждают, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза - Y_2O_3 кубической сингонии с пространственной группой $Ia\bar{3}$, в соответствии с международной порошковой базой данных ICDD (PDF-2 № 86-1107), но с уширенными рефлексами, соответствующими наноразмерному состоянию кристаллической структуры. Область когерентного рассеяния, соответствующая примерно диаметру частиц порошка оксида иттрия (ОКР), рассчитанная по уравнению Шеррера [5], составляет около 28-30 нм. Рефлексы, соответствующие формированию кристаллической фазы Eu_2O_3 , на дифрактограммах не фиксируются вследствие малой концентрации примесной фазы.

Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб.}} = 393$ нм) при комнатной температуре. На фиг. 4 приведены спектры люминесценции образцов $Y_2O_3:Eu$, полученных по примерам 1 и 2. Из рассмотрения фиг. 4 видно, что наноструктурированные порошки, синтезированные методом горения в уксусной кислоте и смеси уксусная кислота - ПВС, люминесцируют идентичным образом с наличием узкой полосы с центром на 612 нм (красная область), однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных по примеру 2, выше примерно на 15 %. Этот эффект связан с более высокой температурой, развивающейся при горении азотнокислых солей в смеси уксусная кислота - ПВС за счет дополнительного органического горючего, а также, отсутствием операции размола, снижающей интенсивность излучения образца, полученного по примеру 1, за счет механических повреждений поверхности кристаллитов.

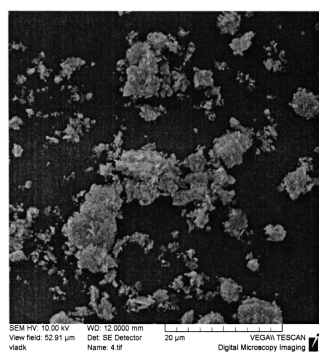
Таким образом, заявленный способ изготовления нанокристаллического порошка оксида иттрия, легированного европием, позволяет упростить его получение, уменьшить время приготовления по сравнению с прототипом примерно в 4 раза, обеспечивая при этом получение дезагломерированных наноразмерных частиц материала с низкой себестоимостью и заданными характеристиками. Способ допускает масштабирование, т.е. при увеличении массы исходных ингредиентов в 2-3 раза результат получается равноценным.

Источники информации:

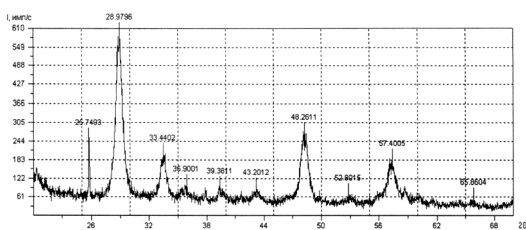
1. RU 2008319, 1994.
2. МИХАЙЛОВ М.Д. и др. Синтез и исследование структуры наночастиц $Y_2O_3:Eu$. Современные проблемы науки и образования, 2012, № 2 [найдено 2020.09.15]. Найдено на [<http://science-education.ru/ru/article/view?id=5805>].
3. WANG. C. et al. Influence of dispersant on $Y_2O_3:Eu^{3+}$ powders synthesized by combustion method. Journal of rare earths, 2009, Vol. 27, № 6, p. 879.
4. KR100792279 B1, 2008.
5. ШТОЛЬЦ А.К. и др. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах [найдено 2020.08.07]. Найдено на [<http://window.edu.ru/resource/729/28729/files/ustu336.pdf>].



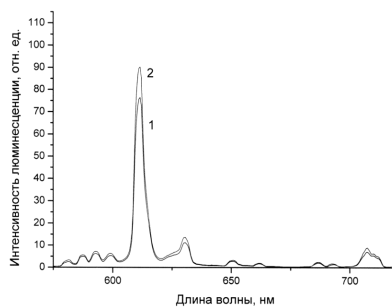
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4