



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1394**
(51) **МПК C01F 17/00;**
B82Y30/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001482

(22) 19.11.2020

(46) Бюл.196, 2023

(71) (73) Институт химии им. В.И. Никитина
Национальной академии наук Таджикистана (TJ);

(72) Абдусаломов М.Н. (TJ); Баротов С.С. (TJ);
Махмудов Ф.А. (TJ); Мухидинов З.К. (TJ);
Шаймардонов Э.Н. (TJ)

(54) **СПОСОБ СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(56) 1. A. Ginya, N. Imanaka. Binary rare earth oxides.
Chemical Rev., 1998, v.98, p.1479-1514.

2. Патент РФ №2467983, опубл. 27.11.2012.

3. Патент CN №101113009 A, C01F 17/00, опубл.
30.01.2008.

4. Патент РФ №2414330, опубл. 20.03.2011.

5. В.А. Кочедыков, И.Д. Закирьянова, Л.А. Акашев.
Аналитика и контроль. 2006, Т.10, №2, с.172-174.

(57) Изобретение относится к области нанотехнологии, получения наночастиц редкоземельных металлов (РЗМ) с применением оксида диспрозия и мочевины и может найти применения в производстве сверхмощных магнитов в ядерной энергетике, в качестве нейтроно-поглощающего материала и nano электроники.

Цель изобретения достигается тем, что технический оксид диспрозия растворяют в смеси концентрированной азотной кислоты и мочевины до полного растворения. Полученный раствор полностью испаряют при температуре 100-200°C, оставшийся осадок обжигают, при 500-700°C. Предложенный способ позволяет упростить технологический процесс, исключает загрязнение окружающей среды и продукта, снижает его стоимость, при этом полученный нанооксид имеет минимальный размер.

Изобретение относится к области нанотехнологии, получения наночастиц редкоземельных металлов (РЗМ) с применением оксида диспрозия и мочевины и может найти применение в производстве сверхмощных магнитов в ядерной энергетике, в качестве нейтроно-поглощающего материала и наноэлектронике.

Известно, что порошки оксидов металлов редкоземельных элементов различного гранулометрического состава получают осаждением из нитратных растворов редкоземельных металлов с последующей фильтрацией осадка, сушкой и термообработкой его до получения порошка оксида [1].

Известен способ получения нанокристаллических порошков и керамических материалов на основе смешанных оксидов редкоземельных элементов и металлов, в том числе, оксидов диспрозия, повышением плотности керамических таблеток, полученных на их основе, до 7,5 г/см³ и выше [2]. Способ осуществляется путем соосаждения солей, фильтрации и промывки полученного осадка, сушки с последующим прокаливанием до получения смешанного оксида, его размол, прессование и отжиг полученных компактов. Стадию прокаливания смешанного гидроксида проводят в температурном интервале 800-1200°С, а размол порошков смешанных оксидов осуществляют в планетарной мельнице в течение 18- 36 мин. Главным недостатком описанного способа является образование крупнокристаллических порошков с высокой степенью агрегации (размер агрегатов до 10-15 мкм), что не позволяет получать плотные керамические изделия.

Известен способ получения порошка индивидуальных оксидов лантаноидов, состоящий из разбавления нитрата лантаноида спиртом до молярного соотношения спирта и нитрата лантаноида 20:1-300:1, с последующим сжиганием полученного раствора в емкости или впрыскиванием его в зону горения для получения прекурсора. Порошок прекурсора затем собирают и подвергают термообработке при температуре 400-1200°С с получением оксида лантаноида, который, затем размалывают и получают нанопорошки оксидов лантаноидов [3]. Недостатком способа является невозможность получить порошки однородного гранулометрического состава, что не позволяет использовать их для получения однородных золь, необходимых в производстве эпитаксиальных пленок жидкофазным способом.

Известен способ получения порошка индивидуальных оксидов лантаноидов, включающий осаждение соли лантаноида из азотнокислых растворов с концентрацией 30-50 г/л по оксиду лантаноида твердой щавелевой кислотой, при непрерывном введении полиакриламида. Раствор с концентрацией 0,005-

0,015% в количестве 5,0-10,0 мг на 1,0 кг оксида лантаноида, отделение осадка, промывка, сушка при 60-65°С до остаточной влажности 5-6% и термообработку полученного осадка в течение 2,0-2,2 часов в интервале температур 380-825°С в зависимости от свойств индивидуальных лантаноидов [4]. Полученные порошки оксидов лантаноидов характеризуются наноразмерными частицами и однородностью гранулометрического состава. Способ принят за прототип.

Общим недостатком всех указанных способов, в том числе и прототипа, является то, что с уменьшением размеров порошков оксидов редкоземельных металлов усиливается их взаимодействие с компонентами воздуха, поскольку все оксиды редкоземельных металлов гигроскопичны [5]. Повышенная гигроскопичность затрудняет использование таких порошков в водных золях, например, в производстве эпитаксиальных пленок и др. жидкофазным способом.

Целью настоящего изобретения является получение наночастиц оксида диспрозия высокой чистоты и минимальных размеров, с использованием в процессе получения водорастворимой формы и летучих агентов.

Технический результат достигается тем, что в способе получения наноразмерных порошков индивидуальных оксидов лантаноидов, включающем осаждение соли лантаноидов из азотнокислых растворов карбамидом (мочевиной), отделение осадка, промывку, сушку и термообработку при температурах 500-700°С.

