РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 663 736** (13) **C2**

(51) МПК
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01F 17/0018 (2006.01); C01G 15/00 (2006.01); C01B 13/185 (2006.01); C01B 13/363 (2006.01)

(21)(22) Заявка: **2016126014, 08.11.2016**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.11.2016

Дата регистрации:
09.08.2018

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **08.11.2016**

(43) Дата публикации заявки: **16.05.2018** Бюл. № **14**

(45) Опубликовано: **09.08.2018** Бюл. № **22**

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский государственный университет, отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):
Новоженов Владимир Антонович (RU),
Новоженов Александр Владимирович (RU),
Белова Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 266751 A1, 08.02.1973. RU 2413041 C2, 27.02.2011. RU 2387052 C1, 20.04.2010. RU 2440292 C2, 20.01.2012. US 5824278 A1, 20.10.1998. STIJEPOVIC I. et al., Conductivity of doped LaGaO 3 prepared by citrate sol-gel method, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2010, Vol. 12, No. 5, pp. 1098-1104.**

(54) Способ получения галлата лантана $LaGaO_3$

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности, микроэлектронике и оптоэлектронике. Способ получения галлата лантана $LaGaO_3$ со структурой перовскита включает осаждение раствором аммиака из смеси растворов нитратов лантана и галлия гидратированных оксидов лантана и галлия. Полученную смесь гидратированных оксидов лантана и галлия промывают, высушивают и прокаливают при 800°C в течение 24 часов. Изобретение позволяет снизить температуру синтеза, повысить чистоту продукта. 2 ил., 1 табл., 1 пр.

RU 2663736 C2

RU 2663736 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 663 736** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C01F 17/0018 (2006.01); C01G 15/00 (2006.01); C01B 13/185 (2006.01); C01B 13/363 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016126014, 08.11.2016**

(24) Effective date for property rights:
08.11.2016

Registration date:
09.08.2018

Priority:
(22) Date of filing: **08.11.2016**

(43) Application published: **16.05.2018** Bull. № **14**

(45) Date of publication: **09.08.2018** Bull. № **22**

Mail address:
656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):
Novozhenov Vladimir Antonovich (RU),
Novozhenov Aleksandr Vladimirovich (RU),
Belova Olga Vladimirovna (RU)

(73) Proprietor(s):
federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) METHOD FOR PRODUCING THE $LaGaO_3$ LANTHANUM GALLATE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the chemical industry, microelectronics and optoelectronics. Method for the production of $LaGaO_3$ lanthanum gallate with the structure of perovskite involves precipitation using the ammonia solution from the mixture of solutions of lanthanum and gallium nitrates of hydrated lanthanum and gallium oxides. Resulting mixture of hydrated lanthanum and gallium oxides is washed, dried and calcined at 800 °C for 24 hours.

EFFECT: invention allows to reduce the synthesis temperature and improve the purity of the product.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 1 ex

RU 2663736 C2

RU 2663736 C2

Изобретение относится к области твердофазных химических превращений неорганических веществ, а именно синтезу тройных соединений галлата лантана со структурой перовскита, и может быть использовано в химической промышленности, микроэлектронике и оптоэлектронике.

Известен способ получения галлата лантана, заключающийся в спекании исходных оксидов лантана (La_2O_3) и (In_2O_3). Предварительно растирали исходные оксиды в циркониевом тигле и этиловом спирте. Полученные оксиды отжигали при температуре 1200-1300°C в течение 24 часов. Полученные оксиды смешивали при соотношении 50: 50 мол.% при температуре 1500°C в течение 6 часов (Kyung Bin Yoo, Gyeong Man Choi Performance of La-doped strontium titanate (LST) fnode jn $LaGaO_3$-based SOFC // Solid State Ionic. 180. 2009. P. 867-871).

Недостатком данного способа является использование при синтезе высоких температур (1500°C) и предварительная подготовка исходных оксидов, увеличивающих время получения галлатов.

Известен также способ получения галлата лантана из смесей оксидов и нитратов лантана и галлия, при котором смесь оксидов или нитратов прокаливают сначала при температуре 1200°C в течение 24-72 часов, а затем при 1300°C в течение 12-36 ч (Chandrasekaran A., Azad A.-M. Densification $LaGaO_3$ at low sintering temperatures via Fe^{3+} substration at Ga^{3+} site. // Journal of material science. 36. 2001. P. 4745-4754).

Недостатком данного способа является то, что при синтезе используется в качестве допигирующего агента соединение Fe^{3+}, что приводит к получению побочного продукта от 15 до 55 мол.% оксида железа (Fe_2O_3), а также использование для синтеза высоких температур: 1200°C для первой стадии отжига и 1300°C для второй стадии отжига.

