

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241866**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435027**

(22) Data zgłoszenia: **20.08.2020**

(51) Int.Cl.

C01F 17/30 (2020.01)

C09K 11/82 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

C01G 39/00 (2006.01)

C01G 41/00 (2006.01)

(54) **Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.02.2022 BUP 08/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAGDALENA MACIEJKOWICZ, Szczecin, PL
ELŻBIETA TOMASZEWICZ, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 241866 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu. Nowe fazy mogą znaleźć zastosowanie w produkcji laserów krystalicznych, dla których ciągła akcja laserowa rejestrowana jest przy $\sim 2,1 \mu\text{m}$.

Z opisu patentowego PL 235245 znane są fazy typu roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu, który stanowi europ(III). Nowe fazy opisane są ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,1970$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Znany jest również sposób wytwarzania faz typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie wolframianu(VI) europu(III) i molibdenianu(VI) ołowiu(II), który polega na mieszanii, ujednoludnieniu, wygrzewaniu i chłodzeniu i charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 67,50% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego a mniejszej lub równej niż 32,50% molowego. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 985°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,1970$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Korzystnie mieszaniny molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) europu(III) praży się w sześciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Z opisu patentowego PL 235245 znane są nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu, które charakteryzują się tym, że f-elektronowy metal stanowi europ(III), zaś nowe fazy opisane są ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,1970$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Z tego samego opisu znany jest też sposób wytwarzania tych faz polegający na mieszanii, ujednoludnieniu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 67,50% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej lub równej niż 32,50% molowego. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 985°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,1970$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Z opisu patentowego PL 231517 znane są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami d- i f-elektronowego metalu, które charakteryzują się tym, że d-elektronowy metal stanowi mangan lub kobalt, a f-elektronowy metal stanowi neodym o ogólnym wzorze $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,0066}\square_x\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,25$, M oznacza Mn lub Co, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. W tym samym opisie przedstawiono sposób wytwarzania tych faz, który charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) wapnia w ilości większej niż lub równej 49,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej niż lub równej 50,00% molowego oraz molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) w ilości równej 1,00% molowego. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 1170°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,0066}\square_x\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,25$, M oznacza Mn lub Co, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Z opisu patentowego PL 221621 znane są fazy typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków neodymu(III), o ogólnym wzorze $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$, gdzie $0 < x < 1,00$, w którym układ dwuskładnikowy oznacza dimolibdenian(VI) neodymu(III) – diwolframian(VI) neodymu(III). Znany jest też sposób wytwarzania faz typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków neodymu(III), polegający na mieszanii, ujednoludnieniu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że dimolibdenian(VI) neodymu(III) w ilości równej lub większej niż 50,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z diwolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a równej lub mniejszej niż 50,00% molowego. Mieszaninę praży się w temperaturze od 1073 do 1223 K, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$, gdzie $0 < x < 1,00$. Korzystnie mieszaninę dimolibdenianu(VI) neodymu(III) z diwolframianem(VI) neodymu(III) praży się w sześciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.

Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu według wynalazku charakteryzują się tym, że f-elektronowy metal stanowi holm(III), zaś nowe fazy opisane

są ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,0455$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 95,00% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) holmu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej niż 5,00% molowych, przy czym suma składników wynosi 100,00% molowych. Mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do 975°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,0455$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaninę molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) holmu(III) praży się w pięciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Nowe fazy według wynalazku, których przykładowe wzory zamieszczono w tabeli są trwałe w stałym stanie skupienia do temperatury co najmniej 1000°C. Nowe fazy krystalizują w układzie tetragonalnym i posiadają strukturę typu szelitu (grupa przestrzenna $I4_1/a$). Parametry komórki elementarnej nowych faz oraz ich gęstość przedstawiono w tabeli.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

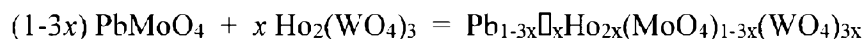
Miesza się PbMoO_4 i $\text{Ho}_2(\text{WO}_4)_3$ w % molowych, których składy podano w tabeli. Mieszaniny ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie praży się w atmosferze powietrza, w pięciu etapach, przy czym po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej, a następnie rozciera. Próbkę PbMoO_4 i $\text{Ho}_2(\text{WO}_4)_3$ wygrzewano w następujących etapach:

- w pierwszym etapie próbki praży się w temperaturze 900°C w ciągu 12 godzin,
- w drugim etapie próbki praży się w temperaturze 925°C w ciągu 12 godzin,
- w trzecim etapie próbki praży się w temperaturze 950°C w ciągu 12 godzin,
- w czwartym i piątym etapie próbki praży się w temperaturze 975°C w ciągu 12 godzin.

Tabela

Lp.	x	% molowy		Wzór fazy typu $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$	a [Å]	c [Å]	d _{dos} [g cm ⁻³]
		PbMoO ₄	Ho ₂ (WO ₄) ₃				
1	0,0098	99,00	1,00	Pb_{0,9706}□_{0,0098}Ho_{0,0196}(MoO₄)_{0,9706}(WO₄)_{0,0294}	5,43635	12,1017	6,81
2	0,0283	97,00	3,00	Pb_{0,9151}□_{0,0283}Ho_{0,0566}(MoO₄)_{0,9151}(WO₄)_{0,0849}	5,42042	12,0477	6,85
3	0,0455	95,00	5,00	Pb_{0,8635}□_{0,0455}Ho_{0,0910}(MoO₄)_{0,8635}(WO₄)_{0,1365}	5,41977	12,0357	6,87

Syntezę materiałów laserowych opartych na nowych fazach typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony holmu(III), opisanych ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,0455$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej z mieszanin związków PbMoO_4 i $\text{Ho}_2(\text{WO}_4)_3$ przedstawia poniższe równanie reakcji:



Zastrzeżenia patentowe

- Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu **znamiennie tym**, że f-elektronowy metal stanowi holm(III), zaś roztwór stały opisany jest ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,0455$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
- Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego zawierającego jony f-elektronowego metalu polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, **znamienny tym**, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 95,00% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) holmu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej niż 5% molowych, przy czym suma składników

wynosi 100% molowych, po czym mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do 975°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Ho}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,0455$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) holmu(III) praży się w pięciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.