



(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2001483

(22) 19.11.2020

(46) Бюл. 171, 2021

(71)(73) Институт химии имени В.И. Никитина
Национальной академии наук Таджикистана (TJ)(72) Абдусаломов М.Н. (TJ); Баротов С.С. (TJ);
Махмудов Ф.А. (TJ); Мухиддинов З.К. (TJ);
Шаймардонов Э.Н. (TJ)(54) **СПОСОБ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИ-**
РОВАННЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ(56) 1. A. Ginya, N.Imanaka. Binary rare earth oxides.
Chemical Rev., 1998, v.98, p.1479-1514.2. Патент CN №101113009 A, C01F 17/00,
опубл. 30.01.2008.3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислород-
ные соединения редкоземельных элементов. М.: Ме-
таллургия, 1986.4. Патент РФ №2194014, Способ получения
мелкодисперсного порошка диоксида иттрия. опубл.
10.12.2002.

2

(57) Изобретение относится к области нанотехнологии получения наночастиц редкоземельных металлов (РЗМ) с применением оксида РЗМ и летучих органических кислот и может найти применение в получении материалов и соединений высокой чистоты с уникальными свойствами для химической промышленности (катализаторы), металлургии, ядерной энергетике (огнеупоры), оптике (люминофоры) и проч.

Цель изобретения достигается тем, что технический оксид гольмия растворяют в смеси концентрированной азотной и органических кислот до полного растворения. Полученный раствор полностью испаряют, оставшийся осадок обжигают при температуре 600-700°C.

Предложенный способ позволяет упрощение технологического процесса, исключает загрязнение окружающей среды и продукта, снижает его стоимость, при этом полученный наноксид имеет минимальный размер.

3

Изобретение относится к области нанотехнологии получения наночастиц оксида гольмия с применением летучих органических кислот и может найти применение в получении материалов и соединений высокой чистоты с уникальными свойствами для химической промышленности (катализаторы), металлургии, ядерной энергетике (огнеупоры), оптике (люминофоры) и т.д..

В настоящее время, особое место в науке занимают нанообъекты и технологии их получения. К таким объектам относятся нанокристаллические вещества и наночастицы, которые находят применение в химической промышленности, медицине, машино- и приборостроении, оптике и др. Метод синтеза того или иного вещества сильно влияет на свойства получаемого материала. Выбор метода синтеза делается в соответствии с необходимыми характеристиками конечного продукта, что напрямую связано с его назначением.

Наночастицы оксида металла представляли значительный интерес для исследований на протяжении последних нескольких десятилетий, в отноше-

1159

4

нии, как новых видов применения, так и новых способов синтеза. В общем, регулирование размера является желательным при синтезе наночастиц, и малые монодисперсные наночастицы могут быть особенно востребованы. Условия реакции являются предпочтительно безопасными и благоприятными для окружающей среды (например, ограничивающими количество органических растворителей и вредных реагентов), используют легкодоступные и недорогие исходные материалы и могут обеспечивать получение различных материалов при сходных условиях реакции. Измеренная рентгеновская дифрактограмма нанопористых наночастиц оксида металла может быть, по существу, неизменившейся после 60 ч при 400°C. Нанопористые наночастицы оксида металла могут иметь удельную поверхность по методу БЭТ более 150 м²/г.

Известно несколько способов получения нано оксидов редкоземельных металлов (РЗМ), среди которых наиболее традиционным является хлоридный метод [1]. Он состоит из следующих стадий:

1. Растворение РЗМ в концентрированной соляной кислоте и получение хлоридов РЗМ.
2. Перевод хлоридов в гидроокись обработкой раствором NaOH.
3. Фильтрация и промывка дистиллированной водой для освобождения от ионов хлора.
4. Сушка осадка с сушильным шкафом при температуре 165-250°C.
5. Отжиг осадка при 500-700°C.

В описанном методе используют металлический РЗМ, который в несколько раз дороже, чем технический оксид РЗМ. Также существенным недостатком способа является выбросы газообразного хлора и возможность загрязнения наночастиц ионами хлора.

Известен способ получения порошка индивидуальных оксидов лантаноидов, включающий, разбавление нитрата лантаноида спиртом до молярного соотношения спирта и нитрата лантаноида 20:1-300:1 с последующим сжиганием полученного раствора в ёмкости, получение порошка прекурсора, который затем собирают и подвергают термообработке при температуре 400-1200°C с получением оксида лантаноида, который затем размалывают и получают нанопорошок оксида лантаноидов [2].

Недостатком способа является невозможность получить порошки однородного гранулометрического состава, что не позволяет использовать их для получения однородных золь, необходимых в получении ровных поверхностей жидкофазным способом.

Наиболее эффективным способом получения нанокристаллических порошков смешанных оксидов РЗМ, является химический метод, основанный на соосаждении смеси солей этих металлов путём нейтрализации щелочным агентом, фильтрации и промывке полученного осадка смешанного гидроксида, его сушке и дальнейшем прокаливании до соответствующего оксида [3]. Данный метод позволяет существенно снизить температуру отжига, получая при этом однофазные нанокристаллические порошки

в широком диапазоне размеров кристаллитов (от 5 до 100 нм).

Известен способ получения мелкодисперсного порошка оксида иттрия, включающий осаждение карбонатов иттрия из раствора азотнокислого иттрия раствором карбоната аммония, фильтрацию, сушку и прокалку осадка до оксида иттрия, при этом осаждение ведут из раствора азотнокислого иттрия концентрацией 60-80 г/л по оксиду в присутствии высаливателя нитрат аммония (NH_4NO_3) и который является наиболее близким к заявляемому способу [4].