Известен механохимический метод синтеза перовскитов, который заключается в предварительной механической обработке смесей кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов, карбонатов) переходных элементов ПЭ и редкоземельных элементов РЗЭ перед стадией их термообработки [РФ 2065325, B01J 23/10, 20.08.1996]. Увеличение дисперсности сырья приводит к уменьшению температуры синтеза (до 500-700°C) и длительности термической обработки, т.е. снижению энергоемкости методики, в сравнении с традиционным керамическим синтезом. Важным достоинством метода является невысокая энергоемкость, сокращение времени синтеза, отсутствие водных стоков из различного сырья с удельной поверхностью, ранее достигаемой только методом соосаждения.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения продукта синтеза абразивным материалом, так называемый «намол».

Наиболее близким по признакам к предлагаемой технологии является способ получения ортогаллата лантана (авторское свидетельство SU 266751, кл. C01F 17/00, 1973, всего 1 с). Метод заключается в том, что эквимолярные смеси растворов нитратов лантана и галлия упаривают с последующим прокаливанием сухого остатка при температуре не выше 900°C.

Недостатком этого метода является использование в качестве исходных смесей твердых нитратов, приводящее к тому, что прокаливание смесей нитратов не всегда обеспечивает равномерное смешивание компонентов.

В основу изобретения положена задача получения галлата лантана при более низкой температуре, исключив все высокотемпературные стадии.

Предлагаемый способ исключает применение стадии СВЧ-обработки и механической

активации смесей исходных реагентов, так как смешивание растворов обеспечивает хорошее смешивание реагентов. Получающиеся в результате осаждения смеси α-модификаций гидратированных оксидов обладают высокой реакционной способностью, поэтому для синтеза достаточно прокаливание при 800°C в течение 6-8 часов. Для синтеза можно использовать нитраты редкоземельных элементов, например La, Ce, Y, Nd, и др. нитрат галлия.

Задача решается тем, что предлагается способ получения галлата лантана, включающий осаждение (аммиаком) смеси гидратированных оксидов лантана и галлия (их α-формы $La_2O_3 \cdot nH_2O$, $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$, которые отличаются достаточно высокой химической активностью по сравнению с β-формами (La_2O_3, Ga_2O_3, которые получаются при прокаливании исходных оксидов)) и отжиге полученных смесей при 800°C в течение 24 часов.

Пример. Синтез галлата лантана $LaGaO_3$

В качестве исходных соединений для синтеза выбирают $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ХЧ), $Ga(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ). Соли смешивают в стехиометрических количествах, соответствующих конечному продукту $LaGaO_3$.

Способ осуществляется следующим образом. Процесс синтеза проводят в несколько стадий:

1 стадия: нитраты галлия и лантана марки ХЧ растворяют в воде, подкисленной азотной кислотой, для исключения гидролиза. Соотношения исходных нитратов берется таким образом, чтобы получить галлат требуемого состава ($LaGaO_3$). Раствор смеси нитратов обеспечивает однородное смешивание компонентов;

2 стадия: производится осаждение 10%-ным гидроксидом аммония однородной смеси гидратированных оксидов лантана и галлия. Полученный осадок промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 105°C.

$La(NO_3)_3+Ga(NO_3)_3+6NH_4OH=La(OH)_3+Ga(OH)_3+6NH_4NO_3$.

3 стадия: высушенные смеси оксидов прокаливают в муфельной печи при 800°C в течение 24 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов до и после прокаливания на воздухе проводят на дифрактометре Bruker D8 (Германия) в диапазоне углов 20-80° по 2 тета, с шагом 0.05, 5 с накопления в точке. Идентификацию фаз проводят по базе данных ISCD и JCPDS.

Термический анализ выполняют на дериватографе Q-1500 в интервале температур 20-1000°C на воздухе и в токе гелия. Скорость нагрева образцов составляет 10°C/мин, навеска образца - 200-1000 мг.

Рентгенофазовый анализ показал, что при этих условиях получается галлат лантана ($LaGaO_3$). Рентгенограмма полученного галлата и рентгенограмма галлата из базы JCPDS совпадают (Фиг. 1, табл. 1).

Таблица 1. Рентгенограммы галлата лантана

Данные картотеки JCPDS		Экспериментальные данные	
d, Å	$I_{отн.}$, %	d, Å	$I_{отн.}$, %
3,89	13	3,90	22
3,87	13	3,85	20
2,746	100	2,72	71
2,248	10	2,221	21
2,239	14	2,219	11
1,941	25	1,923	24
1,59	17	1,58	16
1,585	35	1,564	29
1,583	16	1,545	10
1,373	9	1,349	9

