



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **423558**

(22) Data zgłoszenia: **24.11.2017**

(51) Int.Cl.

**C09K 11/68 (2006.01)**

**C09K 11/78 (2006.01)**

**C01F 11/00 (2006.01)**

**C01F 17/00 (2006.01)**

**C01G 39/00 (2006.01)**

**C01G 41/00 (2006.01)**

**C01G 45/00 (2006.01)**

**C01G 51/00 (2006.01)**

(54) **Fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu oraz sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**03.06.2019 BUP 12/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**15.06.2020 WUP 07/20**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARTA PAWLIKOWSKA, Szczecin, PL  
ELŻBIETA TOMASZEWICZ, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu oraz sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu. Nowe fazy typu roztworów stałych mogą znaleźć zastosowanie jako materiały luminoforowe.

Z polskiego opisu wynalazku zgłoszenia patentowego P.417242 znane są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, które charakteryzują się tym, że metal ziem rzadkich stanowi neodym o ogólnym wzorze  $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}WO_4$  lub  $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,2000$ , a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Z tego zgłoszenia znany jest też sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej niż lub równej 66,67% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolffamianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej lub równej niż 33,33% molowego, a także molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 66,67% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego a mniejszej lub równej niż 33,33% molowego. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 995°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}WO_4$  gdzie  $0 < x \leq 0,2000$  lub  $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,2000$ , a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Korzystnie mieszaniny wolffamianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) oraz mieszaniny molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) praży się w siedmiu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Ze zgłoszenia patentowego P. 419761 znane są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami f-elektronowego metalu i jonami d-elektronowego metalu, które, charakteryzują się tym, że f-elektronowy metal stanowi europ(III), a d-elektronowy metal stanowi mangan lub kobalt, przy czym fazy mają ogólny wzór  $Ca_{0,9934-3x}M_{0,006\square_x}Eu_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,2222$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Znany jest też z tego zgłoszenia sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami f-elektronowego metalu i jonami d-elektronowego metalu, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) wapnia w ilości większej niż lub równej 59,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej niż lub równej 40,00% 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  $Ca_{0,9934-3x}M_{0,006\square_x}Eu_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,2222$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Korzystnie mieszaniny molibdenianu(VI) wapnia z wolframianem(VI) europu(III) i molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) praży się w siedmiu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Z opisu patentowego PL 221 622 znane są fazy typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków prazeodymu(III), według wynalazku, o ogólnym wzorze  $Pr_2Mo_{2-x}W_xO_9$  gdzie  $0 < x < 1,20$ , w którym układ dwuskładnikowy oznacza dimolibdenian(VI) prazeodymu(III) – diwolframian(VI) prazeodymu(III). Znany jest też sposób wytwarzania faz typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków prazeodymu, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że dimolibdenian(VI) prazeodymu(III) w ilości większej niż 40,00% molowego a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z diwolframianem(VI) prazeodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego a równej lub mniejszej niż 60,00% molowego. Mieszaninę praży się w temperaturze od 1073 do 1223 K, następnie chłodzi otrzymując produkty o ogólnym  $Pr_2Mo_{2-x}W_xO_9$  gdzie  $0 < x < 1,20$ . Korzystnie mieszaninę dimolibdenianu(VI) prazeodymu(III) z diwolframianem(VI) prazeodymu(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.

Fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu, według wynalazku, charakteryzują się tym, że metal ziem

rzadkich stanowi iterb(III), a d-elektronowy dwuwartościowy metal stanowi mangan lub kobalt, przy czym fazy mają ogólny wzór  $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,1154$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\Box$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu, według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) wapnia w ilości większej niż lub równej 84,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) iterbu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej niż lub równej 15,00% 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 1245°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,1154$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\Box$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaniny molibdenianu(VI) wapnia z wolframianem(VI) iterbu(III) i molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) praży się w dziewięciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych o wzorze ogólnym  $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , których przykładowe wzory zamieszczono w tabeli są trwałe w stałym stanie skupienia do temperatury co najmniej 1250°C. Nowe fazy krystalizują w układzie tetragonalnym i posiadają strukturę typu szelitu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

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

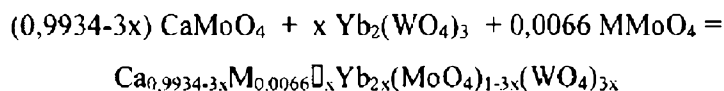
- w pierwszym etapie próbki praży się w temperaturze 900°C w ciągu 12 godzin,
- w drugim etapie próbki praży się w temperaturze 1000°C w ciągu 12 godzin,
- w trzecim etapie próbki praży się w temperaturze 1075°C w ciągu 12 godzin,
- w czwartym etapie próbki praży się w temperaturze 1100°C w ciągu 12 godzin,
- w piątym etapie próbki praży się w temperaturze 1150°C w ciągu 12 godzin,
- w szóstym etapie próbki praży się w temperaturze 1200°C w ciągu 12 godzin,
- w siódmym etapie próbki praży się w temperaturze 1225°C w ciągu 12 godzin,
- w ósmym etapie próbki praży się w temperaturze 1245°C w ciągu 12 godzin,
- w dziewiątym etapie próbki praży się w temperaturze 1245°C w ciągu 12 godzin.

