



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **94189** (13) **C2**  
(51) **МПК (2011.01)****B82B 3/00****C04B 35/50 (2011.01)****C09K 11/08 (2011.01)****C09K 11/77 (2011.01)****C01F 17/00****G02F 1/03 (2011.01)****G01T 1/202 (2006.01)**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , ДЕ  $x=0,01-0,1$** 

1

**(21)** а201004224**(22)** 12.04.2010**(24)** 11.04.2011**(46)** 11.04.2011, Бюл.№ 7, 2011 р.**(72)** МАТВЕЄВСЬКА НЕОНІЛА АНАТОЛІЇВНА, ТОЛМАЧОВ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ, ЄРМОЛАЄВА ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА, ДУЛІНА НАДІЯ АНДРІЇВНА**(73)** ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАН УКРАЇНИ**(56)** UA 75591 C2 15.05.2006

EP 010145 B1 30.06.2008

CN 101265098 A 17.09.2008

CN 101270283 A 24.09.2008

**(57)** Спосіб одержання порошків на основі твердих розчинів заміщення  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , де  $x=0,01-0,1$ , який включає утворення прекурсору із суміші водяних розчинів  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  та

2

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  при перемішуванні та нагріванні при 80 °С для розкладення карбаміду, виділення прекурсору багатостадійним центрифугуванням з промиванням, висушування прекурсору на повітрі, відпал отриманого порошку прекурсору на повітрі при температурі 650-1000 °С для кристалізації продукту в фазу  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , який **відрізняється**

тим, що концентрація  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  у водному робочому розчині складає  $2,2-17,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  - 1-3,3 моль/л, мольне співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  у водному робочому розчині вибирають в межах 0,001-0,02, багатостадійне центрифугування проводять з промиванням в абсолютному етанолі, висушування прекурсору проводять при температурі 20-30 °С, відпал отриманого порошку прекурсору проводять протягом 2-4 годин.

Винахід належить до нанотехнологій, а саме до способів одержання сировини для нових щільно пакованих консолідованих функціональних наноматеріалів (оптична кераміка, тонкі плівки, фотонні кристали тощо), структурними одиницями яких є сферичні частинки люмінофорів нано- та субмікронного розміру.

Оксид лютецію  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , активований іонами європію ( $\text{Eu}^{3+}$ ) сьогодні розглядають як один з перспективних сцинтиляційних матеріалів для цифрової радіографії, завдяки перевагам відносно комерційних аналогів ( $\text{BGO}$ ,  $\text{GOS:Pr}$ ,  $\text{Ce,F}$ ,  $\text{GOS:Tb}$ ,  $\text{Ce}$ ) за параметрами густини, відносного світлового виходу, спектральної узгодженості з діапазоном чутливості кремнієвих фотоприймачів, а також прозорості в широкому спектральному діапазоні, температурній та хімічній стабільності.

Описані в літературі [A new large area scintillator screen for X-ray imaging [V.V. Nagarkar, S.R. Miller, S.V. Tipnis, A. Lempicki, C Brecher, H. Lingertat // NIM B, 213, p. 250-254, 2004] сцинтиляційні екрани на основі порошків складу  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  є перспективними для застосувань в області детектування рентгенівського випромінювання та характеризуються інтенсивною радіолоюмінісценцією в червоній спектральній ділянці зі світловим виходом, що на 30 % перевищує світловий вихід комерційного екрана на основі порошків оксисульфід гадолінію  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{GOS}$ ). Однак просторове розділення  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  екранів поступається  $\text{GOS}$  екранам (Agfa MR Detail screen) через значний внесок оптичного розсіяння, що знижує конт-

**C2**  
(13)**94189**  
(11)**UA**  
(19)

раст. Причиною цього є не сферичність частинок порошку. Відтворене отримання порошоків зі зазначеними параметрами на основі монодисперсних сфер  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  відкриває можливість для створення нових рентгенівських екранів з високим світловиходом та просторовим розділенням.

Відомий спосіб одержання порошоків рідкісно-земельних оксидів, в тому числі  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , в широкому діапазоні розмірів частинок від 5 нм до 10 мкм високочастотним плазмовим розпиленням (radio frequency plasma spraying) з використанням високочастотного індукційного плазмотрона [X.L. Sun, A.I.Y. Tok, R. Huebner, F.Y.C. Boey Phase transformation of ultrafine rare earth oxide powders synthesized by radio frequency plasma spraying // *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 125-130], що базується на принципі використання фізико-хімічних процесів в плазмі високочастотного розряду та включає подачу вихідних реагентів ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$  порошок, виробник - AMR Technologies Inc., чистота - 99.5 wt. %) при постійній швидкості (6-20 л/хв.) в сопло струмом транспортуючого інертного газу  $\text{Ar}$ , де відбувається нагрів реагентів плазмою вище температури випаровування та після швидкого охолодження, конденсований продукт за допомогою циклонного вловлювача збирається, сепарується на фракції за розмірами частинок та осаджується в спеціальних камерах.