Указанным способом получают порошки оксида иттрия с размером частиц 15-30 нм. Однако такие порошки в силу наноразмерности обладают повышенной гигроскопичностью, что затрудняет их использование в жидкофазных способах.

Целью настоящего изобретения является получение наночастиц оксида гольмия высокой чистоты и минимальных размеров с использованием в процессе получения технического оксида гольмия и летучие высаливатели.

Технической задачей заявляемого изобретения является использование в качестве исходного материала дешёвого оксида гольмия, растворение последнего смесью концентрированной азотной кислоты с добавлением карбоновых кислот (уксусная, щавелевая, винная, лимонная, малоновая кислоты), нагреванием раствора до полного испарения раствора и обжигом осадка при небольших температурах 600-700°C.

Получение наночастиц оксида гольмия состоит из трех основных операций:

1. Приготовление жидкой среды путем смешивания технического оксида гольмия смесью концентрированной азотной и летучих карбоновых кислот.
2. Испарения жидкости в присутствии кислорода воздуха до получения сухого порошка при небольших температурах 150-250°C.

наноразмерного оксида гольмия. Данные структуры наноксида и его размеры полученные методами рентгеноструктурного анализа представлены в табл.1.

ПРИМЕР 2. В круглодонную колбу помещают 1-5 гр. технического оксида гольмия, добавляют 15 мл. концентрированной азотной кислоты и 15 мл 4Н раствора нитрат аммония (NH_4NO_3), смесь перемешивают до полного растворения. Затем полученный раствор нагревают до полного испарения жидкости при температурах 150-250°C. Оставшийся осадок, после испарения жидкости нагревают в течении часа, при температуре 600°C для получения наноразмерного оксида гольмия. Данные структуры наноксида и его размеры полученные методами рентгеноструктурного анализа представлены в табл.1.

Результаты рентгеноструктурного анализ гольмия при температуре обжига при температуре 600°C

Таблица 1

Пример	Максимум пика	Полуширина	Размер	Параметр
--------	---------------	------------	--------	----------

3. Обжиг оставшегося осадка, после испарения жидкости, при температуре 600-700°C для получения наноразмерного оксида РЗМ.

Полученный продукт подвергали рентгеноструктурному анализу и определяли размеры наночастиц по методу Шеера.

Ниже приведены примеры реализации заявляемого изобретения на примере оксида гольмия.

ПРИМЕР 1. В круглодонную колбу помещают 1-5 гр. технического оксида гольмия в качестве оксида гольмия, добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты и 15 мл 70% уксусной кислоты, смесь перемешивают до полного растворения. Затем полученный раствор нагревают до полного испарения жидкости при температурах 150-250°C. Оставшийся осадок, после испарения жидкости нагревают в течении часа, при температуре 600°C для получе-

	222, град.	пика 222, град.	наночастиц, нм	решётки, Å
Пример 1	28.9936	2.0162	8	10.6693±0.0235
Пример 2 (по прототипу)	29.0567	1.0120	40	10.6212±0.0048

ПРИМЕР 3. В круглодонную колбу помещают 1-5гр. технического оксида гольмия, добавляют 15 мл. концентрированной азотной кислоты и 15мл 30%- раствор лимонной кислоты, смесь перемешивают до полного растворения. Затем полученный раствор нагревают до полного испарения жидкости при температурах 150-250°C. Оставшийся осадок, после испарения жидкости нагревают в течении часа, при температуре 600-700°C для получения наноразмерного оксида гольмия. Полученные данные структуры нанooksида и его размеры методами рентгеноструктурного представлены в табл.2.

ПРИМЕР 4. В круглодонную колбу помещают 1-5гр. технического оксида гольмия, добавляют 15 мл. концентрированной соляной кислоты и 15 мл 4Н раствора нитрат аммония (NH₄NO₃), смесь перемешивают до полного растворения. Затем полученный раствор нагревают до полного испарения жидкости при температурах 150-250°C. Оставшийся осадок, после испарения жидкости нагревают в течении часа, при температуре 700°C для получения наноразмерного оксида гольмия. Полученные данные структуры нанooksида и его размеры методами рентгеноструктурного анализа представлены в табл.2.

Результаты рентгеноструктурного анализ и электронного микроскопа нанooksида гольмия при температуре обжига 700 °С

Таблица 2

Пример	Максимум пика 222, град.	Полуширина пика 222, град.	Размер наночастицнм.	Параметр решетки, Å
Пример 3	28.9842	1.6946	10	10.6643±0.0163
Пример 4 (по прототипу)	29.0853	0.1120	70	10.6212±0.0048

Как видно из приведённых таблиц, наилучшие нано оксиды с низким размером пор получаются при использовании смеси азотной и карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты) при температуре отжига 600 °С.

Способ является экологически чистым, т.к. исключает необходимость сброса сточных вод и вредных выбросов в атмосферу, использует легкодо-

ступные и недорогие исходные материалы и может обеспечивать получение различных материалов при сходных условиях реакции. Технический результат изобретения - получение активных к спеканию нанопорошков с наименьшим размером пор, позволяющих применять их в различных областях техники и медицины.

Формула изобретения

1. Способ синтеза наноструктурированных оксидов редкоземельных металлов (РЗМ), включающий растворение исходного соединений РЗМ в азотной кислоте и выделение из раствора соли, проведение сушка при температуре 150-250°C и обжиг при температуре 600-700 °С, **отличающийся тем, что** в качестве оксида РЗМ используют технический оксид

гольмия, извлекают наночастиц добавлением органической кислоты.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** в качестве органической кислоты используют один из летучие карбоновые кислоты с низкими температурами разложения.

Компьютерный набор: Ризоева С.Р.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		