

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2016 9) 371-376

~ ~ ~

УДК 661.866.4:54.057

## **Anion-Exchange Synthesis of Dysprosium Oxide Nanocrystalline Powders**

**Gennady L. Pashkov,  
Natalia P. Evsevskaya, Yelena V. Linok,  
Marina V. Panteleeva and Galina N. Bondarenko\***  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 20.07.2016, received in revised form 08.08.2016, accepted 01.09.2016

---

*The synthesis of the dysprosium oxide by using the anion exchange precipitation of the precursor from the nitrate solutions by strong base anion resin AV-17-8 followed by heat treatment at 850 °C. It is found that is necessary to carry out the synthesis using AB-17-8 in CO<sub>3</sub>-form. The products have been characterized by IR spectroscopy, XRD, TEM. It was determined that the resulting product is Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, containing no impurities of other phases, and the particles have a size of 20-30 nm.*

*Keywords: dysprosium oxide, exchange resin, synthesis, nanoparticles.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-371-376.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [tnm@icct.ru](mailto:tnm@icct.ru)

## Анионообменный синтез наноразмерных порошков оксида диспрозия

**Г.Л. Пашков, Н.П. Евсевская,  
Е.В. Линок, М.В. Пантелеева, Г.Н. Бондаренко**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

*Изучен процесс анионообменного синтеза оксида диспрозия путем осаждения прекурсора из нитратных растворов с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 с последующей термообработкой при 850 °С. Установлено, что осаждение необходимо вести, используя АВ-17-8 в CO<sub>3</sub>-форме. Прекурсор и конечный продукт охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, РФА и ПЭМ. Определено, что полученный продукт отвечает составу Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не содержит примесей других фаз, а его частицы имеют размер 20-30 нм.*

*Ключевые слова: оксид диспрозия, анионит, синтез, наночастицы.*

Нанокристаллические порошки оксидов редкоземельных металлов широко применяются при создании магнитных материалов. Оксид диспрозия Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используют в производстве сверхмощных постоянных магнитов, при получении люминофоров, каталитических систем и нейтронопоглощающих материалов [1, 2]. Среди различных химических методов синтеза оксида диспрозия (золь-гель, осаждение, гидротермальный и проч.) можно выделить анионообменный, который уже на стадии получения прекурсоров определяет возможности для управления размерными, фазовыми и структурными характеристиками. Анионообменное осаждение – реакционно-ионообменный процесс, включающий две сопряжённые гетерогенные реакции: анионный обмен между низкомолекулярным электролитом (раствор) и шитым полиэлектролитом (анионит) и осаждение малорастворимого соединения металла из раствора [3]. Осаждение ионов диспрозия можно суммарно описать уравнением



где R – матрица анионита; X – OH- или ½ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; A= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Цель работы – выявление закономерностей направленного синтеза порошков Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем анионообменного осаждения диспрозия из водных растворов с последующей термообработкой полученного прекурсора и установление свойств образующихся оксидных материалов.

### Экспериментальная часть

Реактивы, используемые в работе, имели классификацию «ч.д.а.» и дальнейшей очистке не подвергались.

В работе применялся сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301–74) в гидроксидной и карбонатной формах, содержащий четвертичные триметиламмониевые группы основного

характера. Перевод анионита АВ-17-8 из хлоридной в ОН- и  $\text{CO}_3$ -формы осуществляли по методикам [3, 4], определение полной обменной емкости (ПОЕ) анионита проводили по 0,1 М  $\text{HCl}$ , как описано в [5].

Подготовленную навеску анионита, взятого в полуторном избытке (превышение количества молей его функциональных групп над количеством молей диспрозия в растворе с учетом стехиометрии реакции 1), приводили в контакт с 30 мл 0,25 М раствора  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  при комнатной температуре и постоянном перемешивании ( $120 \text{ об/с}^{-1}$ ) в течение 40 мин. Затем анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Для отделения осадка (прекурсора) проводили центрифугирование, полученный осадок высушивали при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и подвергали обжигу при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошков (порошки помещали на монокристалл кремния) в интервале углов  $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , время накопления импульсов 2 с (X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , длина волны  $1,5405980 \text{ \AA}$ ). ИК-спектры записывали на спектрометре Vector 22 фирмы Bruker, образцы прессовали в виде дисков со спектрально чистым КВг. Исследования методом ПЭМ выполнены на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700, Hitachi (Япония).

