

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238975**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426505**

(22) Data zgłoszenia: **01.08.2018**

(51) Int.Cl.
C01G 31/02 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)
C01F 11/02 (2006.01)

(54) **Faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali oraz sposoby wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.02.2020 BUP 04/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
ELŻBIETA FILIPEK, Szczecin, PL
AGNIESZKA PROKOP, Szczecin, PL
MONIKA GDANIEC, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 238975 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali oraz sposoby wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali. Nowa faza może znaleźć zastosowanie, jako komponent materiałów dielektrycznych, luminescencyjnych czy katalizatorów, między innymi, do produkcji biopaliw.

Z opisu patentowego PL 222181 znana jest inna faza typu roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w czteroskładnikowym układzie tlenków metali, w którym układ czteroskładnikowy oznacza tlenek wanadu(V)–tlenek żelaza(III)–tlenek ołowiu(II)–tlenek strontu o ogólnym wzorze $Pb_{2-x}Sr_xFeV_3O_{11}$, gdzie $0 < x \leq 1,3$. Z tego opisu wynalazku znane są także dwa sposoby wytwarzania tej fazy wykorzystujące procesy mieszania, ujednorodniania, wygrzewania i chłodzenia substratów. Fazę tę można otrzymać ze związków $FeVO_4$, $Pb_2V_2O_7$ i $Sr_2V_2O_7$ jak i V_2O_5 , Fe_2O_3 , PbO i $SrCO_3$. Z polskiego zgłoszenia patentowego P.424228 znana jest także faza typu roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, zawierająca 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). Faza ta, 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 przekrój trójskładnikowego układu tlenków metali przejściowych V_2O_5 – Yb_2O_3 – Y_2O_3 . Z tego samego zgłoszenia znany jest także sposób wytwarzania tego roztworu stałego 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. Z innego opisu patentowego PL 219934 znana jest faza typu ciągłego roztworu stałego w czteroskładnikowym układzie tlenków wanadu, żelaza, magnezu i cynku, w którym układ czteroskładnikowy oznacza tlenek wanadu(V)–tlenek żelaza(III)–tlenek magnezu–tlenek cynku o ogólnym wzorze $Zn_{2-x}Mg_xFeV_3O_{11}$, gdzie $0 < x < 2$. Fazę tę można otrzymać z osobno otrzymanych związków $Zn_2FeV_3O_{11}$ i $Mg_2FeV_3O_{11}$ poprzez wygrzewanie ich mieszanin w temperaturach od 760 do 830°C w ciągu najlepiej 60 godzin.

Faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że układ poczwórny oznacza tlenek wanadu(V)–tlenek indu(III)–tlenek baru–tlenek strontu, i ma wzór ogólny $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ oraz zakres homogeniczności dla $0 < x < 0,9$, co oznacza, że tworzy się w dwuskładnikowym układzie związków $Ba_2InV_3O_{11}$ – $Sr_2InV_3O_{11}$ w zakresie stężeń jego składników nie przekraczającym 45,00% molowych $Sr_2InV_3O_{11}$. Układ $Ba_2InV_3O_{11}$ – $Sr_2InV_3O_{11}$ jest jednym z dwuskładnikowych układów stanowiących przekrój poczwórnego układu tlenków V_2O_5 – In_2O_3 – BaO – SrO .

Sposób wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali, według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu związków metali, charakteryzuje się tym, że miesza się tlenek wanadu(V), tlenek indu(III), węglan baru i węglan strontu w stosunku molowym takim, że w przeliczeniu na składniki układu poczwórnego tlenków zawartość tlenku wanadu(V) wynosi 37,50% molowych i jest stała dla całej serii próbek tworzącej się nowej fazy typu substytucyjnego roztworu stałego oraz w przeliczeniu na składniki układu poczwórnego tlenków zawartość tlenku indu(III) wynosi 12,50% molowych i jest stała dla całej serii próbek tworzącej się nowej fazy typu substytucyjnego roztworu stałego. Suma zawartości tlenku baru i tlenku strontu, zależnych od wartości x występującego we wzorze ogólnym nowej fazy $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$, wynosi zawsze 50,00% molowych. Otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturach od 550°C do 800°C. Następnie próbki ochładza się otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$. Korzystanie próbki wygrzewa się w co najmniej pięciu etapach po 24 godziny każdy, a przy trzech ostatnich etapach próbki pastylkuje się. Po każdym etapie wygrzewania próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.

