



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114285** (13) **U**  
(51) МПК (2017.01)  
**C01D 7/00**  
**C01B 33/00**  
**C01B 33/20** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2016 07529</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>11.07.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.03.2017</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.03.2017, Бюл.№ 5</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Гетьман Євген Іванович (UA), Пасічник Людмила Валентинівна (UA), Борисова Катерина Володимирівна (UA), Чебишев Костянтин Олександрович (UA), Радіо Сергій Вікторович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021 (UA)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Хаджинов Ілля Васильович</b></p>
---	--

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНІЄВИХ ОКСІПАТИТІВ НАТРІЮ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

**(57) Реферат:**

Спосіб одержання кремнієвих оксіпатитів натрію та рідкісноземельних металів включає сумісне розчинення карбонату натрію й оксидів рідкісноземельних металів у концентрованій нітратній кислоті з утворенням суміші нітратів, перетворення їх тартратною кислотою в тартрати натрію й рідкісноземельних металів, змішування тартратів із розчином тетраетоксисилану в етанолі, гідроліз одержаного розчину аміаком, сушіння одержаного гелю за 80-120 °С й відпалювання за 500 та 700 °С протягом 6 годин та за 1000 °С протягом 10 годин. Відпалюється гель, у складі якого наявні іони рідкісноземельних металів, силіцію та натрію.

**UA 114285 U**



Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та може бути використана для одержання модифікованих кремнієвих оксіяпатитів натрію та рідкісноземельних металів (РЗМ).

З літературних джерел відомо, що сполуки зі структурою апатиту можуть мати надзвичайно різноманітне застосування: як біоактивні матеріали, люмінофори, адсорбенти, каталізатори, тверді електроліти у паливних елементах, кисневих насосах, кисеньселективних сенсорах, аналізаторах вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння, при риформінгу метану тощо [1, 2]. Зокрема оксіяпатити РЗМ в останні роки інтенсивно досліджуються з метою застосування як тверді електроліти із іонною провідністю. Суттєвим недоліком їх одержання є високі температури синтезу (до 1300 °С) та спікання (до 1750 °С) [3]. Подвійні ж силікати, в структурі яких частина іонів РЗМ заміщена Натрієм, мають набагато нижчі температури синтезу та спікання. Використовуються такі способи їх синтезу: твердофазний, механохімічний, гідротермальний.

Відомий твердофазний спосіб синтезу германату подібного складу зі структурою апатиту [4]. Вихідними реаكتивами для одержання виступали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  та  $\text{GeCl}_4$ , причому у [4] брали надлишок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (30 мол. %), щоб компенсувати втрату  $\text{Na}_2\text{O}$  через випаровування. Проте априорі невідомо, яким саме повинен бути надлишок натрію карбонату, тим більше що кількість його в сполуках може змінюватись внаслідок утворення твердих розчинів. Порошок пресували в таблетки, та нагрівали за 900 °С протягом 6 годин і за 1100 °С протягом однієї години. Враховуючи можливість сублімації натрію оксиду, у способах одержання, описаних у [5-7] було використано більш низькі температури.

Відомий механіко-хімічний спосіб синтезу подвійних силікатів натрію та гольмію [5]. У якому використано суміш  $\text{HO}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  і  $\text{NaCl}$ . Передбачалось, що при нагріванні на повітрі до структури апатиту увійде не атом Хлору, а атом Оксигену. Цю суміш спочатку змішували в агатовій ступці, обробляли у високоенергетичному млині FRITSCHE Pulverisette (Німеччина) протягом 16 годин зі швидкістю 612 обертів на хвилину. Рентгенограма зразка після обробки була ідентична рентгенограмі відомого апатиту  $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , проте він мав низьку кристалічність. Після термічної обробки на повітрі за 850 °С протягом 16 годин кристалічність суттєво підвищувалась, але окрім апатиту, зразок містив фазу домішку - діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$  (кварц). За результатом уточнення кристалічної структури за методом Рітвельда було встановлено наявність трьох фаз:  $\text{Na}_{0.96}\text{Ho}_{9.04}(\text{SiO}_4)_6\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{1.98}$ ,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Ho}(\text{OH})_3$ . У дослідженні тих же авторів [6] при синтезі за цим же способом із суміші  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{NaF}$  замість очікуваної сполуки  $\text{Na}_2\text{Ho}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  за даними синхротронного дослідження та скануючої електронної мікроскопії одержано суміш  $\text{Na}_{2.27}\text{Ho}_{7.73}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{0.72}$  та  $\text{SiO}_2$  (кварц). Таким чином, механіко-хімічним способом авторам не вдалось одержати зразки заданого складу.