Отриманий порошок має значний розкид частинок по розмірах через існуючий градієнт температури в соплі та неможливість контролювання з необхідною якістю високотемпературний процес випаровування реагенту. Розподіл за розмірами отриманого продукту в даному способі визначається також розподілом за розмірами вихідного реагенту через різну термодинамічну стабільність частинок різного розміру. Це призводить до того, що більші за розміром частки не повністю випаровуються та формують у продукті фракцію несферичних частинок довільного розміру. Тому, використання цього способу неможливе в наведених вище областях техніки. До того ж цей спосіб є енергоємний та потребує спеціального устаткування.

Хімічні способи співосадження з розчинів є більш контрольованими та дозволяють керувати морфологією, розмірами та фазовим складом отриманого порошку на високому рівні завдяки контролю кінетики процесу, що визначається такими параметрами, як температура, швидкість перемішування, концентрація реагентів на тип осаджувача. Дані методи є багатоступеневими та потребують оптимізації та контролю на кожній стадії.

Відомий спосіб отримання порошоків  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  сферичної морфології співосадженням з розчинів з використанням змішаного осаджувача амонію гідроксиду та амонію гідрокарбонату ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) [Qiwei Chen, Ying Shi, Liqiong An, Jiyang Chen, and Jianlin Shi "Fabrication and Photoluminescence Characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramics" // *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (6) 2038-2042 (2006)], який включає співосадження з розчину аморфного прекурсору

гідроксикарбонату лютецію  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{OH})\text{CO}_3$  в результаті крапельного введення з постійною швидкістю 0,25 л розчину змішаного осаджувача ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) в водний розчин нітрату лютецію та європію ( $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  та  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $V=1$  л) при постійному перемішуванні для запобігання локальних пересичень при кімнатній температурі, виділення отриманого прекурсору з розчину фільтруванням, промивання прекурсору кілька разів деіонізованою водою та етанолом, висушування прекурсору при 70 °C протягом 36 годин на повітрі. Після чого отриманий порошок прекурсору відпалювали при температурі 1000 °C протягом 2 годин на повітрі для кристалізації продукту в фазу  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ .

Отриманий після відпалу кристалічний порошок, як правило, наслідує морфологію прекурсору і при даному способі отримання частинки порошку розміром 0,458 мкм характеризуються однорідністю за розмірами та мають форму, що близька до сферичної. Агрегація зменшена за рахунок введення  $\text{CO}_3^{2-}$  аніонів в структуру прекурсору, що зменшує кількість поверхневих гідроксильних груп (OH), які сприяють утворенню водневих зв'язків між сусідніми частинками. Однак, повністю уникнути утворення міжчасткових зв'язків безпосередньо через гідроксильні групи або через молекули води неможливо, контакти між частинками приводять до спікання частинок під час відпалу, що є причиною агломерації порошку, який отримано даним способом.

Відомий спосіб отримання порошоків  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  сферичної морфології співосадженням з розчинів з використанням карбаміду ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  як осаджувача [J Trojan-Piegza, E Zych, D Hreniak, W Strek and L Kepinski Structural and spectroscopic characterization of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanocrystalline spherical particles // *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 6983-6994], який включає утворення прекурсору із суміші водяних розчинів  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  та  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  при перемішуванні та нагріванні при 80 °C для розкладення карбаміду, виділення прекурсору багатадійним центрифугуванням з промиванням бідистильованою водою, висушування прекурсору при 300 °C на повітрі. Концентрація нітрату лютецію  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  в системі складала  $33 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрація карбаміду - 1,7 моль/л, мольне співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  - 0,019. Після чого отриманий порошок прекурсору відпалювали при температурі до 1000 °C протягом 6 годин на повітрі для кристалізації продукту в фазу  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ .

Отриманий порошок складається з окремих монодисперсних частинок  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  сферичної форми діаметром 130 нм. Перевага використання карбаміду як осаджувача полягає в тому, що повільне розкладання карбаміду при температурі вище 80 °C приводить до рівномірного притоку аніонів ( $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ ) в робочий розчин, уникаючи локального пересичення та неконтрольованого фазоутворення, до того ж підвищена температура синтезу сприяє додатковому руху частинок та руй-

нуванню зв'язків між ними. Однак слід зазначити, що даний метод не дозволяє уникнути агломерації порошку на стадії синтезу та висушування.