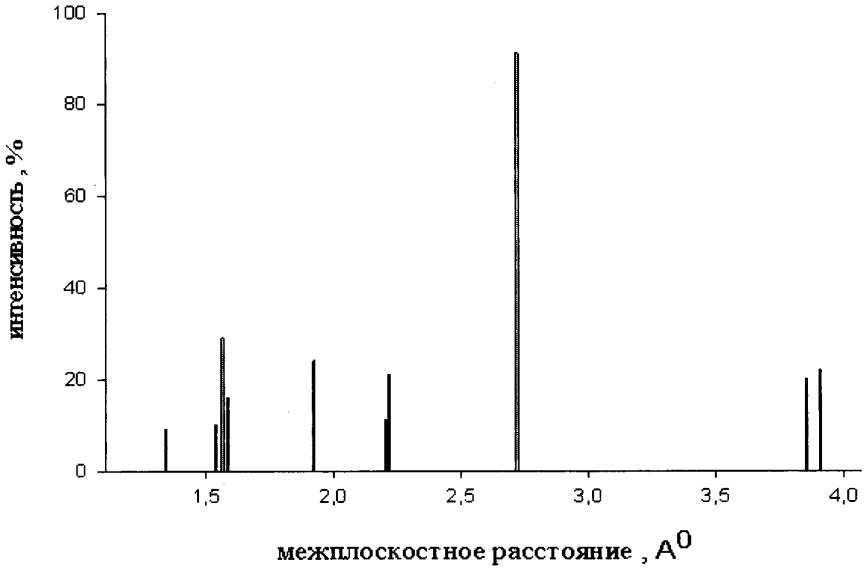
Исследование поверхности полученного галлата методом атомно-силовой микроскопии (прибор Solver Next) показало ее очень развитую поверхность (Фиг. 2).

Основным преимуществом изобретения является снижение температуры синтеза с 1300-1500°C до 800°C, чистота полученного продукта, которая определяется чистотой исходных веществ, отсутствие трудоемких промежуточных стадий.

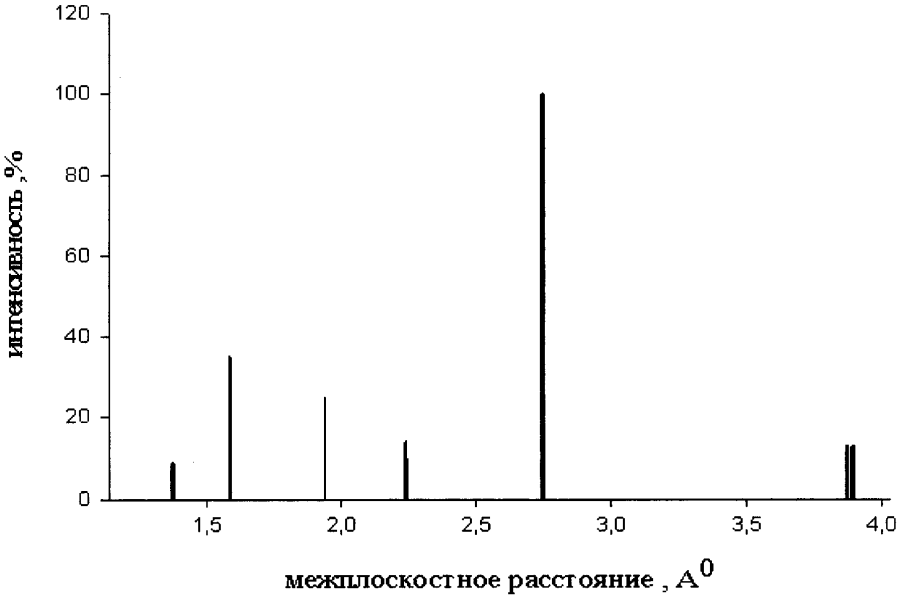
(57) Формула изобретения

Способ получения галлата лантана $LaGaO_3$, включающий осаждение раствором аммиака из смеси растворов нитратов лантана и галлия гидратированных оксидов лантана и галлия с последующей промывкой и высушиванием полученных гидратированных оксидов, а также прокаливанием смеси при 800°C в течение 24 часов.

1



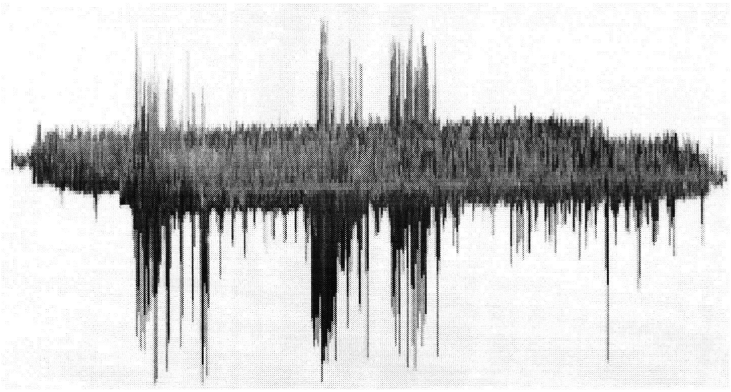
а)



б)

Фиг. 1. Рентгенограмма синтезированного галлата (а) и рентгенограмма галлата из картотеки JCPDS (б).

2



Фиг. 2. Фотография поверхности галлата лантана