



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006144591/15, 14.12.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.12.2006

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2008

(45) Опубликовано: 10.05.2009 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: NORIKO SAITO et al. Fabrication of
Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature
Using Carbonate-Derived Powder. - J. Am. Ceram.
Soc., 1998, №81(8), p.2023-2028. RU 2194014 C1,
10.12.2002. JP 11278934 A, 12.10.1999. JP
9315816 A, 09.12.1997. TAKAYASU IKEGAMI
et al. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics
through the Synthesis of Yttrium (см. прод.)

Адрес для переписки:
119991, Москва, Ленинский пр., 49, Институт
металлургии и материаловедения им.
А.А.Байкова

(72) Автор(ы):

Тельнова Галина Борисовна (RU),
Поликанова Александра
Станиславовна (RU),
Солнцев Константин Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН (RU)

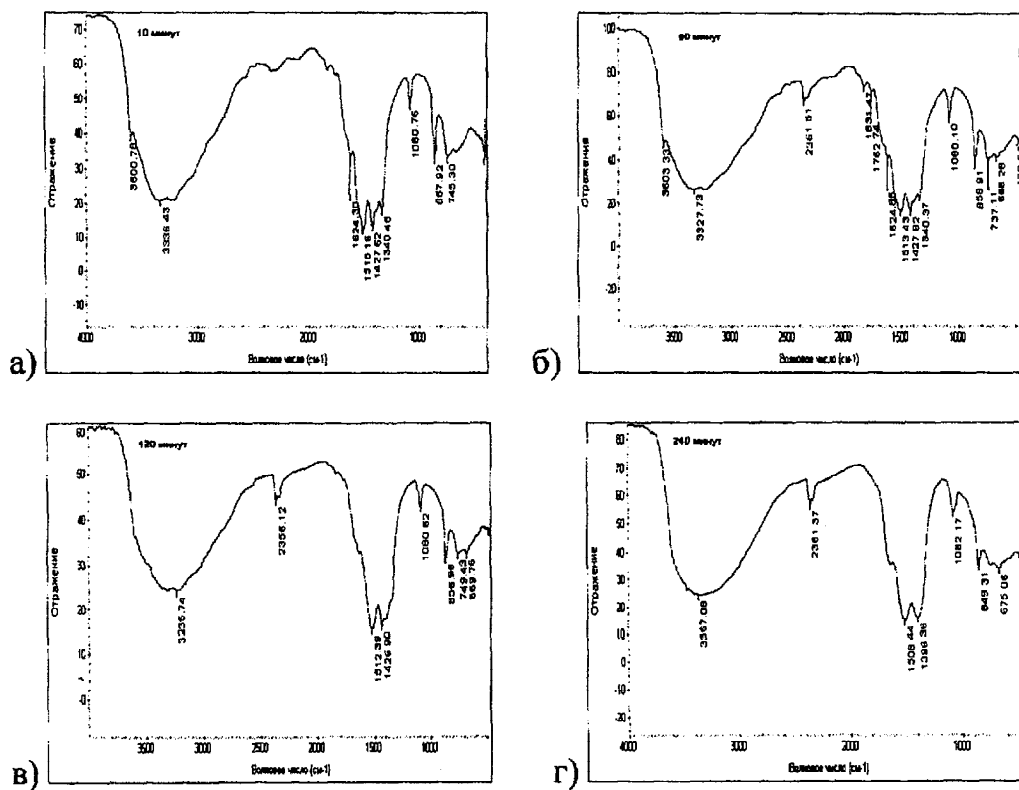
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для
получения наноразмерных порошков оксида
иттрия, используемых в производстве
оптической, люминесцентной и лазерной
керамики, а также в производстве
катализаторов. Способ получения
нанопорошков оксида иттрия включает
химическое осаждение карбонатного
соединения иттрия из водного раствора соли
иттрия бикарбонатом аммония, отделение
осадка от маточного раствора, промывку,

сушку при температуре 20-100°C в воздушной
среде и прокаливание на воздухе при
температуре 700-1300°C. Химическое
осаждение карбонатного соединения иттрия
ведут с пероксидом водорода в качестве
второго осадителя при молярном отношении
бикарбоната аммония к пероксиду водорода 1:
(1,5-4). Изобретение позволяет получить
деагломерированные порошки оксида иттрия
с удельной площадью поверхности от 24 до

300 м²/г и средним размером частиц от
менее 10 нм до 50 нм. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.