Відомий спосіб [7] одержання сполук  $\text{Eu}_{8.18}\text{Na}_{1.08}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{1.62-2\nu}\text{O}_\nu$  і  $\text{Eu}_{3.96}\text{Gd}_{3.96}\text{Na}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{1.86-2\nu}\text{O}_\nu$  в результаті гідротермального синтезу. Із компонентів  $\text{NaOH}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$  або  $\text{GdCl}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  отримували гель, гомогенізували його протягом 40 хвилин і потім перенесли до автоклава з тефлоновим покриттям. Кристалізацію проводили за 230 °С протягом 6 днів. Після швидкого охолодження проточною водою продукт фільтрували, промивали дистильованою водою й висувували за 50 °С протягом однієї доби. До недоліків гідротермального синтезу можна віднести не тільки малу контрольованість процесу, внаслідок чого важко досягти заданий склад, але й його велику тривалість і необхідність використання складного обладнання, перш за все спеціальних кювет із інертного матеріалу, здатних витримувати високий тиск.

Таким чином, наведені вище способи синтезу мають суттєвий недолік, пов'язаний із неможливістю одержання індивідуальних сполук заданого складу. Окрім того, механіко-хімічний та гідротермальний методи вимагають використання спеціального обладнання закордонного виробництва.

Як прототип нами вибраний описаний у [8] спосіб одержання силікатів зі структурою апатиту  $\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (де Ln - рідкісноземельний елемент), який полягає в послідовному відпалюванні суміші оксиду  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , діоксиду кремнію й натрію карбонату за температури 900 та 1100 °С протягом 24 годин. При цьому в [8] встановлено, що за температури 1150 °С і вище відбувається сублімація натрію оксиду й утворюється силікат РЗМ, який також має структуру апатиту, проте не містить лужного металу. На жаль, у [8] не приведено ні рентгенівських даних, які б підтверджували індивідуальність сполук (наведені тільки параметри кристалічної комірки), ні їх елементний склад, хоча вказується, що методом полум'яної фотометрії встановлено наявність Натрію в їх структурі, ні кількісні результати термогравиметрії, яку було використано в роботі. Тому немає впевненості, що в [8] було одержано сполуки заданого складу. Проведені нами дослідження показують, що з порошку, одержаного за описаним у [8] способом, не

вдається одержати кераміку, придатну для використання як твердого електроліту внаслідок її низької міцності.

У способі, який заявляється, для отримання оксіпатиту натрію та РЗМ, на відміну від [8] проводиться відпалювання не суміші оксиду РЗМ, діоксиду кремнію та натрію карбонату, а гелю, що містить у своєму складі іони відповідних елементів. Внаслідок цього знижується температура твердофазної реакції, зменшується час відпалювання та одержується дрібнодисперсний порошок оксіпатиту натрію та РЗМ.

Згідно з корисною моделлю, як вихідні компоненти використовують суміші розчинів тартратів натрію та рідкісноземельних металів, одержаних сумісним розчиненням натрію карбонату й оксидів РЗМ у нітратній кислоті з подальшим додаванням до суміші одержаних нітратів тартратної кислоти, амонію нітрату, етилового спирту та тетраетоксисилану.

Після додавання аміаку розчин залишають до утворення гелеподібного осаду. Гель висушують за 80-120 °С протягом 1 години й далі піднімають температуру до 500 °С зі швидкістю 100°/год. Для видалення залишків органічних сполук і вуглецю проводять відпалювання за 500 та 700 °С протягом 6 год. за кожної температури. Кінцева температура синтезу становить 1000 °С, час синтезу - 10 годин.

За описаним способом одержано дрібнодисперсний порошок оксіпатиту натрію й Європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  з розміром зерен до 500 нм (Фіг. 1.)

За даними рентгенофазового аналізу структура апатиту починає утворюватися вже за 800 °С, а після відпалювання за 1000 °С протягом 10 годин отримано однофазний кремнієвий оксіпатит натрію і Європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (Фіг. 2).

Результати мікрозондового елементного аналізу оксіпатиту натрію і Європію (див. таблицю), виконаного в окремих ділянках зразку на растровому електронному мікроскопі JSM-6490LV із застосуванням рентгенівського енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FET×3 (OXFORD Instruments) показали, що склад сполуки відповідає заданому  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

За рахунок використання гелю замість суміші порошоків запропоновано новий спосіб одержання оксіпатиту натрію і Європію, який має наступні переваги перед прототипом:

- 1) температура синтезу знижується на 100 °С;
- 2) виключається можливість сублімації натрію оксиду, що дозволяє одержати заданий стехіометричний склад;
- 3) одержується дрібнодисперсний порошок з розміром зерен до 500 нм, що дозволяє виготовляти з нього кераміку, придатну для використання як твердих електролітів.