Предложенный способ отличается тем, что в качестве исходного материала для получения наноразмерных порошков используется дешёвый технический оксид диспрозия, разложение его концентрированной азотной кислотой и выделением наночастиц из раствора мочевиной с соотношением к оксиду 1.0-2.5, нагреванием раствора при температурах 100-2000°С до полного испарения раствора и обжигом осадка при 500-700°С. Структуру нанooksида и его размеры анализируют рентгеноструктурным методом. Размеры наночастиц составляли: 18 нм, 17нм и 26нм при температурах 500, 600 и 7000°С. Температура обжига была выбрана 6000°С, так как при этой температуре получены наименьшие размеры нанooksида.

Нижеприведённые примеры иллюстрируют осуществление способа для получения наноразмерных порошков одного из самых востребованных оксидов лантаноидов – Dy₂O₃.

ПРИМЕР 1. В круглодонную колбу помещают 1-2 г технического оксида диспрозия, добавляют 15-30 мл. концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения оксида, добавляют при перемешивании 1г мочевины. Полученный реакционный раствор нагревают в открытом реакторе из кислото- и

термически стойкого материала при температуре 100°C. В процессе нагревания реакционный раствор формирует желеобразную массу и сгорает с выделением углекислого газа, азота и водяного пара, а в реакторе формируется рыхлая масса порошка оксида диспрозия. Реактор снимают с нагревателя и охлаждают до комнатной температуры, выгружают полученный полупродукт в накопительную ёмкость и наливают следующую порцию раствора. После сжигания всего раствора полученный полупродукт перемешивают, после чего его загружают в кварцевые тигли и отжигают 6 часов при температуре 600°C.

Структуру нанooksида и его размеры анализируют рентгеноструктурным методом. Полученные рентгеноструктурные данные нанooksида и его размеры представлены в табл.1.

ПРИМЕР 2. В круглодонную колбу помещают 1-2 г технического оксида диспрозия, добавляют 15-30 мл. концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения оксида, добавляют при перемешивании 2 г мочевины. Полученный реакционный раствор нагревают в открытом реакторе из кислото- и термически стойкого материала при температуре 160°C. В процессе нагревания реакционный раствор формирует желеобразную массу и сгорает с выделением углекислого газа, азота и водяного пара, а в реакторе формируется рыхлая масса порошка оксида диспрозия. Реактор снимают с нагревателя и охлаждают до комнатной температуры, выгружают полученный полупродукт в накопительную ёмкость и наливают следующую порцию раствора. После сжигания всего раствора полученный полупродукт перемешивают, после чего его загружают в кварцевые тигли и отжигают 6 часов при температуре 600°C.

Структуру нанooksида и его размеры анализируют рентгеноструктурным методом.

Полученные данные структуры нанooksида и его размеры представлены в табл.1.

ПРИМЕР 3. В круглодонную колбу помещают 1-2 г технического оксида диспрозия, добавляют 15-30 мл. концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения оксида, добавляют при перемешивании 2.5 г мочевины. Полученный реакционный раствор нагревают в открытом реакторе из кислото- и термически стойкого материала при температуре 160°C. В процессе нагревания реакционный раствор формирует желеобразную массу и сгорает с выделением углекислого газа, азота и водяного пара, а в реакторе формируется рыхлая масса порошка оксида диспрозия. Реактор снимают с нагревателя и охлаждают до комнатной температуры, выгружают полученный полупродукт в накопительную ёмкость и наливают следующую порцию раствора. После сжигания всего раствора полученный полупродукт перемешивают, после чего его загружают в кварцевые тигли и отжигают 6 часов при температуре 600°C.

Структура нанooksида и его размеры анализируют рентгеноструктурным методом. Полученные данные структуры нанooksида и его размеры представлены в табл.1.

ПРИМЕР 4. Пример по прототипу. В азотнокислый раствор с концентрацией 30-70 г/л по оксиду диспрозия добавляют 2.0 г щавелевой кислоты, при непрерывном перемешивании вводят полиакриламид в виде раствора с концентрацией 0,005-0,015% в расчёте 5,0-10,0 мг на 1,0 кг оксида лантаноида, отделяют полученный оксид, промывают и сушат при 60-65°C до остаточной влажности 5-6%. Термообработку полученного осадка проводят в течение 2,0-2,2 часов в интервале температур 500-800°C. Рентгеноструктурным методом оценивают структуру и размеры полученного нанooksида. Полученные данные структуры нанooksида и его размеры представлены в табл.1.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа нанooksида диспрозия по примерам 1-4

Пример	Максимум пика 222, град.	Полуширина пика 222, град.	Размер наночастиц, нм	Параметр решётки, Å
Пример 1	28.9842	1.5503	20	10.6591±0.0275
Пример 2	28.9936	2.0162	10	10.6693±0.0235
Пример 3	28.9848	1.3127	25	10.6573±0.0321
Пример 4 (по прототипу)	29.0567	1.0120	40	10.6212±0.0048

Как видно из данных таблиц, наилучшие наночастицы с низкими размерами получают по примеру 2 с добавлением 2.0 г. мочевины для высаживания наноксида.

Способ является экологически чистым, т.к. исключает необходимость сброса сточных вод и вредных выбросов в атмосферу, использует легкодоступные и недорогие исходные

материалы и может обеспечивать получение различных материалов при сходных условиях реакции. Технический результат изобретения - получение активных к спеканию нанопорошков с наименьшими размерами наноксида, позволяющие применять их в различных областях техники и медицины.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ синтеза наноструктурированных оксидов редкоземельных металлов, включающий растворение исходного материала в азотной кислоте и выделение из раствора соли, проведение сушки и обжиг при температуре 500-700⁰С, отличающийся тем, что в качестве

наноксида редкоземельного металла используют технического оксида диспрозия, причем при смешивании и получении раствора добавляют мочевины в соотношении к оксиду 1.0-2.5, и полученный раствор нагревают при температуре 100-200⁰С до полного испарения.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а