

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235461**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417368**

(22) Data zgłoszenia: **02.06.2016**

(51) Int.Cl.
C09K 11/82 (2006.01)
C09K 11/78 (2006.01)
C01F 17/30 (2020.01)
C01G 31/00 (2006.01)

(54) **Nowa faza typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru oraz sposób wytwarzania nowej fazy typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
10.08.2020 WUP 11/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

MATEUSZ PIZ, Szczecin, PL
ELŻBIETA FILIPEK, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Renata Zawadzka

PL 235461 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowa faza typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru oraz sposób wytwarzania nowej fazy typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru.

Nowa faza może znaleźć zastosowanie jako luminofor do produkcji wyświetlaczy plazmowych, diod elektroluminescencyjnych (LED) oraz lamp fluorescencyjnych.

Nowa faza według wynalazku nie była dotychczas opisana w literaturze przedmiotu.

Znana jest z literatury R.P. Pode, A.M. Band, H.D. Juneja, S.J. Dhoble, *Phys. Stat. Sol. (A)* 157 (1996) 493–498 i H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, P. Wang, X. Liu, Z. Yang, J. Dawes, P. Dekker, *Phys. Stat. Sol. (A)* 175 (1996) 705–710 i J. Chen, F. Guo, N. Zhuang, J. Lan, X. Hu, S. Gao, *J. Cryst. Growth* 243 (2002) 450–455 oraz V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana, *Surface Sci.* 532–535 (2003) 444–449 faza typu nieograniczonego roztworu stałego w układzie tlenków wanadu, iterbu i itru o wzorze ogólnym zapisywanym jako $YVO_4:Yb^{3+}$ lub $Y_{1-x}Yb_xVO_4$ (gdzie x jest większe od 0,00 i mniejsze od 1,00) co oznacza, że faza ta tworzy się w dwuskładnikowym układzie wanadan(V) itru(III)–wanadan(V) iterbu(III) stanowiącym jeden z przekrojów potrójnego układu tlenków wanadu(V), iterbu(III) i itru(III). Z podanej literatury znane są sposoby wytwarzania tej fazy.

Znaną fazę typu nieograniczonego roztworu stałego i wzorze $Y_{1-x}Yb_xVO_4$ otrzymuje się min. z tlenku wanadu(V), tlenku itru(III) i tlenku iterbu(III) zmieszanych w ilościach zależnych od wartości x i ogrzewanie tych mieszanin w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 400–800°C w ciągu, co najmniej 30 godzin. Według innej metody znaną fazę $Y_{1-x}Yb_xVO_4$ otrzymuje się metodą współstrącania poprzez zmieszanie wodnego roztworu metawanadanu(V) amonu z roztworami otrzymanymi przez rozpuszczenie tlenku itru(III) i tlenku iterbu(III) w kwasie azotowym(V). Wytrącony osad sący się, przemywa i suszy, a następnie ogrzewa w atmosferze tlenu w temperaturze 1000°C w ciągu 8 godzin otrzymując produkt o wzorze ogólnym $Y_{1-x}Yb_xVO_4$ gdzie $0 < x < 1,0$.

Z dokumentu: B. Sawicki, M. Piz, E. Filipek, T. Groń, H. Duda, SCTE 2016, 20-th International Conference on Solid Compound of Transition Elements, Zaragoza (Spain), PS2-35, 11–15.04.2016, znana jest faza, o wzorze $Yb_6Y_2V_2O_{17}$, której wzór teoretycznie można zapisać jako $Yb_{8-x}Y_xV_2O_{17}$, gdzie $x=2$ oraz jej sposób otrzymywania przez ogrzewanie mieszaniny tlenków Yb_2O_3 , V_2O_5 i Y_2O_3 o stosunku molowym 3:1:1 w powietrzu w temperaturach od 873–1823 K.

Z polskiego opisu patentowego P 306597 znana jest inna faza typu ograniczonego roztworu stałego, tworząca się w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, w którym układ trójskładnikowy oznacza tlenek chromu(III)–tlenek wanadu(V)–tlenek molibdenu(VI), o ogólnym wzorze $Cr_2V_{4-x}Mo_xO_{13+x/2}$, gdzie $0 < x < 0,581$ i zakresie homogeniczności nie przekraczającym wartości 17,65% molowych tlenku molibdenu(VI) w przeliczeniu na składniki układu Cr_2O_3 – V_2O_5 – MoO_3 . Faza typu $Cr_2V_{4-x}Mo_xO_{13+x/2}$ stanowi ciąg substytucyjnych roztworów stałych tlenku molibdenu(VI) w związku o wzorze $Cr_2V_4O_{13}$. Z tego opisu wynalazku znany jest także sposób wytwarzania tej fazy z mieszanin tlenków wanadu(V), chromu(III) i molibdenu(VI) zmieszanych w stosunkach molowych zależnych od wartości x występującego we wzorze $Cr_2V_{4-x}Mo_xO_{13+x/2}$ poprzez ich etapowe ogrzewanie w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 450–620°C.

Nowa faza, według wynalazku, w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru, w którym układ potrójny oznacza tlenek wanadu(V)–tlenek itru(III)–tlenek iterbu(III) ma wzór ogólny $Yb_{8-x}Y_xV_2O_{17}$, gdzie $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$ co oznacza, że faza tworzy się w dwuskładnikowym układzie $Yb_8V_2O_{17}$ stanowiącym jeden z przekrojów potrójnego układu tlenków wanadu(V), iterbu(III) i itru(III).