ИК спектры продуктов топохимической реакции гидрокарбонатов иттрия в растворе пероксида водорода с различным временем выдержки: а) 10 мин., б) 60 мин., в) 120 мин., г) 240 мин.

(56) (продолжение):

Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions, Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, №107 (3), p.297-299. TAKAYASU IKEGAMI et al. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide. - J. Am. Ceram. Soc., 2002, №85 (7), p.1725-1729.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C01F 17/00 (2006.01)**B82B 1/00** (2006.01)**C04B 35/505** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006144591/15**, 14.12.2006(24) Effective date for property rights:
14.12.2006(43) Application published: **20.06.2008**(45) Date of publication: **10.05.2009 Bull. 13**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr., 49, Institut
metallurgii i materialovedeniya im. A.A.Bajkova**

(72) Inventor(s):

**Tel'nova Galina Borisovna (RU),
Polikanova Aleksandra Stanislavovna (RU),
Solntsev Konstantin Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova
RAN (RU)****(54) METHOD OF YTTRIUM OXIDE NANOPOWDERS PRODUCTION**

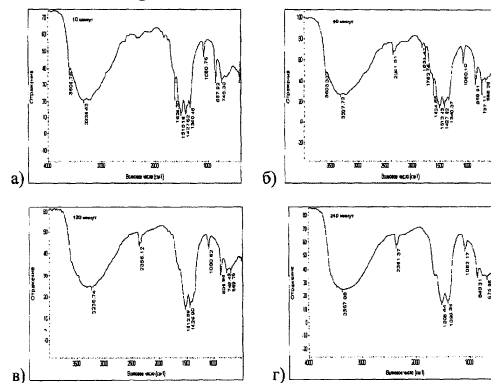
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing yttrium oxide nanopowders production includes chemical deposition of yttrium carbonate from aqueous solution of yttrium salt with ammonium bicarbonate, deposit separation from the mother solution, washing, drying at temperature 20-100°C in the air medium and baking on air at temperature 700-1300°C. Chemical deposition of yttrium carbonate is ensured with hydrogen peroxide as the second precipitant at mole ratio of ammonium bicarbonate to hydrogen peroxide 1:(1.5-4). The invention allows producing disagglomerated yttrium oxide powders of specific surface area within 24 to 300 m²/g and average particle size less than 10 nm to 50 nm.

EFFECT: improved method of yttrium oxide nanopowders production.

3 cl, 1 dwg, 2 tbl, 12 ex



ИК спектры продуктов топомической реакции гидрокарбонатов иттрия в растворе пероксида водорода с различным временем выдержки: а) 10 мин., б) 60 мин., в) 120 мин., г) 240 мин.

Изобретение относится к химической технологии и может быть использовано для получения наноразмерных порошков на основе оксида иттрия для производства оптической керамики, используемой, в частности, в качестве оптических сред, активируемых редкоземельными элементами (РЗЭ), в производстве ламп накаливания, газоразрядных люминесцентных ламп, инфракрасных смотровых окон высокотемпературных печей, а также для использования в каталитических процессах, где требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую поверхность с устойчивостью при повышенных температурах.

В последние годы появились публикации о разработках двух основных методов получения активных порошков оксида иттрия, используемых в качестве исходных материалов при получении прозрачной иттрийоксидной керамики без добавок оксидов металлов [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002); Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder» J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)].

Согласно одному методу [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002)]

порошок оксида иттрия получают термообработкой осажденного гидроксида иттрия при температуре 800-1200°C. Порошки отличаются повышенной степенью агломерации. Поэтому порошки, полученные известным методом [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002)], предварительно измельчали в корундовой ступке как на стадии получения прекурсора оксида иттрия, так и после его термообработки. Удельная поверхность таких порошков Y_2O_3 в зависимости от температуры прокаливания исходного гидроксида иттрия изменяется от 39 м²/г после термообработки при 800°C до 6-9 м²/г после термообработки при температуре 1200°C [Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002)]. Порошки, прокаленные при 1100°C, характеризуются величиной удельной поверхности 10-16 м²/г и средним размером частиц до 100 нм, которые образуют более крупные конгломераты частиц.

