

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235015**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424228**

(22) Data zgłoszenia: **10.01.2018**

(51) Int.Cl.

C01G 31/00 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

C09K 11/82 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

(54) **Ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków
metali przejściowych zawierający wanad, iterb, itr i tlen
oraz sposoby wytwarzania ograniczonego roztworu stałego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.07.2019 BUP 15/19

(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:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235015 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierający wanad, iterb, itr i tlen oraz sposoby wytwarzania ograniczonego roztworu stałego. Roztwór może znaleźć zastosowanie jako nieorganiczny luminofor w produkcji diod lub kondensatorów elektroluminescencyjnych, przetworników obrazu, wyświetlaczy plazmowych oraz lamp fluorescencyjnych.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P. 417368 znana jest faza 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 $0 < x \leq 4$, co oznacza, że faza tworzy się w dwuskładnikowym układzie $Yb_8V_2O_{17}$ – $Y_8V_2O_{17}$ stanowiącym jeden z przekrojów potrójnego układu tlenków wanadu(V), iterbu(III) i itru(III). Z tego samego zgłoszenia znany jest także sposób wytwarzania tego roztworu z mieszanin tlenków wanadu(V), itru(III) i iterbu(III) oraz z osobno otrzymanych związków $Yb_8V_2O_{17}$ i $Y_8V_2O_{17}$ zmieszanych w stosunkach molowych zależnych od wartości x występującego we wzorze $Yb_{8-x}Y_xV_2O_{17}$ poprzez ich etapowe ogrzewanie w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 1000–1600°C. Znany roztwór wykazuje strukturę $Yb_8V_2O_{17}$, co oznacza, że krystalizuje w układzie trójskośnym.

Znana jest z literatury Y. Dwivedi, S.C. Zilio, *Optics Express* 21 (2013) 4717–4727 także faza typu nieograniczonego roztworu stałego zawierająca wanad, iterb, itr, europ oraz tlen o wzorze ogólnym zapisywanym jako $Y_8V_2O_{17}:Eu:Yb$. Z podanej literatury znany jest sposób wytwarzania tej fazy. Fazę otrzymuje się metodą współstrącania poprzez zmieszanie roztworu Na_3VO_4 otrzymanego w wyniku rozpuszczenia stałego V_2O_5 w roztworze NaOH z krystalicznymi sześciowodnymi azotanami(V) itru, iterbu oraz europu, które otrzymano poprzez rozpuszczenie tlenków tych metali w kwasie azotowym(V), a następnie powolne odparowanie powstałych roztworów. W metodzie tej używa się również wodorotlenek amonu, glicerol oraz glikol etylenowy. Wytrącony biały osad sący się, przemywa i suszy, a następnie ogrzewa w atmosferze powietrza w temperaturze 1200°C w ciągu 5 godzin otrzymując produkt o wzorze ogólnym $Y_8V_2O_{17}:Eu:Yb$.

Ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, według wynalazku, zawierający wanad, iterb, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie $0 < y \leq 2$, w którym układ potrójny oznacza: tlenek wanadu(V)–tlenek iterbu(III)–tlenek itru(III), co oznacza, że tworzy się w dwuskładnikowym układzie związków $Y_8V_2O_{17}$ – $Yb_8V_2O_{17}$ w zakresie stężeń jego składników od 0,00 do 25,00% molowych $Yb_8V_2O_{17}$. Układ $Y_8V_2O_{17}$ – $Yb_8V_2O_{17}$ jest jednym z rzeczywistych układów stanowiących jeden z przekrojów trójskładnikowego układu tlenków metali przejściowych V_2O_5 – Yb_2O_3 – Y_2O_3 .

Sposób wytwarzania ograniczonego roztworu stałego w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, zawierającego wanad, iterb, itr i tlen, według wynalazku, polegający na mieszanii związków itru i iterbu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu otrzymanych mieszanin, charakteryzuje się tym, że miesza się związki $Yb_8V_2O_{17}$ i $Y_8V_2O_{17}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości tych związków w procentach molowych jest zawsze równa 100,00 i zależna od wartości y występującego we wzorze ogólnym nowej fazy, przy czym zawartość $Yb_8V_2O_{17}$ jest zawsze mniejsza lub równa 25,00% molowych, co oznacza, że wartość y jest zawsze większa od 0,00 i mniejsza bądź równa 2,00. 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 $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie y mieści się w przedziale $0 < y \leq 2$.