Sposób wytwarzania nowej fazy typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru, według wynalazku, polegający na mieszaniu odpowiednich związków, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu otrzymanych mieszanin, charakteryzuje się tym, że miesza się związki $Yb_8V_2O_{17}$ i $Yb_8V_2O_{17}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości tych związków w procentach molowych jest zawsze równa 100,00 i zależna od wartości x występującego we wzorze ogólnym nowej fazy, przy czym zawartość $Y_8V_2O_{17}$ jest zawsze mniejsza lub równa 50,00% molowych i nie jest równa 25% molowych co oznacza, że wartość x jest zawsze większa od 0,00 i mniejsza od 2 oraz większa od 2 i mniejsza lub równa 4. Otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 1000 do 1600°C, korzystnie, w co najmniej trzech etapach po 24 godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Yb_{8-x}Y_xV_2O_{17}$, gdzie x mieści się w przedziale $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$.

Nowa faza typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru o wzorze ogólnym $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$, gdzie x mieści się w przedziale $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$ jest trwała w stałym stanie w powietrzu w zakresie temperatur do 1600°C , po czym ulega stopieniu, przy czym temperatura topnienia $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$ stopniowo wzrasta wraz ze wzrostem wartości x . Nowa faza wykazuje strukturę $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, co oznacza, że krystalizuje w układzie jednoskośnym. Charakterystykę rentgenowską (w zakresie kątowym 2θ $10-40^\circ$) przykładowej fazy $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$ dla $x = 4$ co odpowiada wzorowi $\text{Yb}_4\text{Y}_4\text{V}_2\text{O}_{17}$ przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

L.p.	d [nm]	I/I ₀ [%]	L.p.	d [nm]	I/I ₀ [%]
1	0,833	6	14	0,289	3
2	0,786	6	15	0,284	4
3	0,748	3	16	0,282	5
4	0,684	3	17	0,276	2
5	0,471	2	18	0,267	13
6	0,442	2	19	0,263	70
7	0,386	2	20	0,257	3
8	0,356	21	21	0,251	3
9	0,319	2	22	0,248	2
10	0,310	60	23	0,245	3
11	0,306	58	24	0,244	4
12	0,302	100	25	0,221	3
13	0,296	62	26	0,207	5

Przedmiot wynalazku bliżej objaśnia poniższy przykład:

Mieszaniny osobno otrzymanych związków $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ i $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, których przykładowe składki, w procentach molowych, podano w tabeli 2, ujednorodnia się przez ucieranie. Otrzymane próbki ogrzewa się w atmosferze powietrza w co najmniej trzech etapach: w pierwszym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 1000°C w ciągu 24 godzin, w drugim etapie próbki wygrzewa się 24 godziny w temperaturze 1500°C w trzecim etapie próbki wygrzewa się 24 godziny w temperaturze 1600°C . Po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej i rozciera.

Nową fazę typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru o ogólnym wzorze $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$, gdzie: $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$ otrzymuje się według przykładu z mieszanin związków $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ i $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ zgodnie z równaniem reakcji:

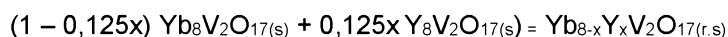


Tabela 2

L.p.	% molowy		x	Wzór fazy typu $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$
	$\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$	$\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$		
1	90,00	10,00	0,8	$\text{Yb}_{7,2}\text{Y}_{0,8}\text{V}_2\text{O}_{17}$
2	85,00	15,00	1,2	$\text{Yb}_{6,8}\text{Y}_{1,2}\text{V}_2\text{O}_{17}$
3	65,00	35,00	2,8	$\text{Yb}_{5,2}\text{Y}_{2,8}\text{V}_2\text{O}_{17}$
4	62,50	37,50	3,0	$\text{Yb}_5\text{Y}_3\text{V}_2\text{O}_{17}$
5	60,00	40,00	3,2	$\text{Yb}_{4,8}\text{Y}_{3,2}\text{V}_2\text{O}_{17}$
6	50,00	50,00	4,0	$\text{Yb}_4\text{Y}_4\text{V}_2\text{O}_{17}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowa faza typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru o ogólnym wzorze $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$, gdzie: $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$, w którym układ potrójny oznacza układ tlenek wanadu(V)–tlenek itru (III)–tlenek iterbu(III), to jest w dwuskładnikowym układzie związków $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ – $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, stanowiącym jeden z przekrojów potrójnego układu tlenków.
2. Sposób wytwarzania fazy typu ograniczonego roztworu stałego w potrójnym układzie tlenków wanadu, iterbu i itru polegający na tym, że związki itru i iterbu miesza się, ujednarodnia, wygrzewa i chłodzi, **znamienny tym**, że miesza się związki $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ i $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości tych związków w procentach molowych jest zawsze równa 100,00, przy czym zawartość $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ jest zawsze mniejsza lub równa 50,00% molowych i nie jest równa 25% molowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę reagentów ujednarodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 1000 do 1600°C. korzystnie, w co najmniej trzech etapach po 24 godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperaturę pokojowej i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Yb}_{8-x}\text{Y}_x\text{V}_2\text{O}_{17}$, gdzie x mieści się w przedziale $0 < x < 2$ i $2 < x \leq 4$.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ i $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ wygrzewa się w co najmniej trzech etapach, po 24 godzinę każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.