Таблиця

Результати елементного аналізу оксіпатиту натрію і Європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (мас. %).

Номер фрагменту	Кількість аналізів	O	Na	Si	Eu
1	7	21.18	1.14	8.67	69.01
2	12	21.43	1.12	8.97	68.48
3	7	21.84	1.13	9.46	67.57
4	7	21.41	1.13	8.95	68.51
5	7	21.40	1.19	8.92	68.49
6	9	21.63	1.10	9.21	68.06
7	7	21.34	1.15	8.92	68.59
8	4	21.02	1.06	8.50	69.42
Знайдено		21.44	1.13	8.98	68.45
Розраховано		21.06	1.16	8.53	69.25

Спосіб, що заявляється, реалізується наступним чином.

Приклад 1. Для синтезу 1 г сполуки оксіпатиту натрію й Європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  беруть наважки 0,7929 г Європію оксиду  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  та 0,0265 г натрію карбонату  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , після чого по краплях додають 2 мл концентрованої нітратної кислоти ( $w=63\%$ ) та 3 мл дистильованої води. Після повного розчинення натрію карбонату та Європію оксиду, додають 1,5 г тартратної кислоти. Після чого для стабілізації розчину додають 1 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і вводять 0,6706 мл тетраетоксисилану  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Для запобігання гідролізу доливають 10 мл 96 %-го етанолу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Після введення 8 мл аміаку розчин залишають до утворення гелеподібного осаду. Гель висушують за температури 80-120 °С протягом 1 години й далі піднімають температуру до 500 °С зі швидкістю 100°/год. Для видалення залишків органічних сполук та аморфного вуглецю

проводять відпалювання за 500 та 700 °С протягом 6 годин за кожної температури. Синтез закінчують прожарюванням протягом 10 годин за 1000 °С.

Приклад 2. Для синтезу 1 г сполуки оксіапатиту натрію й гольмію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  беруть наважки 0,8044 г гольмію оксиду  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  та 0,0251 г натрію карбонату  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , після чого по 5 краплях додають 2 мл концентрованої нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  ( $w=63\%$ ) та 3 мл дистильованої води. Після повного розчинення натрію карбонату та гольмію оксиду, додають 1,5 г тартратної 10 кислоти, для стабілізації розчину додають 1 г амонію нітрату  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та вводять 0,6344 мл тетраетоксисилану  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЕОС). Для запобігання гідролізу доливають 10 мл 96 %-го етанолу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Після введення 8 мл аміаку розчин залишають до утворення гелеподібного осаду. Гель висушують за температури 80-120 °С протягом 1 години й далі піднімають температуру до 500 °С зі швидкістю 100°/год. Для видалення залишків органічних сполук та аморфного вуглецю проводять відпалювання за 500 та 700 °С протягом 6 годин за кожної температури. Синтез закінчують прожарюванням протягом 10 годин за 1000 °С.

Перелік фігур:

15 Фігура 1. Мікрофотографія оксіапатиту натрію і європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (збільшення 30 000 разів).

Фігура 2. Фазовий склад зразків оксіапатиту натрію і європію  $\text{NaEu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  після відпалювання за 800-1100 °С.

Джерела інформації:

20 1. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А. Гидроксиапатитная керамика // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36, № 6. - С. 683-689.

2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. - К.: Наукова думка. - 1998. - 298 с.

3. Yoshioka H., Nojiri Y., Tanase S. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions // Solid State Ionics-2008. - Vol. 25 179. - P. 2165-2169.

4. Takahashi M., Uematsu K., Ye Z.G., Sato M. Single-crystal growth and structure determination of a new oxide apatite,  $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  // J. Solid State Chem. - 1998. - Vol. 139, № 2. - P. 304-309.

5. Rosales I., Orozco E., Bucio L., Fuentes M.E., Fuentes L. Structural characterization of  $\text{Na}_{0,96}\text{Ho}_{9,04}(\text{SiO}_4)_6\text{Cl}_{0,02}\text{O}_{1,98}$  apatite prepared by mechanical milling // J. Chem. Crystallogr. - 2010. - Vol. 40, № 4. - P. 323-327.

6. Rosales I., Orozco E., Bucio L., Fuentes M.E., Fuentes L. A synchrotron study of  $\text{Na}_{2,27}\text{Ho}_{7,73}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{0,72}$  // Acta Cryst. - 2009. - Vol. 65E, Pt 5. - P. i33.