Другой известный способ получения тонких порошков оксида иттрия основан на химическом осаждении карбоната иттрия и описан в публикации [Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder» J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)].

Последняя выбрана в качестве прототипа, в котором описывается способ получения нанопорошков оксида иттрия, наиболее близкий по технической сущности к настоящему изобретению. Авторы публикации [Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder» J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)] получили порошки оксида иттрия со средним размером частиц ~100 нм, которые были использованы для получения прозрачной керамики.

Известный способ [Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder» J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)] состоит в следующем: прекурсор оксида иттрия в форме карбоната иттрия получают методом прямого химического осаждения из водного раствора 0,5 М нитрата иттрия. В качестве осадителя используют водный раствор бикарбоната аммония с концентрацией 2,5 М NH_4HCO_3 . Полученную суспензию осадка выдерживают в маточном растворе при комнатной температуре при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2-х дней. Затем осадок отфильтровывают и промывают водным раствором сульфата аммония с концентрацией 0,05% масс. Отфильтрованный пласт диспергируют в ацетоне и вновь отфильтровывают. Для предотвращения процесса агломерации кристаллов карбоната иттрия проводят термообработку полученного продукта в сушильном шкафу при 100°C в течение одного дня.

Полученный данным методом продукт согласно рентгеноструктурному анализу относится к нормальному карбонату $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и состоит из вытянутых кристаллов толщиной 30 нм и длиной 100-200 нм. Порошки оксида иттрия получают термообработкой прекурсора в кислородной среде в температурной области 700-1100°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 4-х часов с последующим их измельчением в агатовой ступке и используют для изучения спекаемости материала. Порошок оксида иттрия, полученный термообработкой прекурсора при 1100°C, после измельчения характеризуется пониженной степенью агломерации с узким распределением размеров частиц округлой формы, размер которых колеблется в интервале ~70-100 нм [Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder» J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)], что по величине сравнимо с аналогичными характеристиками порошка оксида иттрия, полученных известными способами [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729(2002)].

Анализируя прототип и публикации других авторов можно констатировать, что во всех предлагаемых способах для улучшения характеристик порошков оксида иттрия, а именно для получения дисперсных малоагрегированных порошков с развитой поверхностью, пригодных для изготовления прозрачной керамики, используется операция измельчения. Однако активация тугоплавких оксидных порошков с помощью механического помола обычно ограничивается процессами вторичной агрегации измельчаемого материала с уменьшением его поверхности.

Полученные известными способами [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of

Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002); Noriko Saito, Shinichi Matsuda and Takayasu Ikegami «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder. J. Am. Ceramic Society, 81 [8] 2023-2028 (1998)] порошки оксида иттрия с удельной поверхностью 10-16 м²/г в обычных условиях в вакууме спекаются до высоких значений плотности лишь при температурах 1600-1700°C. Производство оптической керамики можно существенно упростить, понизив температуру обжига, что становится возможным при условии увеличения поверхности порошков оксида иттрия. Использование порошков оксида иттрия в производстве катализаторов также определяется их поверхностными характеристиками и в первую очередь размерами составляющих частиц и величиной поверхности. По этим параметрам порошки, полученные известными способами [Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Satoshi Takenouchi, Toshihiko Misawa and Yusuke Moriyoshi «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions» Journal of the Ceramic Society of Japan, 107 [3] 297-299 (1999); Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002)], не пригодны в качестве носителей катализаторов.

Основным недостатком прототипа, сдерживающим его применение в химическом производстве, как указано в публикации [Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li and Toshiyuki Mori «Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide» J. Am. Ceramic Society, 85 [7] 1725-1729 (2002)], является то обстоятельство, что для предотвращения агломерации частиц осадка при осаждении карбоната иттрия рН раствора необходимо поддерживать на уровне менее 6. При таком пониженном значении рН 1/3 часть от всего количества катионов иттрия остается в растворе, существенно понижая выход продукта. При прямом осаждении катионы иттрия осаждаются не полностью, что препятствует количественному осаждению карбонатов в двойных и тройных системах. Поэтому метод, описанный в прототипе, не приемлем для получения порошков оксида иттрия, активируемого ионами РЗЭ, используемых в производстве лазерной и люминесцентной керамики.

