

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235013**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421009**

(22) Data zgłoszenia: **28.03.2017**

(51) Int. Cl.
C01G 31/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01)

(54) **Związek chemiczny o strukturze rutylu zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen
oraz sposoby wytwarzania związku chemicznego o strukturze rutylu
zawierającego żelazo, tantal, wanad i tlen**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.10.2018 BUP 21/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

18.05.2020 WUP 05/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

ELŻBIETA FILIPEK, Szczecin, PL
MATEUSZ PIZ, Szczecin, PL
GRAŻYNA DĄBROWSKA, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235013 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest związek chemiczny o strukturze rutylu zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen oraz sposoby wytwarzania związku chemicznego o strukturze rutylu zawierającego żelazo, tantal, wanad i tlen. Nowy związek chemiczny może znaleźć zastosowanie jako komponent do wytwarzania materiałów multiferroicznych używanych w elektronice czy robotyce oraz jako składnik katalizatorów reakcji utleniającego odwodornienia (ODH) różnych węglowodorów.

Znana jest z literatury V.K. Kapustkin, A. A. Fotiev, L.V. Zolotunkhina, R.N. Pletnev; Neorg. Mater., 13(11) (1977) 2065–2069 faza typu ograniczonego roztworu stałego, zawierająca żelazo, tantal, wanad i tlen o wzorze $\text{Fe}_x\text{Ta}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$ dla $0,01 \leq x \leq 0,35$ oraz sposób wytwarzania tej fazy. Faza $\text{Fe}_x\text{Ta}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$ tworzy się w układzie $\text{FeTaO}_4\text{--VO}_2$ i wykazuje strukturę rutylu. $\text{Fe}_x\text{Ta}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$ otrzymuje się poprzez ogrzewanie mieszanin FeTaO_4 i VO_2 zgodnie z równaniem reakcji: $x\text{FeTaO}_4 + 2(1-x)\text{VO}_2 = \text{Fe}_x\text{Ta}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$. Mieszaniny FeTaO_4 i VO_2 o składzie odpowiadającym wartości x z przedziału $0,01 \leq x \leq 0,35$ homogenizuje się, formuje w pastylki, a następnie ogrzewa w opróżnionych, zatopionych kwarcowych ampułach w temperaturze 1100°C w czasie od 40 do 50 godzin.

Z literatury M.I. Isasi, L.M. Veiga, A. Jerez, M.L. Lopez, C. Pico; J. Mater. Chem., 1(6) (1991) 1027–1029 oraz E. Filipek, G. Dąbrowska; J. Mater. Sci., 42 (2007) 4905–4915 oraz E. Filipek, G. Dąbrowska, M. Piz; J. Alloy. Compd., 490 (2010) 93–97 oraz J. Isasi, L. Veiga, C. Pico; J. Mater. Sei. Lett. 15 (1996) 1022–1024 oraz G. Dąbrowska, E. Filipek, M. Piz; Ceram. Int., 41 (2015) 12560–12567, znane są także związki chemiczne o strukturze rutylu, zawierające trzy różne metale i tlen o wzorach sumarycznych: CrSbVO_6 , FeSbVO_6 , CrSbSnO_6 i FeSbSnO_6 , które otrzymuje się m.in. z mieszanin odpowiednich tlenków metali $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{O}_5$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_4$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_4$, poprzez ich ujednorodnianie, formowanie w pastylki oraz etapowe wygrzewanie i chłodzenie w opróżnionych zatopionych ampułach lub w atmosferze powietrza lub/i gazu inertnego. Mieszaniny tlenków ogrzewa się w czasie kilkudziesięciu godzin w temperaturach nie przekraczających 1200°C i chłodzi do temperatury pokojowej.