До загальних недоліків вказаних способів одержання порошків  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  сферичної морфології можна віднести неможливість контролювання розмірів сферичних частинок та варіювання розмірів у широкому інтервалі зі збереженням їх монодисперсності, а також неможливості уникнення агломерації порошку.

Прототипом по кількості сукупності загальних ознак вибраний останній з наведених аналогів.

В основу винаходу поставлена задача розробки способу одержання порошків на основі твердих розчинів заміщення  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , де  $x=0,01-0,1$ , неагломерованих сферичних частинок заданого діаметра з високим ступенем однорідності частинок по розмірах ( $< 10\%$ ) зі збереженням індивідуальних властивостей окремих сфер, адаптованих до процесів консолідації в об'ємні матеріали.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі одержання порошків на основі твердих розчинів заміщення  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , де  $x=0,01-0,1$ , який включає утворення прекурсору із суміші водяних розчинів  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  та  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  при перемішуванні та нагріванні при  $80^\circ\text{C}$  для розкладення карбаміду, виділення прекурсору багатостадійним центрифугуванням з промиванням, висушування прекурсору на повітрі, відпал отриманого порошку прекурсору на повітрі при температурі  $650-1000^\circ\text{C}$  для кристалізації продукту в фазу  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , згідно з винаходом, концентрація  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  в робочому розчині складає  $(2,2...17,4)\times 10^{-3}$  моль/л, карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  -  $1...3,3$  моль/л, мольне співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в робочому розчині вибирають в межах  $0,001-0,02$ , багатостадійне центрифугування проводять з промиванням в абсолютному етанолі ( $99,9\%$ ), висушування прекурсору проводять при температурі  $20-30^\circ\text{C}$ , відпал отриманого порошку прекурсору проводять протягом  $2-4$  годин.

Експериментально встановлено, що ведення процесу співосадження з водневих розчинів з концентрацією  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ , що не перевищувала  $17,4\times 10^{-3}$  моль/л та карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , що не перевищувала  $3,3$  моль/л приводить до утворення ізольованих сферичних частинок прекурсору (фіг. 1). Збільшення концентрацій зазначених реагентів вище встановлених меж призводить до часткової втрати сферичної форми частинок та сприяє утворенню зв'язків між ними, що веде до агломерації внаслідок ведення процесу в просторово-обмежених умовах. Зменшення концентрацій нижче встановлених меж є нетехнологічним, через малий вихід продукту ( $< 0,1$  г). Мольне співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в робочому розчині в межах  $0,001-0,02$  дозволяє отримати сферичні частинки у діапазоні діаметрів  $40-280$  нм, дисперсія по розмірах частинок не перевищує  $10\%$ . При мольному співвідношенні  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  менше за  $0,001$  одержані частинки значною мірою аг-

реговані внаслідок високої поверхневої енергії та втрачають сферичну форму, при мольному співвідношенні  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  більше за  $0,02$  процес утворення та росту частинок є повільним та не проходить повністю.

Зневоднення осаду прекурсору сферичних частинок здійснюється багатостадійним промиванням в абсолютному етанолі ( $99,9\%$ ) для зменшення агрегації прекурсору, яка обумовлена здатністю молекул води зв'язувати частинки через утворення водневих зв'язків з поверхневими гідроксильними групами частинок прекурсору.

Експериментально встановлено, що висушування зневодненого прекурсору при температурі  $20-30^\circ\text{C}$  на повітрі забезпечує відсутність агломерації частинок (фіг. 2). Висушування зневодненого прекурсору при температурі нижче за  $20^\circ\text{C}$  приводить до збільшення часу технологічної операції, температура висушування більш за  $30^\circ\text{C}$  приводить до процесу часткової агломерації частинок прекурсору.

Відпал отриманого порошку прекурсору проводився на повітрі протягом  $2-4$  годин для кристалізації сфер в фазу  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ . Експериментально встановлено, що відпал порошку менш ніж  $2$  години не забезпечує повної кристалізації аморфного прекурсору, відпал протягом більше  $4$  годин є нетехнологічним і веде до зайвих витрат електроенергії.

В таблиці наведено значення мольного співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  та відповідних діаметрів одержаних сферичних частинок.