Поэтому поиски способов полного количественного осаждения малорастворимых или нерастворимых соединений иттрия, из которых в процессе термообработки формируются нанопорошки оксида иттрия с высокой поверхностью, являются актуальными.

Целью настоящего изобретения является получение малоагломерированных наноразмерных порошков оксида иттрия с высокой поверхностью и узким распределением по размерам наночастиц при количественном осаждении прекурсора оксида иттрия.

Поставленная цель достигается тем, что при химическом осаждении карбонатного соединения иттрия из водного раствора соли иттрия бикарбонатом аммония, который является основным осадителем, используют дополнительный осадитель - пероксид водорода в качестве второго компонента в растворе с бикарбонатом аммония при молярном отношении первого ко второму 1/(4-1,5), или сначала проводят осаждение катионов иттрия бикарбонатом аммония с образованием гидрокарбоната иттрия в качестве промежуточного продукта, из которого затем дополнительной обработкой

раствором пероксида водорода получают прекурсор оксида иттрия в форме пероксокарбоната иттрия, при этом бикарбонат аммония вводится в количестве из расчета реакции полного осаждения катионов иттрия до двойного избытка.

При таком способе получения прекурсора обеспечивается полнота осаждения катионов иттрия и количественное осаждение катионов иттрия с добавками РЗЭ. Заявляемый способ позволяет получать порошки оксида иттрия с добавками оксидов РЗЭ строго заданного химического состава для производства твердотельных лазеров и люминесцентной керамики.

Заявляемый способ позволяет также получать прекурсор, из которого после термообработки при температурах 700-1300°C формируются наноразмерные деагломерированные порошки оксида иттрия с удельной поверхностью от 24 до 300 м²/г, пригодные для использования в производстве катализаторов.

Предлагаемый способ включает химическое осаждение карбонатного соединения иттрия из водного раствора соли иттрия бикарбонатом аммония, отделение осадка от маточного раствора, промывку, сушку при температуре 20-100°C в воздушной среде, прокаливание на воздухе при температуре 700-1300°C, при этом используют дополнительный осадитель - пероксид водорода при молярном отношении бикарбоната аммония к пероксиду водорода 1:(1,5-4). Дополнительный осадитель смешивают с основным и используют для полного осаждения катионов иттрия или вводят в зону реакции либо после осаждения карбонатного соединения иттрия основным осадителем, либо после его выделения и сушки. Смесь осадителей готовят смешением 100-200 мл водного 2,5 М раствора бикарбоната аммония с 30-60 мл водного 17,5 М раствора пероксида водорода. В качестве маточного используют водный раствор соли иттрия (или смесь растворов солей иттрия и РЗЭ, преимущественно нитраты или хлориды иттрия и РЗЭ) с концентрацией 0,5 М. Процесс осаждения проводят сливанием 166 мл маточного раствора с концентрацией 0,5 М с 130-210 мл смеси осадителей или проводят последовательное осаждение, сначала бикарбонатом аммония, а затем пероксидом водорода. Для предотвращения разложения осадителя процесс проводят при температуре ниже 20°C. Полученный осадок выдерживают в маточном растворе в течение 0,5-4,0 час при непрерывном перемешивании, после чего отделяют на воронке, промывают смесью водного раствора сульфата аммония со спиртом или ацетоном, высушивают на воздухе при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре не выше 100°C. Продуктом осаждения является пероксокарбонат иттрия состава

$Y_2O_{2-x}(CO_3)_{(2+x)} \cdot nH_2O$, где $0 < x < 2$. Наличие функциональных групп регистрируется на

ИК-спектрах соединения. Содержание активного кислорода по данным перманганатометрического титрования изменяется от 3 до 8,9 мас.%. После термообработки прекурсора в температурной области от 700 до 1300°C получают нанопорошки оксида иттрия с удельной поверхностью от 24 до 40 м²/г и размерами частиц 30-50 нм. Для получения нанопорошков оксида иттрия с более высокими поверхностными характеристиками пероксид водорода вводят в систему после выделения и сушки промежуточного гидрокарбоната иттрия. Сначала осаждают промежуточное соединение гидрокарбонат иттрия, а затем высушенный продукт обрабатывают раствором пероксида водорода, при этом продолжительность контакта твердой и жидкой фазы составляет 10-240 мин. Количественное соотношение основного и дополнительного осадителей в этом случае не изменяется. Затем осадок отделяют на воронке и промывают по методике, приведенной выше. В процессе топохимического взаимодействия происходит замещение гидроксогрупп на

пероксогруппы с образованием пероксокарбоната иттрия, что подтверждается ИК-спектрами (см. чертеж) и перманганатометрическим титрованием. Препараты высушивают на воздухе при температуре 20-100°C и прокаливают в воздушной атмосфере при температурах 700-1300°C. Полученные порошки оксида иттрия

5 отличаются высокими значениями поверхности 130-300 м²/г и размерами наночастиц ~10-20 нм и менее.