### Обсуждение результатов

Полноту анионообменного осаждения диспрозия определяли кондуктометрическим методом путем контроля электропроводности системы «раствор нитрата диспрозия – анионит». В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. На рис. 1 (*кривая 1*) видно, что электропроводность системы при использовании АВ-17-8 в карбонатной форме снижается до нуля, что говорит о практически полном осаждении  $\text{Dy}^{3+}$ . В то же время при использовании АВ-17-8 в ОН-форме (рис. 1, *кривая 2*) уменьшение значения электропроводности мало, следовательно, осаждения не происходит, что, вероятно, является следствием образования плотного поверхностного осадка на зернах анионита, который плохо отслаивается и препятствует дальнейшему протеканию ионного обмена [3].

Итак, очевидно, что для синтеза прекурсора необходимо использовать анионит АВ17-8 в  $\text{CO}_3$ -форме. По данным РФА, прекурсор рентгеноаморфен, поэтому для его характеристики использовали метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре прекурсора (рис. 2) можно отметить широкую полосу поглощения (п.п.)  $3424 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующую о наличии в его составе ОН-групп; две интенсивные п.п.  $1516$  и  $1396 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\nu_3$  колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ -групп, п.п. при  $1078$ ,  $842$  и  $746 \text{ см}^{-1}$  можно отнести, соответственно, к  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ -групп [6]; п.п. при  $689 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи  $\text{Dy-O}$ . По-видимому, образец представляет собой основной карбонат диспрозия.

По результатам ПЭМ (рис. 3а, б) прекурсор состоит из частиц близкой к сферической формы размером 20-30 нм. После термообработки при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч прекурсор кристаллизуется в  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  кубической модификации (*ICCD database, file 86-1327*), что подтверждено РФА (рис. 4). На дифрактограмме  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  отсутствуют рефлексы других фаз. Размер частиц  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , несмотря на довольно высокую температуру обжига  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , практически не отличается от размера частиц прекурсора (рис. 3), т.е. равен 20-30 нм.

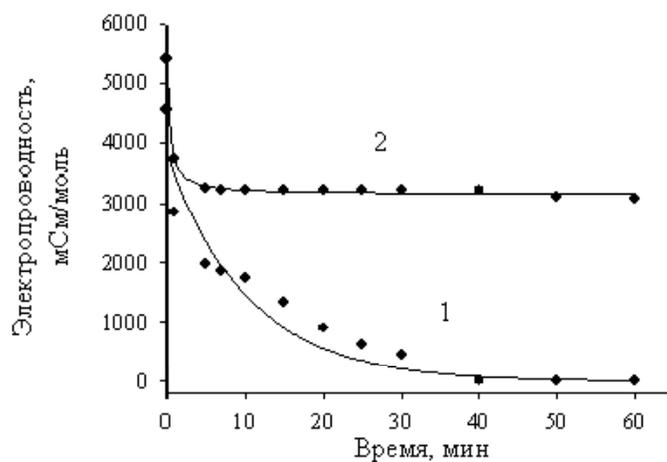


Рис. 1. Зависимость электропроводности системы «раствор нитрата диспрозия – анионит» при анионообменном синтезе от времени при использовании анионита АВ-17-8 в  $\text{OH}^-$  (кривая 2) или  $\text{CO}_3^-$ -форме (кривая 1)

