



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90524 (13) C2

(51) МПК (2009)

C09K 11/77

B22F 9/00

B22F 9/16

C23C 28/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИЛІКАТІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

1

2

(21) a200800090

(22) 02.01.2008

(24) 11.05.2010

(46) 11.05.2010, Бюл. № 9, 2010 р.

(72) ЧЕРГИНЕЦЬ ВИКТОР ЛЕОНИДОВИЧ, РЕБ-
РОВА ТЕТЯНА ПАВЛІВНА, ПОНОМАРЕНКО ТА-
МАРА ВОЛОДИМИРІВНА, БАУМЕР ВЯЧЕСЛАВ
МИКОЛАЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАН УКРАЇНИ

(56) WO 2002/083814, 24.10.2002

CN 1995276, 11.07.2007

Zhang W Preparation and size effect on concentration
quenching of nanocrystalline $Y_2SiO_5:Eu$ //Chemical
Physics Letters 292.- 1998.- P. 133-136.Battisha I.K. Physical properties of nanoparticle silica
gel doped with CdS prepared by sol-gel
technique//Fizika A.- 2002.- V.2.- P. 61-70.(57) Спосіб одержання дрібнодисперсних порошків
силікатів рідкісноземельних елементів, що вклю-

чає змішування вихідних розчинів солей рідкісно-
земельних елементів, одержаних роздільним роз-
чиненням оксидів рідкісноземельних елементів в
кислоті, з розчином тетраетоксисилану в спирті,
перемішування та гідроліз одержаного розчину
аміаком, сушіння одержаного гелю з наступним
відпалом, який **відрізняється** тим, що як вихідні
компоненти використовують розчини галогенідів
рідкісноземельних елементів, одержаних розділь-
ним розчиненням оксидів рідкісноземельних еле-
ментів в галогеноводневій кислоті, до суміші яких
додають етиленгліколь, і здійснюють нагрівання
суміші до температури 197°C, після чого суміш
охолоджують до кімнатної температури, потім до
суміші додають розчин тетраетоксисилану в ізоп-
ропіловому спирті та при перемішуванні додають
аміак, одержаний гель сушать при 80-100°C впро-
довж 5-6 годин, а наступний відпал проводять при
температурах, що відповідають утворенню крис-
талічної фази силікату.

Винахід відноситься до галузі матеріалознав-
ства та може бути використаний для одержання
дрібнодисперсних порошків орто- та піросилікатів
рідкісноземельних елементів (РЗЕ), які можуть
бути використані в якості люмінесцентних матері-
алів, в тому числі, для виготовлення сцинтилято-
рів.

На даний час самими популярними методами
синтезу дрібнодисперсних порошків ортосилікатів
є розчинні методи, а саме, спосіб співсаджень
та золь-гель метод. На відміну від традиційного
твердофазного синтезу вони менш енергоємні і
дозволяють одержати більш високоякісний про-
дукт.

Відомий спосіб одержання ортосилікатів РЗЕ
методом співсаджень [Бо-ндарь І.А., Королева
Л.І., Торопов Н.А. //В сб. Рост кристаллов, Т.6, М.:
Наука.-1965.-С. 111.], що включає змішування роз-
чинів нітратів РЗЕ, отриманих роздільним розчи-

ненням їх оксидів в азотній кислоті, з розчином
кремнійетило-вого ефіру $(C_2H_5O)_4Si$ (або тетраето-
кисилану (ТЕОС)). До одержаної суміші додають
аміак, після чого отримані золі випарюють на во-
дяній бані. Одержаний гель висушують в термос-
таті при 120 - 140°C до закінчення виділення окис-
лів азоту. Сухий порошок відпалюють протягом 8-
10 год. при температурі 1000°C. Вказана термооб-
робка виявилась достатньою для протікання реак-
ції утворення силікату.

У відомому способі співсаджень компонентів
із розчину йде роздільно, що не сприяє гомогені-
зації шихти силікату РЗЕ в процесі синтезу. Для
гомогенізації отриманих сумішей з метою одер-
жання однофазного продукту потребує тривалого
відпалу при високих температурах більше 1000°C.

В теперішній час для одержання силікатних
матеріалів (оптичного скла, тонкошарових рентге-
нівських екранів, дрібнокристалічних люмінофорів)

(13) C2

(11) 90524

(19) UA

широко використовуються різні варіанти золь-гель процесів.