Z polskich opisów patentowych nr 220458 oraz 221648 znane są także fazy typu roztworu stałego o nieograniczonej rozpuszczalności składników układów: $\text{CrSbVO}_6\text{--FeSbVO}_6$ i $\text{CrSbSnO}_6\text{--FeSbSnO}_6$ o strukturze rutylu i wzorach ogólnych $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbVO}_6$ i $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbSnO}_6$ dla $0,00 \leq x \leq 1,00$. Fazy te otrzymuje się zarówno z mieszanin związków CrSbVO_6 z FeSbVO_6 i CrSbSnO_6 z FeSbSnO_6 , jak i z mieszanin odpowiednich tlenków: tlenku chromu(III), tlenku żelaza(III), tlenku wanadu(V) z tetratlenkiem diantymonu w atmosferze odtlenionego argonu oraz tlenku chromu(III), tlenku żelaza(III), tlenku cyny(IV) z tetratlenkiem diantymonu w atmosferze powietrza. Odpowiednie mieszaniny substratów ujednorodnia się, wygrzewa co najmniej w kilku etapach w zakresach temperatur od 600 do 1200°C oraz chłodzi do temperatury pokojowej otrzymując ostatecznie $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbVO}_6$ lub $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbSnO}_6$.

Związek chemiczny o strukturze rutylu, według wynalazku, zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen, o wzorze FeTaVO_6 , o zawartości tlenku żelaza(III) 25,00% molowych, tlenku tantalu(V) 25,00% molowych, tlenku wanadu(IV) 50,00% molowych, w przeliczeniu na składniki układu potrójnego tlenków: tlenek żelaza(III) – tlenek tantalu(V) – tlenek wanadu(IV).

Nowy związek można otrzymać co najmniej dwoma sposobami.

Sposób wytwarzania związku, zawierającego żelazo, tantal, wanad i tlen według wynalazku polegający na mieszaniu i ujednorodnianiu, charakteryzuje się tym, że miesza się Fe_2O_3 w ilości 25,00% molowych, Ta_2O_5 w ilości 25,00% molowych i VO_2 w ilości 50,00% molowych, następnie ujednorodnia się przez ucieranie, po czym otrzymaną mieszaninę tlenków wygrzewa się w atmosferze argonu w zakresie temperatur od 973 do 1198K , w czasie od 60 do 180 godzin, ochładza się do temperatury pokojowej, otrzymując związek o wzorze FeTaVO_6 . Korzystnie mieszaninę po ujednorodnieniu pastylkuje się i wygrzewa w pięciu etapach, przy czym po każdym etapie pastylki rozciera się i ponownie pastylkuje. Korzystnie pastylki ochładza się wolno do temperatury pokojowej.

Inny sposób według wynalazku polega na tym, że miesza się związki FeTaO_4 i VO_2 w stosunku molowym 1:1, następnie ujednorodnia się przez ucieranie, po czym otrzymaną mieszaninę związków wygrzewa w atmosferze argonu w zakresie temperatur 1173 do 1198K w czasie 36 godzin, ochładza się do temperatury pokojowej, otrzymując związek o wzorze FeTaVO_6 . Korzystnie mieszaninę po ujednorodnieniu pastylkuje się i wygrzewa w trzech etapach, przy czym po każdym etapie pastylki rozciera się i ponownie pastylkuje.

Nowy związek chemiczny o wzorze FeTaVO_6 wykazuje strukturę rutylu, to jest krystalizuje w układzie tetragonalnym i należy do grupy przestrzennej $P4_2/\text{mm}$.

Parametry komórki elementarnej nowej fazy o wzorze FeTaVO_6 obliczone przy użyciu programu EXPO wynoszą:

$$a = 0,4643 \text{ nm}, b = 0,4643 \text{ nm}, c = 0,3023 \text{ nm}, V = 0,0652 \text{ nm}^3.$$

Nowy związek ma barwę grafitową i jest trwały termicznie w atmosferze argonu do $1225 \pm 10^\circ\text{C}$. Związek ten może znaleźć zastosowanie jako komponent do wytwarzania materiałów multiferroicznych stosowanych w elektronice czy robotyce oraz jako składnik katalizatorów reakcji utleniającego odwodornienia (ODH) różnych węglowodorów.

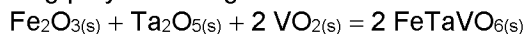
Przedmiot wynalazku bliżej objaśniają następujące przykłady, a charakterystykę rentgenowską związku w zakresie kątowym 2θ od 10 do 70° przedstawiono w tabeli.