Для получения порошков на основе Y₂O₃ с активирующими добавками РЗЭ в качестве маточного раствора используют смесь водных растворов соли иттрия и

10 соответствующих солей РЗЭ.

Поверхностные и размерные характеристики нанопорошков оксида иттрия зависят от соотношения компонентов в осадителе, содержания активного кислорода в прекурсор и условий термообработки. Если увеличить молярное отношение

15 компонентов осадителя более 1/1,5, то содержание активного кислорода в прекурсор оксида иттрия понижается, что приводит к уменьшению поверхности порошков оксида иттрия (менее 24 м²/г). Понижение молярного отношения ниже 1/4, т.е. при введении избытка пероксида водорода не является целесообразным, потому что равновесный состав пероксокарбоната иттрия уже достигается при более низких

20 концентрациях второго осадителя. Стехиометрический состав Y₂O₃(CO₃)₂ при содержании активного кислорода 9,7 мас.% в данных условиях синтеза пероксокарбоната иттрия не достигается. Равновесный состав пероксокарбоната иттрия содержит 8,9 мас.% активного кислорода и реализуется в заявленном интервале

25 количественного соотношения компонентов осадителя, т.е. при варьировании молярного отношения основного и дополнительного осадителя от 1/4 до 1/1,5.

Поверхностные и размерные характеристики порошков оксида иттрия, полученных при последовательном осаждении, а также степень их дисперсности при том же

30 количественном соотношении осадителей, что и при совместном осаждении, определяются главным образом временем контактирования реагентов при топокхимическом воздействии. Содержание активного кислорода в прекурсор в прямом смысле зависит от глубины прохождения реакции замещения на поверхности частиц твердой фазы. При уменьшении времени контакта менее 10 мин содержание

35 активного кислорода в прекурсор небольшое ~1 мас.%, а при увеличении продолжительности воздействия до 240 мин достигается равновесный состав. При этом эффективное повышение (в несколько раз) поверхности прокаленного порошка, полученного при последовательном осаждении прекурсора, в сравнении с

40 прекурсором, полученным совместным осаждением, объясняется не столько самим фактом присутствия в структуре соединения нестойких пероксидных групп, сколько, по-видимому, дроблением частиц твердой фазы в процессе топокхимического взаимодействия и появлением остаточных напряжений. Под действием активного

45 кислорода, высвобождающегося в процессе термообработки прекурсора, такие напряженные частицы распадаются при "взрыве", при этом поверхность целевого продукта должна увеличиваться. Это подтверждается изменением значений удельной поверхности порошков до и после термообработки, полученных при совместном и последовательном топокхимическом осаждении. Поверхности порошков прекурсоров,

50 полученных совместным и последовательным осаждением, примерно одинаковы и колеблются в интервале 15-26 м²/г, а после термообработки, например при 1100°C, значения данного параметра для продуктов, полученных топокхимической обработкой высушенного промежуточного гидрокарбоната иттрия раствором пероксида

водорода, в 7 раз выше, чем для продуктов совместного осаждения (табл.2).

Пример 1.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 100 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 30 мл 50%-ного (17,5 М) раствора пероксида водорода (молярное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - 1/2). В полученный раствор осадителя добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор помутнел (нет полного осаждения). При проведении процесса осаждения в ледяной бане происходит полное осаждение катионов иттрия. Полученный порошок содержал 3,2% активного кислорода. После обработки при $T=700^\circ\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия - кубической модификации, удельная поверхность 24 м²/г, при $T=1100^\circ\text{C}$ удельная поверхность 18 м²/г, при $T=1300^\circ\text{C}$ удельная поверхность 12 м²/г.