T a b e l a

Lp.	x	y	% molowy			Wzór fazy typu $\text{Ca}_{0,9934,3x}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$
			$\text{CaMoO}_4$	$\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{MnMoO}_4$ lub $\text{CoMoO}_4$	
1	0,0050	0,0066	98,50	0,50	1,00	$\text{Ca}_{0,9784}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0100}(\text{MoO}_4)_{0,9850}(\text{WO}_4)_{0,0150}$
2	0,0098	0,0066	98,00	1,00	1,00	$\text{Ca}_{0,9640}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0196}(\text{MoO}_4)_{0,9706}(\text{WO}_4)_{0,0294}$
3	0,0192	0,0066	97,00	2,00	1,00	$\text{Ca}_{0,9358}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0384}(\text{MoO}_4)_{0,9424}(\text{WO}_4)_{0,0576}$
4	0,0283	0,0066	96,00	3,00	1,00	$\text{Ca}_{0,9065}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0566}(\text{MoO}_4)_{0,9151}(\text{WO}_4)_{0,0849}$
5	0,0370	0,0066	95,00	4,00	1,00	$\text{Ca}_{0,8824}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0740}(\text{MoO}_4)_{0,8890}(\text{WO}_4)_{0,1110}$
6	0,0455	0,0066	94,00	5,00	1,00	$\text{Ca}_{0,8569}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,0910}(\text{MoO}_4)_{0,8635}(\text{WO}_4)_{0,1365}$
7	0,0652	0,0066	91,50	7,50	1,00	$\text{Ca}_{0,7978}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,1304}(\text{MoO}_4)_{0,8044}(\text{WO}_4)_{0,1956}$
8	0,0839	0,0066	89,00	10,00	1,00	$\text{Ca}_{0,7417}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,1678}(\text{MoO}_4)_{0,7483}(\text{WO}_4)_{0,2517}$
9	0,1000	0,0066	86,50	12,50	1,00	$\text{Ca}_{0,6934}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,2000}(\text{MoO}_4)_{0,7000}(\text{WO}_4)_{0,3000}$
10	0,1154	0,0066	84,00	15,00	1,00	$\text{Ca}_{0,6472}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{0,2308}(\text{MoO}_4)_{0,6538}(\text{WO}_4)_{0,3462}$

Syntezę materiałów luminoforowych opartych na nowych fazach typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami iterbu(III) i jonami d-elektronowego dwuwartościowego metalu, opisanych ogólnym wzorem  $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\Box} \text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,1154$ , M oznacza Mn

lub Co, a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej z mieszanin związków  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$  i  $\text{MnMoO}_4$  lub  $\text{CoMoO}_4$  przedstawia poniższe równanie reakcji:



### Zastrzeżenia patentowe

1. Fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu, **znamiennie tym**, że metal ziem. rzadkich stanowi iterb(III) a d-elektronowy dwuwartościowy metal stanowi mangan lub kobalt, przy czym fazy mają ogólny wzór  $\text{Ca}_{0,9934-3x} \text{M}_{0,0066} \square_x \text{Yb}_{2x} (\text{MoO}_4)_{1-3x} (\text{WO}_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,1154$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
2. Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami, metalu ziem rzadkich i d-elektronowego dwuwartościowego metalu polegający na mieszanii, ujednorodnieniu, wygrzewaniu i chłodzeniu, **znamiennie tym**, że molibdenian(VI) wapnia w ilości większej niż lub równej 84,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) iterbu(III) w ilości większej niż 0% molowego a mniejszej niż lub równej 15,00% molowego oraz molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) w ilości równej 1,00% molowego, po czym mieszaninę praży, się w temperaturze od 900 do 1245°C. następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $\text{Ca}_{0,9934-3x} \text{M}_{0,0066} \square_x \text{Yb}_{2x} (\text{MoO}_4)_{1-3x} (\text{WO}_4)_{3x}$  gdzie  $0 < x \leq 0,1154$ , M oznacza Mn lub Co, a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że mieszaninę molibdenianu(VI) wapnia z wolframianem(VI) iterbu(III) oraz molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) praży się w dziewięciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.