На фіг. 1 наведено електронно-мікроскопічне зображення сферичних частинок прекурсору, що отримані з розчинів з концентрацією  $c(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) = 17,4\times 10^{-3}$  моль/л та  $c((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 3,3$  моль/л (а),  $c(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3) = 20,8\times 10^{-3}$  моль/л та  $c((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 3,4$  моль/л (б).

На фіг. 2 приведено електронно-мікроскопічне зображення порошків  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  висушених при температурі  $25^\circ\text{C}$  (а) та  $60^\circ\text{C}$  (б).

Таблиця

Мольне співвідношення $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Діаметр сферичних частинок
0,020	280
0,015	250
0,010	190
0,005	150
0,0036	134
0,002	80
0,0014	60
0,0010	40

Запропонований спосіб реалізують таким чином.

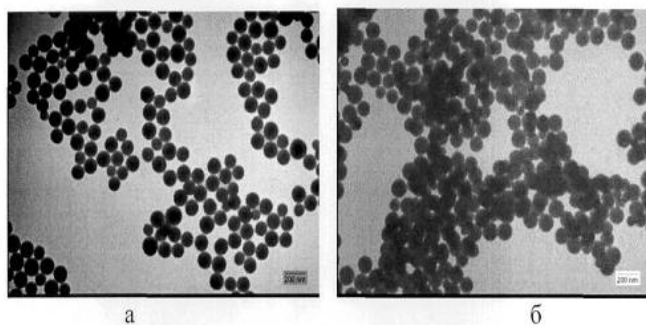
Монодисперсні сферичні частинки одержують методом співосадження з водних розчинів. Для синтезу наночастинок  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  діаметром  $100$  нм до  $1000$  мл  $1,1$  моль/л розчину карбаміду  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  по краплях при постійному перемішу-

ванні на магнітній мішалці додають суміш 7 мл 0,5 моль/л розчину  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  та 0,6 мл 0,5 моль/л розчину  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ . При мольному співвідношенні 0,003. Суміш перемішують протягом 1,5 годин для запобігання локальних пересичень. Далі у термостаті при температурі 80 °С при постійному перемішуванні реакційної суміші ведуть процес осадження прекурсор протягом 5 годин. Суміш охолоджують до кімнатної температури, отриманий у результаті осадження аморфний прекурсор (основний карбонат  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  виділяють багатостадійним 4 - кратним центрифугуванням з промиванням абсолютним етанолом та висушують на повітрі при температурі 20 °С. Після чого отриманий порошок прекурсор відпалювали при температурі 800 °С протягом 4 годин на повітрі для кристалізації продукту в фазу  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ .

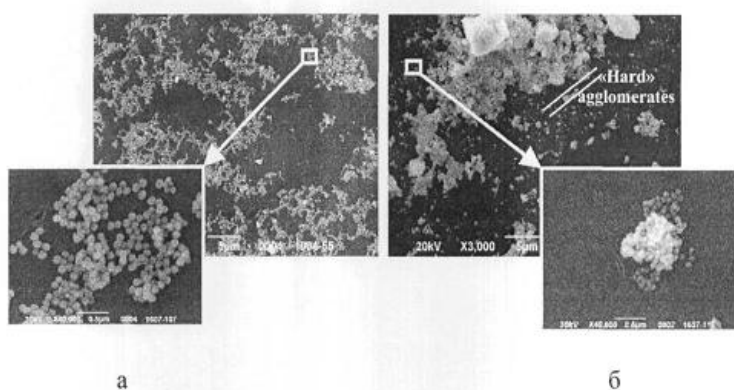
В результаті отримували 1 г порошку, який складався з ізованих сферичних монодисперсних частинок діаметром  $100 \pm 10$  нм.

Отримання сферичних частинок  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$  в інтервалі діаметрів 40-280 нм здійснювали аналогічно прикладу 1, варіюванням мольного співвідношення  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/(\text{MH}_2)_2\text{CO}$  в робочому розчині в межах 0,001-0,02 (таблиця). Ведення процесу в заявленому концентраційному діапазоні є контрольованим та відтворюваним, дозволяє отримати сферичні частинки у вказаному діапазоні діаметрів, дисперсія по розмірах частинок не перевищує 10 %.

Запропонований спосіб дозволяє одержувати порошки  $(\text{Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ , які складаються із ізованих частинок сферичної форми розміром 40-280 нм з малою дисперсією за розмірами (10 %), що дозволить забезпечити максимально високу щільність пакування при консолідації нанопорошків в оптичну кераміку та формуванні на їх основі високонаповнених радіаційно чутливих плівкових структур, забезпечить їх високу оптичну якість та рівномірний розподіл активного компонента на нанорівні всередині матеріалу.



Фіг. 1



Фіг. 2