Відомий спосіб отримання силікатів РЗЕ для виготовлення оптичного скла [Патент США №5196383, C03C 3/095], який включає змішування алкоксиду металу з нітратом або хлоридом РЗЕ з наступним додаванням до суміші етанолу і водного розчину аміаку та перемішування суміші впродовж 2 годин. Потім до одержаної суміші додають тетраметоксид Силіцію (ТМОС), воду (H_2O), етанол (CH_3CH_2OH) та водний аміак і суміш повторно перемішують 2 години. Отриману суміш нагрівають при $35^\circ C$ впродовж дня для утворення гелю. Потім суміш нагрівають до $80^\circ C$ більше двох днів, залишають при цій температурі протягом 5 днів. Потім суміш знову нагрівають до $150^\circ C$ більше 4 днів, залишають на день при $100^\circ C$ і після цього вакуумують при $200^\circ C$ до отримання сухого гелю. Для одержання прозорого скла сухий гель нагрівають при $1200^\circ C$ з швидкістю нагріву $1^\circ C/хв.$ та витримують при цій температурі 2 години.

Відомий спосіб отримання нанокристалічного силікагелю [Battisha I.K. Physical properties of nanoparticle silica gel doped with CdS prepared by sol-gel technique //Fizika A.-2002.-V.2.-P.61-70], який полягає у приготуванні двох розчинів. Перший розчин готують з застосуванням процесу кислотного каталізу через гідроліз і конденсацію ТЕОС. Він вміщує ТЕОС, етанол, дистильовану воду і соляну кислоту (HCl) в молярному співвідношенні 0.028: 0.174: 0.28: 0.0823 для ТЕОС: CH_3CH_2OH : H_2O : HCl. Другий розчин готують змішуванням 0.2 М розчину хлорид Кадмію: тіосечовина в дистильованій воді в молярному співвідношенні 1:1. Далі другий розчин додають до першого для отримання гелю, що містить кристали сульфиду Кадмію. Одержаний розчин фільтрують, перемішують впродовж години при кімнатній температурі і сушать при $60^\circ C$ 21 день до припинення процесу ущільнення. Далі гель відпалюють на повітрі впродовж двох годин при температурному режимі від $500^\circ C$ до $1150^\circ C$ в муфелі зі швидкістю нагріву $1,5^\circ C/хв.$

Відомий спосіб отримання нанокристалічного силікату Ітрію, активованого Європієм [Zhang W. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline $Y_2SiO_5:Eu$ //Chemical Physics Letters 292.-1998.-P. 133-136], що полягає в змішуванні розчинів нітратів Ітрію та Європію, отриманих роздільним розчиненням їх оксидів в азотній кислоті, з розчином ТЕОС в етанолі з поверхнево-активною речовиною (ПАР). Суміш перемішують до однорідності, рН регулюють аміаком або азотною кислотою. Одержані золі нагрівали на водяній бані при $60^\circ C$ впродовж часу, необхідного для гідролізації до золю, а потім до гелю. Далі проводять сушку і попередній відпал отриманого гелю для позбавлення від води та спирту. Отриманий сухий залишок після подрібнення до порошкоподібного стану відпалюють при $900^\circ C$.

Відомий спосіб одержання дрібнодисперсних порошоків силікатів РЗЕ [Pic-caluga G., Corrias A., Ennas G., Musinu A. Sol-gel preparation and characterization of metal-silica and metal-oxide-silica nanocomposites //Materials Science Foundations.-

2000.-V.13.-P.4-23], що полягає в змішуванні розчинів нітратів РЗЕ, які готують роздільним розчиненням їх оксидів в азотній кислоті, з розчином ТЕОС в етанолі. Суміш перемішують до однорідності, рН регулюють аміаком, тривалість розмішування не менше 60 хвилин при кімнатній температурі з наступною витримкою при цій температурі впродовж 4 днів. Далі отриманий гель сушать при температурі від $30^\circ C$ до $90^\circ C$ зі швидкістю нагріву $10^\circ C$ на добу і далі при температурі $150^\circ C$ впродовж дня. Отриманий порошок розтирають в агатовій ступці та відпалюють при температурі нагріву від 150 до $500^\circ C$ з шагом $50^\circ C/30хв.$ і до $900^\circ C$ з шагом $100^\circ C/30хв.$

Приведені аналоги мають ряд суттєвих недоліків:

- етанол містить вологу (спирт-ректифікат містить не менше 4,5об.% води), внаслідок чого перед операцією отримання гелю кремнієва складова виявляється частково гідролізованою;

- при змішуванні нітратного розчину зі спиртовим розчином ТЕОС утворюється надлишок азотної кислоти, яка перешкоджає зв'язуванню іонів в силікат. Внаслідок цього одержувана суміш є неомогенною, що зводить цей спосіб до методу, що описаний вище з роздільним гідролізом складових;
- процес гелеутворення та сушки досить тривалий (6-20 і 7 діб відповідно).