Inny sposób wytwarzania ograniczonego roztworu stałego w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierającego wanad, iterb, itr i tlen, według wynalazku, polegający na mieszanii, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu tlenków metali przejściowych, charakteryzuje się tym, że miesza się tlenek wanadu(V) w ilości 20,00% molowych, tlenek iterbu(III) w ilości większej od 0,00% molowych, a mniejszej lub równej 20,00% molowych oraz tlenek itru(III) w ilości większej lub równej 60,00% molowych, a mniejszej od 80,00% molowych, przy czym suma zawartości Y_2O_5 i Yb_2O_3 wynosi zawsze 80,00% molowych. Otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 550 do 1600°C, korzystnie, w co najmniej pięciu etapach, po 24 godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie y mieści się w przedziale $0 < y \leq 2$.

Ograniczony roztwór stały zawierający wanad, iterb, itr i tlen o wzorze ogólnym $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie y mieści się w przedziale $0 < y \leq 2$, jest trwały w stałym stanie w powietrzu w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do co najmniej 1650°C, po czym ulega stopieniu, przy czym temperatura

topnienia $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$ stopniowo maleje wraz ze wzrostem wartości y . Nowy roztwór stały wykazuje strukturę $Y_8V_2O_{17}$, co oznacza, że krystalizuje w układzie jednoskośnym.

W nowym roztworze stałym jony Yb^{3+} są wbudowane w sieć krystaliczną związku $Y_8V_2O_{17}$ stanowiącego jego matrycę, w miejsce jonów Y^{3+} o zbliżonej wartości promienia jonowego w koordynacji VI.

Charakterystykę rentgenowską (w zakresie kątowym 2θ 10–45°) przykładowej fazy $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$ dla $y = 0,8$, co odpowiada wzorowi $Y_{7,2}Yb_{0,8}V_2O_{17}$, przedstawiono w tabeli 1, a dla $y = 2$ ($Y_6Yb_2V_2O_{17}$) w tabeli 2.

Tabela 1

Lp.	d [nm]	I/I ₀ [%]	Lp.	d [nm]	I/I ₀ [%]
1	0,822	5	14	0,274	2
2	0,795	3	15	0,271	2
3	0,686	2	16	0,267	5
4	0,389	1	17	0,264	60
5	0,363	1	18	0,258	1
6	0,356	6	19	0,251	1
7	0,317	5	20	0,245	3
8	0,312	37	21	0,228	1
9	0,308	36	22	0,221	2
10	0,304	100	23	0,216	1
11	0,298	36	24	0,213	4
12	0,291	7	25	0,208	3
13	0,283	2	26	0,203	1

Tabela 2

Lp.	d [nm]	I/I ₀ [%]	Lp.	d [nm]	I/I ₀ [%]
1	0,819	5	14	0,273	2
2	0,792	4	15	0,270	2
3	0,684	3	16	0,267	6
4	0,388	1	17	0,264	70
5	0,363	1	18	0,257	2
6	0,356	12	19	0,251	1
7	0,317	5	20	0,245	3
8	0,312	45	21	0,228	1
9	0,307	48	22	0,221	3
10	0,303	100	23	0,216	1
11	0,297	45	24	0,213	2
12	0,290	7	25	0,207	4
13	0,283	3	26	0,202	1

Przedmiot wynalazku bliżej objaśniają poniższe przykłady.

Przykład 1

Mieszaniny osobno otrzymanych związków $Yb_8V_2O_{17}$ i $Y_8V_2O_{17}$, których przykładowe składy, w procentach molowych, podano w tabeli 3, 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.