Przykład 1

Mieszaninę tlenków o składzie Fe_2O_3 w ilości 25,00% molowych, Ta_2O_5 w ilości 25,00% molowych i VO_2 w ilości 50,00% molowych, ujednorodnia się przez ucieranie i najlepiej pastylkuje. Próbkę w postaci pastylek ogrzewa się w atmosferze argonu, w kilku etapach, przy czym po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej, rozciera, a następnie najlepiej ponownie pastylkuje. Próbkę przygotowaną z tlenków wygrzewano w następujących etapach:

- w pierwszym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 973K przez 12h,
- w drugim etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 1073K przez 12h,
- w trzecim etapie w 1173K przez 12h,
- w czwartym w 1188K przez 12h,
- w piątym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 1198K przez 12 godzin.

Nowy związek chemiczny o strukturze rutylu zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen otrzymuje się według przykładu 1 zgodnie z równaniem reakcji:

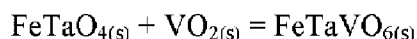


Przykład 2

Równomolową mieszaninę tantalenu(V) żelaza(III) – FeTaO_4 (otrzymanego zgodnie z danymi literaturowymi: F.A. Rozhdestvenskii, M.G. Zuev, A.A. Fotiev, „Tantalates of trivalent metals”, Nauka, Moscow 1986) z tlenkiem wanadu(IV) – VO_2 , ujednorodnia się przez ucieranie i najlepiej pastylkuje. Próbkę w postaci pastylek ogrzewa się w atmosferze argonu w kilku etapach, przy czym po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej, rozciera a następnie najlepiej ponownie pastylkuje. Próbkę z FeTaO_4 i VO_2 wygrzewano w następujących etapach:

- w pierwszym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 1173K przez 12h,
- w drugim etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 1188K przez 12h,
- w trzecim etapie 1198K przez 12h.

Nowy związek chemiczny o strukturze rutylu zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen otrzymuje się według przykładu 2 zgodnie z równaniem reakcji:



Zastrzeżenia patentowe

1. Związek chemiczny o strukturze rutylu, zawierający żelazo, tantal, wanad i tlen o wzorze FeTaVO_6 o zawartości tlenku żelaza(III) 25,00% molowych, tlenku tantal(V) 25,00% molowych, tlenku wanadu(IV) 50,00% molowych, w przeliczeniu na składniki układu potrójnego tlenków: tlenek żelaza(III) – tlenek tantal(V) – tlenek wanadu(IV).
2. Sposób wytwarzania związku chemicznego zawierającego żelazo, tantal, wanad tlen polegający na mieszanii i ujednorodnianiu, **znamienny tym**, że miesza się Fe_2O_3 w ilości 25,00% molowych, Ta_2O_5 w ilości 25,00% molowych i VO_2 w ilości 50,00% molowych, następnie ujednorodnia się przez ucieranie, po czym otrzymaną mieszaninę tlenków wygrzewa się w atmosferze argonu w zakresie temperatur od 973 do 1198K, w czasie od 60 do 180 godzin, ochładza się do temperatury pokojowej, otrzymując związek o wzorze FeTaVO_6 .
3. Sposób wytwarzania związku według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę po ujednorodnieniu pastylkuje się i wygrzewa w pięciu etapach, przy czym po każdym etapie pastylki rozciera się i ponownie pastylkuje.
4. Sposób wytwarzania związku chemicznego zawierającego żelazo, tantal, wanad i tlen polegający na mieszanii i ujednorodnianiu, **znamienny tym**, że miesza się związki FeTaO_4 i VO_2

w stosunku molowym 1:1, następnie ujednorodnia się przez ucieranie, po czym otrzymaną mieszaninę związków wygrzewa w atmosferze argonu w zakresie temperatur 1173 do 1198K w czasie 36 godzin, ochładza się do temperatury pokojowej, otrzymując związek o wzorze FeTaVO_6 .

5. Sposób wytwarzania związku według zastrz.4, **znamienny tym**, że mieszaninę po ujednorodnieniu pastylkuje się i wygrzewa w trzech etapach, przy czym po każdym etapie pastylki rozciera się i ponownie pastylkuje.

T a b e l a
Charakterystyka XRD FeTaVO_6

Lp.	d [nm]	I/I ₀ [%]	h k l
1	0,3283	100	1 1 0
2	0,2533	69	1 0 1
3	0,2321	20	2 0 0
4	0,2224	6	1 1 1
5	0,2077	2	2 1 0
6	0,1712	52	2 1 1
7	0,1641	15	2 2 0
8	0,1511	4	0 0 2
9	0,1468	11	3 1 0
10	0,1378	13	3 0 1