Пример 2.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 100 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода (молярное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - 1/4). В полученный раствор осадителя добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли смесью водного раствора сульфата аммония со спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор помутнел (нет полного осаждения). При пропускании углекислого газа через раствор осадителя в процессе осаждения происходит количественное осаждение катионов иттрия. Полученный порошок содержал 4,5% активного кислорода. После обработки при $T=700^\circ\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации, удельная поверхность составляет 30 м²/г, при $T=1100^\circ\text{C}$ удельная поверхность - 23 м²/г, при $T=1300^\circ\text{C}$ удельная поверхность - 14 м²/г.

Пример 3.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 30 мл 50%-ного раствора пероксида водорода (молярное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - 1/1,5). В полученный раствор осадителя добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 2,1% активного кислорода. После обработки при $T=700^\circ\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации, удельная поверхность - 20 м²/г, при $T=1100^\circ\text{C}$ удельная поверхность - 12 м²/г, при $T=1300^\circ\text{C}$ удельная поверхность - 8 м²/г.

Пример 4.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода (молярное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - 1/2,8). В полученный раствор осадителя добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 8,9% активного кислорода. После обработки при T=700°C порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью 46 м²/г, при T=1100°C удельная поверхность - 40 м²/г, при T=1300°C удельная поверхность - 32 м²/г.

Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1						
Изменение содержания активного кислорода в прекурсор и уд. поверхности порошков оксида иттрия при изменении молярного отношения компонентов осадителя						
№	Молярное отношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Содержание O_2 акт, %	Полнота осаждения (реакция с щавелевой кислотой)	S уд. м ² /г		
				700°C	1100°C	1300°C
1	1/2	3,2	Помутнение при 25°C, полностью в ледяной бане	24	18	12
2	1/4	4,5	Помутнение при 25°C, полностью с CO_2	30	23	14
3	1/1,5	2,5	полностью	20	12	8
4	1/2,8	8,9	полностью	46	40	32

Пример 5.

28,25 г оксида иттрия растворили в азотной (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода (молярное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - 1/2,8). В полученный раствор осадителя добавили 166 мл 0,5 М раствора нитрата иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 8,7% активного кислорода. После обработки при T=700°C порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью 41 м²/г, при T=1100°C удельная поверхность - 37 м²/г, при T=1300°C удельная поверхность - 28 м²/г.

Пример 6.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. В 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. После выпадения осадка полученную суспензию отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом на воронке и высушили осадок при 60°C. Затем навеску полученного порошка поместили в 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. После выдерживания суспензии при помешивании в течение 10 мин в среде пероксида водорода осадок перенесли на воронку,

отфильтровали, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (перехода катионов иттрия в раствор не произошло).

Полученный порошок содержал 1,3% активного кислорода. После обработки при T=1100°C порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью 130 м²/г.

Пример 7.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. В 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. После выпадения осадка полученную суспензию отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом на воронке и высушили осадок при 60°C. Затем навеску полученного порошка поместили в 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. После выдерживания суспензии при помешивании в течение 60 мин в среде 50%-ного раствора пероксида водорода осадок перенесли на воронку, отфильтровали, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 60°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 3% активного кислорода. После обработки при T=1100°C порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью 280 м²/г.

Пример 8

28,25 г оксида иттрия растворили в серной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. В 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония добавили 166 мл 0,5 М раствора сульфата иттрия. После выпадения осадка полученную суспензию отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом на воронке и высушили осадок при 60°C. Затем навеску полученного порошка поместили в 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. После выдерживания суспензии при помешивании в течение 180 мин в среде 50%-ного раствора пероксида водорода осадок перенесли на воронку, отфильтровали, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 50°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 3,4% активного кислорода. После обработки при T=1100°C порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью 234 м²/г.

Пример 9.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. В 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. После выпадения осадка полученную суспензию отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом на воронке и высушили осадок при 60°C. Затем навеску полученного порошка поместили в 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. После выдерживания суспензии при помешивании в течение 180 мин в среде 50%-ного раствора пероксида водорода осадок перенесли на воронку, отфильтровали, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 50°C. Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок

содержал 3,3% активного кислорода. После обработки при $T=1100^{\circ}\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью $230\text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 10.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. В 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония добавили 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия. После выпадения осадка полученную суспензию отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом на воронке и высушили осадок при 60°C . Затем навеску полученного порошка поместили в 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. После выдерживания суспензии при помешивании в течение 240 мин в среде 50%-ного раствора пероксида водорода осадок перенесли на воронку, отфильтровали, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 70°C . Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 3,8% активного кислорода. После обработки при $T=1100^{\circ}\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью $160\text{ м}^2/\text{г}$.