Описані недоліки перешкоджають синтезу однофазного порошку заданого складу. Для усунення неоднорідності по фазовому складу необхідний додатковий тривалий відпал.

В основу цього винаходу покладена задача розробки способу одержання дрібнодисперсних порошоків силікатів рідкісноземельних елементів, що забезпечує отримання однофазного порошку заданого складу та скорочення тривалості процесу отримання.

В якості прототипу нами вибраний останній з аналогів. Рішення задачі забезпечується тим, що в способі одержання дрібнодисперсних порошоків силікатів рідкісноземельних елементів, що включає змішування вихідних розчинів солей РЗЕ, одержаних роздільним розчиненням оксидів РЗЕ в азотній кислоті з розчином ТЕОС, перемішування та гідроліз отриманого розчину аміаком, сушку отриманого гелю з наступним його відпалом, згідно винаходу, в якості вихідних компонентів використовують розчини галогенідів РЗЕ, отриманих роздільним розчиненням оксидів РЗЕ в галогеноводневій кислоті, до суміші яких додають етиленгліколь та здійснюють нагрів суміші до температури $197^\circ C$, після чого суміш охолоджують до кімнатної температури, потім до суміші добавляють розчин ТЕОС в ізопропіловому спирті та при перемішуванні додають аміак. Одержаний гель сушать при $80-100^\circ C$ впродовж 5-6 годин, а наступний відпал проводять при температурах, що відповідають утворенню кристалічної фази конкретного силікату.

Як показали проведені експерименти, галогеніди РЗЕ набагато краще розчиняються в розчинниках з низькою діелектричною проникністю (спирти, гліколи) на відміну від нітратів, ацетатів та алкохолів, які використовуються в аналогах. До-

датковою перевагою використання галогеноводневих кислот є те, що в них легко розчиняються оксиди РЗЕ, які мають сильні окислювальні властивості (оксиди Церію, Празеодиму). Останні є нерозчинними в азотній та оцтовій кислотах без введення допоміжних речовин-відновників, які забруднюють кінцевий продукт.

Використання розчинів галогенідів РЗЕ в етиленгліколі, змішування їх з розчином ТЕОС в ізопропанолі, як показали експерименти, забезпечують прискорення процесу гелеутворення і гомогенність утвореного матеріалу на мікро- та нано-рівнях. Наприклад, в розчині, що має об'єм 500мл та містить компоненти з розрахунку на 0,05 моль готового силікату, на утворення гелю йде 80-90 хвилин, в той час як в аналогах тривалість процесу гелеутворення складає від 6 до 20 діб.

Нагрів суміші розчинів галогенідів РЗЕ та етиленгліколю до температури 197°C, приводить до повного зневоднення вихідного розчину. Використання в якості ПАР ізопропілового спирту на відміну від етанолу запобігає потраплянню в реакційну суміш води.

Використання безводних розчинів запобігає гідролізу ТЕОС перед початком процесу гелеутворення (до моменту введення аміаку). У безводному розчині надлишкова кислота знаходиться в етиленгліколі в негідратованому вигляді і не перешкоджає зв'язуванню катіонів в силікат, і гелеутворення протікає досить швидко. В одержаному неводному розчині процеси нейтралізації і гідролізу відбуваються одночасно і цим забезпечується однорідність складу матеріалу на мікро- і нано-рівнях. Тому кінцевий продукт виходить більш однорідним за складом.

Вихід за граничні значення параметрів, що заявляються, а саме, недогрів розчину галогенідів РЗЕ в етиленгліколі до 197°C, не забезпечує повне зневоднення вказаної суміші, що призводить до часткового гідролізу розчину ТЕОС, що додається далі, і веде до утворення агрегатів кремнієвої кислоти досить значних розмірів, що спричиняє порушення стехіометрії на мікрорівні. В результаті одержаний продукт є неоднорідним за складом.