7. Ferdov S., Sa'Ferreira R.A., Lin Z. Hydrothermal synthesis, structural investigation, photoluminescence features, and emission quantum yield of Eu and Eu-Gd silicates with apatite-type structure // Chem. Mater. - 2006. - Vol. 18, № 25. - P. 5958-5964.

8. Felsche J. Rare Earth Silicates with the apatite structure // J. Solid State Chem. - 1972. - Vol. 5. -P. 266-275.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40

1. Спосіб одержання кремнієвих оксіапатитів натрію та рідкісноземельних металів, що включає сумісне розчинення карбонату натрію й оксидів рідкісноземельних металів у концентрованій нітратній кислоті з утворенням суміші нітратів, перетворення їх тартратною кислотою в тартрати натрію й рідкісноземельних металів, змішування тартратів із розчином тетраетоксисилану в етанолі, гідроліз одержаного розчину аміаком, сушіння одержаного гелю за 80-120 °С й відпалювання за 500 та 700 °С протягом 6 годин та за 1000 °С протягом 10 годин, який **відрізняється** тим, що відпалюється гель у складі якого наявні іони рідкісноземельних металів, силіцію та натрію.

45

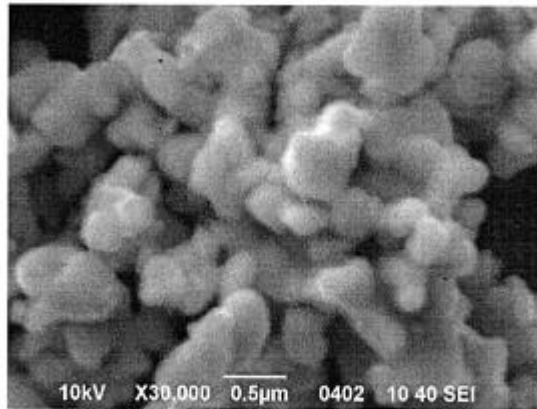
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після розчинення суміші натрію карбонату й оксидів рідкісноземельних металів у концентрованій нітратній кислоті одержані нітрати переводяться у тартрати.

50

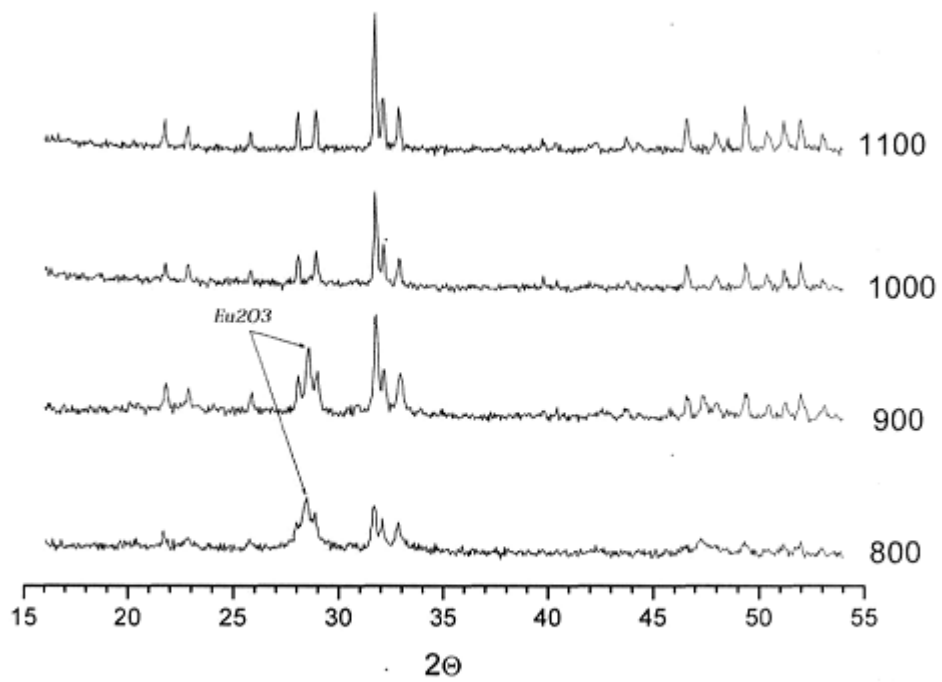
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що суміш розчинів тартратів натрію й рідкісноземельних металів стабілізується амонію нітратом.

55

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як рідкісноземельні метали використовують La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y або суміш із двох або більше зазначених металів.



Фиг. 1



Фиг. 2

---

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601