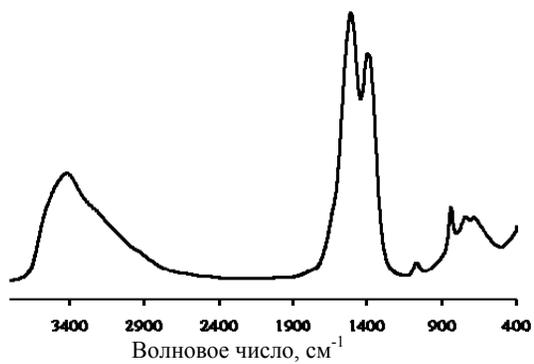


Рис. 2. ИК-спектр прекурсора

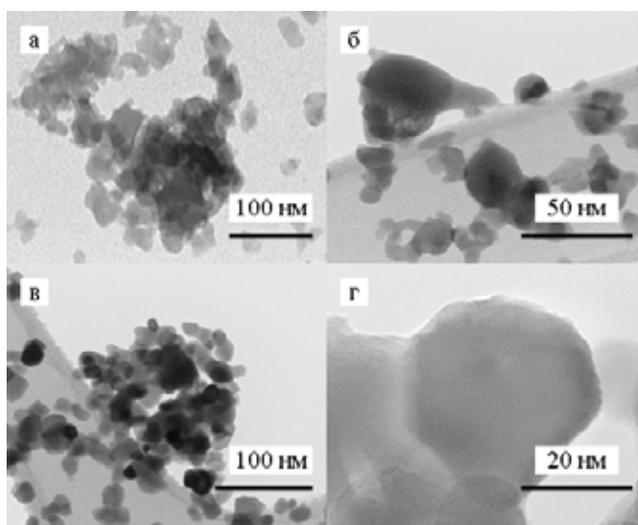


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ; а, б – прекурсора; в, г –  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

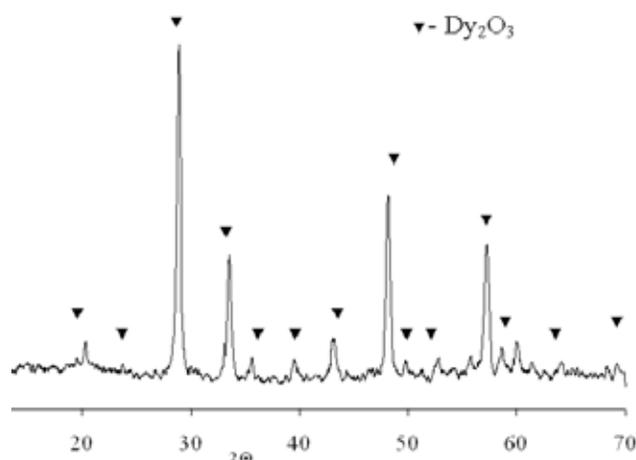


Рис. 4. Дифрактограмма образца  $Dy_2O_3$ , полученного после термообработки прекурсора

### Выводы

В работе предложен анионообменный метод синтеза нанокристаллического порошка  $Dy_2O_3$  из нитратных растворов с помощью анионита АВ17-8 с последующей термообработкой прекурсора при 850 °С. Установлено, что для синтеза прекурсора необходимо использовать анионит АВ17-8 в  $CO_3$ -форме.

Продукт  $Dy_2O_3$  состоит из однородных частиц, по форме близкой к сферической, размером 20-30 нм и может быть использован для создания функциональных оксидных материалов.

*Работа выполнена при поддержке проекта П.2П/V.46-5 программы фундаментальных исследований СО РАН и программы ОХНМ РАН (№ 7) «Новые химико-технологические процессы с созданием опытных партий».*

*Электронно-микроскопические исследования и регистрация ИК-спектров выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.*

### Список литературы

1. Kanga J.G., Gwagb J. S., Sohn Y. Synthesis and characterization of  $Dy(OH)_3$  and  $Dy_2O_3$  nanorods and nanosheets. *Ceramics International* 2015. Vol. 41, P. 3999–4006
2. Рисованый В.Д., Захаров А.В., Муралева Е.М. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах. *Вопросы атомной науки и техники* 2005. Т. 86, С. 87-93. [Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M. New advanced absorbing materials for the nuclear thermal reactors. *Problems of Atomic Science and Technology* 2005. Vol 5 P. 87-93. (In Russ.)]
3. Сайкова, С. В. *Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и получения дисперсных материалов* : дис. ... д-ра хим. наук : 05.17.01 Красноярск, 2014. – 303 с. [Saykova S.V., Reactive ion exchange processes of extraction of non-ferrous metals and obtaining of the particulate materials. Doctoral dissertation, Krasnoyarsk, 2014, 303 p. (In Russ.)]

4. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Linok E.V. Ion-exchange synthesis of  $\alpha$ -modification of nickel hydroxide. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 48(5), P. 671–676.

5. Pashkov G. L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Linok E.V., Evsevskaya N. P., Bondarenko G. N., Zhizhaev A. M., Tarasova L. S. Anion-exchange synthesis of yttrium-aluminum garnet powders. *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73 (3) P. 107-110.

6. Salavati-Niasari M., Javidi J., Davar F. Sonochemical, Fazl A. A. Sonochemical synthesis of  $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$  nanoparticles and their conversion to  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}(\text{OH})_3$ : Effects of synthesis parameters. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010 . Vol. 503. P. 500-506.