Зниження температури висушування нижче 80°C або протягом менше 5 годин при 80-100°C веде до неповного видалення води з одержаної шихти, а перевищення цієї температури спричиняє надто швидке розкладання гелю, що також веде до утворення агрегатів і порушення стехіометрії. Час 6 годин при температурі 800-100°C є достатнім, і його перевищення не веде до зміни якості продукту.

Як витікає з Фіг. рентгенограми порошку $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SiO_5$, синтезованого за методом, що заявляється (1), співпадають з відповідними лініями монокристалу такого ж складу (2). Це свідчить про те, що спосіб, який заявляється, дає можливість одержати дрібнодисперсний силікат РЗЕ, що

за фазовим складом відповідає монокристалічному матеріалу.

Спосіб, що заявляється, реалізується наступним чином.

Приклад 1.

Розчиняють при нагріванні (90-100°C) 0,1721г CeO_2 в 10мл HBr (розчин 1) та 17,9438г Gd_2O_3 в 50мл HBr (розчин 2). Розчини 1 і 2 змішують, додають 400мл етиленгліколю і нагрівають до температури 197°C (розчин 3). Зневоднення вихідного розчину протікає за 50хв.

11,16мл ТЕОС змішують зі 100мл ізопропанолу-2 (розчин 4). Розчин 4 приливають до остиглого розчину 3. До отриманого розчину при постійному перемішуванні каплями додають 25%-ний розчин аміаку. Час гелеутворення складає 40хв.

Гель сушать на повітрі при температурі 80°C 5 годин, розтирають. Одержаний порошок відпалюють при температурі 1200°C впродовж 10 годин.

Таким способом одержують близько 16г силіката Гадолінію, що вміщує 97% фази складу $(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_2SiO_5$.

Загальний час приготування кристалічного порошку 16,5 годин.

Приклад 2.

3,4706г In_2O_3 розчиняють при нагріванні в 10мл HCl (розчин 1). До розчину 1 додають 100мл етиленгліколю і нагрівають до температури 197°C (розчин 2) (час зневоднення 30хв).

5,6мл ТЕОС змішують з 25мл ізопропанолу-2. До остиглого розчину 2 приливають спиртовий розчин ТЕОС. До отриманого розчину-прекурсор при постійному перемішуванні каплями додають 25%-ний розчин аміаку до сгущення (час гелеутворення 40хв). Гель сушать на повітрі при температурі 80°C 6 годин, розтирають, одержаний порошок відпалюють при температурі 1300°C впродовж 8 годин.

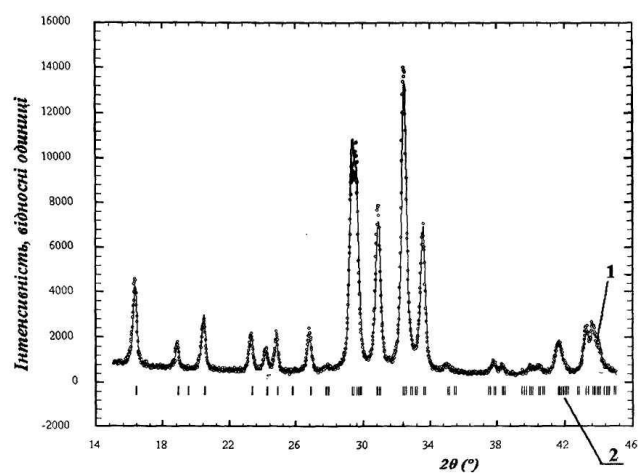
Тривалість синтезу складає 15 годин. Таким способом одержують приблизно 4г пиросиліката Індію, що вміщує 98% фази складу $In_2Si_2O_7$.

Приклад 3.

11,1776г Y_2O_3 та 0,1721г CeO_2 розчиняють при нагріванні в 50мл HBr (розчин 1). До розчину 1 додають 400мл етиленгліколю і нагрівають до температури 197°C (розчин 2).

11,6мл ТЕОС змішують з 25мл ізопропанолу-2. До остиглого розчину 2 приливають спиртовий розчин ТЕОС. До отриманого розчину-прекурсор при постійному перемішуванні каплями додають 25%-ний розчин аміаку до сгущення. Гель сушать на повітрі при температурі 80°C, розтирають, одержаний порошок відпалюють при температурі 900°C впродовж 7 годин.

Таким способом одержують приблизно 12,5г силікату Ітрію, що вміщує $\approx 100\%$ фази складу $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SiO_5$.



Фіг.