Nowy ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierający wanad, iterb, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie $0 < y \leq 2$, otrzymuje się według przykładu 1 z mieszanin związków: $Y_8V_2O_{17}$ i $Yb_8V_2O_{17}$ zgodnie z równaniem reakcji:

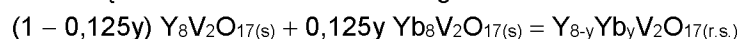


Tabela 3

L.p.	% molowy		y	Wzór fazy typu $Y_{8-y}Y_bV_2O_{17}$
	$Y_8V_2O_{17}$	$Yb_8V_2O_{17}$		
1	90,00	10,00	0,8	$Y_{7,2}Yb_{0,8}V_2O_{17}$
2	85,00	15,00	1,2	$Y_{6,8}Yb_{1,2}V_2O_{17}$
3	80,00	20,00	1,6	$Y_{6,4}Yb_{1,6}V_2O_{17}$
3	75,00	25,00	2,0	$Y_6Yb_2V_2O_{17}$

Przykład 2

Mieszanki tlenków V_2O_5 , Y_2O_3 i Yb_2O_3 , których przykładowe składy, w % molowych podano w tabeli 4, ujednorodnia się przez ucieranie. Otrzymane próbki ogrzewa się w atmosferze powietrza, w co najmniej pięciu etapach: w pierwszym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $550^\circ C$ w ciągu 24 godzin, w drugim etapie próbki wygrzewa się 24 godziny w temperaturze $600^\circ C$, w trzecim etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $625^\circ C$ w ciągu 24 godzin, w czwartym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $1000^\circ C$ w ciągu 24 godzin, w piątym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $1600^\circ C$ w ciągu 24 godzin. Po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej i rozciera.

Nowy ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierający wanad, iterb, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Y_bV_2O_{17}$, gdzie $0 < y \leq 2$, otrzymuje się według przykładu 2 z mieszanin tlenków metali przejściowych: V_2O_5 , Y_2O_3 i Yb_2O_3 zgodnie z równaniem reakcji:

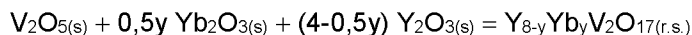


Tabela 4

L.p.	% molowy			y	Wzór fazy typu $Y_{8-y}Y_bV_2O_{17}$
	V_2O_5	Yb_2O_3	Y_2O_3		
1	20,00	8,00	72,00	0,8	$Y_{7,2}Yb_{0,8}V_2O_{17}$
2	20,00	12,00	68,00	1,2	$Y_{6,8}Yb_{1,2}V_2O_{17}$
3	20,00	16,00	64,00	1,6	$Y_{6,4}Yb_{1,6}V_2O_{17}$
4	20,00	20,00	60,00	2,0	$Y_6Yb_2V_2O_{17}$

Zastrzeżenia patentowe

- Ograniczony roztwór stały w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, zawierający wanad, iterb, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Y_bV_2O_{17}$, gdzie $0 < y \leq 2$.
- Sposób wytwarzania ograniczonego roztworu stałego zawierającego wanad, iterb, itr i tlen polegający na mieszaniu związków itru i iterbu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu otrzymanych mieszanin, **znamienny tym**, że miesza się związki $Yb_8V_2O_{17}$ i $Y_8V_2O_{17}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości tych związków w procentach molowych jest zawsze równa 100,00, przy czym zawartość $Yb_8V_2O_{17}$ jest zawsze mniejsza lub równa 25,00% molowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 1000 do $1600^\circ C$, schładza się i rozciera otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Y_bV_2O_{17}$, gdzie y mieści się w przedziale $0 < y \leq 2$.
- Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę $Yb_8V_2O_{17}$ i $Y_8V_2O_{17}$ wygrzewa się w co najmniej trzech etapach, po 24 godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.

4. Sposób wytwarzania ograniczonego roztworu stałego zawierającego wanad, iterb, itr i tlen, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu tlenków metali, **znamienny tym**, że miesza się tlenek wanadu(V) w ilości 20,00% molowych, tlenek iterbu(III) w ilości większej od 0,00% molowych, a mniejszej lub równej 20,00% molowych oraz tlenek itru(III) w ilości większej lub równej 60,00% molowych, a mniejszej od 80,00% molowych, przy czym suma zawartości Y_2O_3 i Yb_2O_3 wynosi zawsze 80,00% molowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę tlenków ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 550 do 1600°C, schładza się i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Y_{8-y}Yb_yV_2O_{17}$, gdzie y mieści się w przedziale $0 < y \leq 2$.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę tlenków wygrzewa się w co najmniej pięciu etapach, po 24 godziny każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.