Изменение удельной поверхности в зависимости от времени контакта с пероксидом водорода представлено в таблице 2.

Таблица 2			
Изменение содержания активного кислорода в прекурсоре и удельной поверхности порошка оксида иттрия в зависимости от продолжительности топокхимического воздействия.			
Время контакта, мин	Содержание O_2 акт. %	Уд. поверхность до синтеза, $\text{м}^2/\text{г}$	Уд. поверхность после термообработки прекурсора при 1100°C
0	0	9	115
10	1,8	19	130
60	3	21	280
180	3,3	23	230
240	3,8	26	160

На приведенных на чертеже ИК-спектрах полученных порошков видно, что после 120-минутного контакта гидрокарбоната иттрия с раствором пероксида водорода полосы поглощения с максимумом 3620 см^{-1} , 1340 см^{-1} , характерные для колебаний ОН-групп, исчезают, следовательно, происходит замещение на пероксогруппу.

Пример 11.

28,25 г оксида иттрия растворили в соляной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 0,14 г оксида неодима растворили в соляной кислоте (1/2 разбавленной). Смешали 166 мл 0,5 М раствора хлорида иттрия с 1,7 мл раствора хлорида неодима. 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. В полученный раствор осадителя добавили смесь хлоридов неодима и иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 80°C . Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 8,5% активного кислорода. После обработки при

$T=700^{\circ}\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью $43\text{ м}^2/\text{г}$, при $T=1100^{\circ}\text{C}$ удельная поверхность - $37\text{ м}^2/\text{г}$, при $T=1300^{\circ}\text{C}$ удельная поверхность составляет $31\text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 12.

28,25 г оксида иттрия растворили в азотной кислоте (1:2 разбавленной), полученный раствор перенесли в мерную колбу объемом 500 мл и добавили дистиллированную воду до метки. 0,14 г оксида неодима растворили в азотной кислоте (1/2 разбавленной). Смешали 166 мл 0,5 М раствора нитрата иттрия с 1,7 мл раствора нитрата неодима. 150 мл 2,5 М раствора бикарбоната аммония смешали с 60 мл 50%-ного раствора пероксида водорода. В полученный раствор осадителя добавили смесь хлоридов неодима и иттрия. Полученную суспензию перенесли на воронку, отфильтровали на водоструйном насосе, промыли спиртом и высушили в сушильном шкафу при 80°C . Для определения полноты осаждения добавили в фильтрат щавелевой кислоты, раствор остался прозрачным (осаждение прошло полностью). Полученный порошок содержал 8,5% активного кислорода. После обработки при $T=700^{\circ}\text{C}$ порошок представлял собой оксид иттрия кубической модификации с удельной поверхностью $42\text{ м}^2/\text{г}$, при $T=1100^{\circ}\text{C}$ удельная поверхность - $34\text{ м}^2/\text{г}$, при $T=1300^{\circ}\text{C}$ удельная поверхность составляет $29\text{ м}^2/\text{г}$.

Формула изобретения

1. Способ получения нанопорошков оксида иттрия, включающий химическое осаждение карбонатного соединения иттрия из водного раствора соли иттрия бикарбонатом аммония, отделение осадка от маточного раствора, промывку, сушку при температуре $20\text{-}100^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде, прокаливание на воздухе при температуре $700\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, отличающийся тем, что химическое осаждение карбонатного соединения иттрия ведут с пероксидом водорода в качестве второго осадителя при молярном отношении бикарбоната аммония к пероксиду водорода 1:(1,5-4).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после осаждения карбонатного соединения иттрия бикарбонатом аммония, отделения осадка от маточного раствора, промывки и сушки полученный порошок вводят в раствор пероксида водорода, а время контакта твердой и жидкой фазы составляет 10-240 мин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что химическое осаждение карбонатного соединения иттрия ведут из водного раствора солей иттрия совместно с солями других РЗЭ.