Inny sposób wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali, według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu związków metali, charakteryzuje się tym, że miesza się związki $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_2InV_3O_{11}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_2InV_3O_{11}$ w procentach molowych jest zawsze równa 100 i zależna od wartości x występującego we

wzorze ogólnym nowej fazy $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$. Otrzymaną mieszaninę reagentów ujednarodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturze $800^{\circ}C$, ochładza się otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$. Korzystnie wygrzewania prowadzi się w co najmniej dwóch etapach po 24 godziny każdy i po każdym etapie próbki pastylkuje się. Po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.

Nowa faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$, gdzie $0 < x < 0,9$ jest trwała w stałym stanie skupienia w powietrzu w zakresie temperatur od $940^{\circ}C$ do $1025 \pm 10^{\circ}C$, po czym ulega stopieniu, przy czym temperatura topnienia $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ stopniowo maleje wraz ze wzrostem wartości x . Nowa faza ma barwę jasnożółtą, przy czym barwa ciemnieje wraz ze wzrostem wartości x . Nowa faza wykazuje strukturę $Ba_2InV_3O_{11}$, co oznacza, że krystalizuje w układzie trójskośnym. Charakterystykę rentgenowską (w zakresie kątowym 2θ $10-40^{\circ}$) fazy typu $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$, gdzie $x = 0,8$, co odpowiada wzorowi $Ba_{1,2}Sr_{0,8}InV_3O_{11}$ przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

L.p.	d [nm]	I/I ₀ [%]	L.p.	d [nm]	I/I ₀ [%]
1	1,163	22	14	0,345	73
2	0,637	3	15	0,324	51
3	0,582	5	16	0,312	100
4	0,545	2	17	0,290	18
5	0,478	10	18	0,286	51
6	0,463	10	19	0,280	43
7	0,455	9	20	0,272	39
8	0,444	6	21	0,267	5
9	0,427	8	22	0,261	5
10	0,391	37	23	0,255	6
11	0,388	42	24	0,240	5
12	0,362	8	25	0,234	9
13	0,358	24	26	0,232	14

Przedmiot wynalazku bliżej jest objaśniony w poniższych przykładach.

Przykład 1

Mieszaniny V_2O_5 , In_2O_3 , $BaCO_3$ i $SrCO_3$, których przykładowe składy, w procentach molowych w przeliczeniu na składniki poczwórnego układu tlenków V_2O_5 , In_2O_3 , BaO i SrO podano w tabeli 2, ujednarodnia 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 w temperaturze $600^{\circ}C$ w ciągu 24 godzin, w trzecim etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $700^{\circ}C$ w ciągu 24 godzin, w czwartym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $800^{\circ}C$ w ciągu 24 godzin, w piątym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze $800^{\circ}C$ w ciągu 24 godzin. Próbki przy trzech ostatnich etapach pastylkuje się. Po każdym etapie wygrzewania próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej i rozciera.

Nowa faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali: tlenek wanadu(V)–tlenek indu(III)–tlenek baru–tlenek strontu, opisana ogólnym wzorem $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$ otrzymuje się z mieszanin związków V_2O_5 , In_2O_3 , $BaCO_3$ i $SrCO_3$, zgodnie z równaniem reakcji:

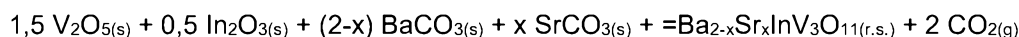


Tabela 2

L.p.	Skład mieszanin wyjściowych, % molowy				x	Wzór ogólny fazy $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$
	V_2O_5	In_2O_3	BaO	SrO		
1	37,50	12,50	45,00	5,00	0,2	$Ba_{1,8}Sr_{0,2}InV_3O_{11}$
2	37,50	12,50	40,00	10,00	0,4	$Ba_{1,6}Sr_{0,4}InV_3O_{11}$
3	37,50	12,50	35,00	15,00	0,6	$Ba_{1,4}Sr_{0,6}InV_3O_{11}$
4	37,50	12,50	30,00	20,00	0,8	$Ba_{1,2}Sr_{0,8}InV_3O_{11}$

Przykład 2

Mieszaniny osobno otrzymanych związków $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_2InV_3O_{11}$, których przykładowe składniki, w procentach molowych, podano w tabeli 3, ujednarodnia się przez ucieranie. Otrzymane próbki ogrzewa się w atmosferze powietrza w co najmniej dwóch etapach: w pierwszym etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 800°C w ciągu 24 godzin, w drugim etapie próbki wygrzewa się w temperaturze 800°C w ciągu 24 godzin i pastylkuje. Po każdym etapie wygrzewania próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej i rozciera.

Nowa faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali: tlenek wanadu(V)–tlenek indu(III)–tlenek baru–tlenek strontu, opisana ogólnym wzorem $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$ otrzymuje się z mieszanin związków $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_2InV_3O_{11}$, zgodnie z równaniem reakcji:

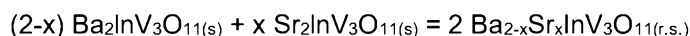


Tabela 3

L.p.	Skład mieszanin wyjściowych, % molowy		x	Wzór ogólny fazy $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$
	$Ba_2InV_3O_{11}$	$Sr_2InV_3O_{11}$		
1	90,00	10,00	0,2	$Ba_{1,8}Sr_{0,2}InV_3O_{11}$
2	80,00	20,00	0,4	$Ba_{1,6}Sr_{0,4}InV_3O_{11}$
3	70,00	30,00	0,6	$Ba_{1,4}Sr_{0,6}InV_3O_{11}$
4	60,00	40,00	0,8	$Ba_{1,2}Sr_{0,8}InV_3O_{11}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Faza typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$, w którym układ poczwórny oznacza tlenek wanadu(V)–tlenek indu(III)–tlenek baru–tlenek strontu.
2. Sposób wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali, polegający na tym, że związki metali miesza się, ujednarodnia, wygrzewa i chłodzi, **znamienny tym**, że miesza się tlenek wanadu(V), tlenek indu(III), węgiel baru i węgiel strontu w stosunku molowym takim, że w przeliczeniu na składniki układu poczwórnego tlenków zawartość tlenku wanadu(V) wynosi 37,50% molowych i jest stała dla całej serii próbek tworzącej się nowej fazy typu substytucyjnego roztworu stałego oraz w przeliczeniu na składniki układu poczwórnego tlenków zawartość tlenku indu(III) wynosi 12,50% molowych i jest stała dla całej serii próbek tworzącej się nowej fazy typu substytucyjnego roztworu stałego, natomiast suma zawartości tlenku baru i tlenku strontu, zależnych od wartości x występującego we wzorze ogólnym nowej fazy

- $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$, wynosi zawsze 50,00% molowych, następnie otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie i wygrzewa w temperaturach od 550°C do 800°C, po czym chłodzi, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę tlenku wanadu(V), tlenku indu(III), węglanu baru i węglanu strontu wygrzewa się w co najmniej pięciu etapach po 24 godziny każdy, a przy trzech ostatnich etapach wygrzewania pastylkuje się, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.
 4. Sposób wytwarzania fazy typu substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności składników w poczwórnym układzie tlenków metali, polegający na tym, że związki metali miesza się, ujednorodnia, wygrzewa i chłodzi, **znamienny tym**, że miesza się związki $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_xInV_3O_{11}$ w stosunku molowym takim, że suma zawartości $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_xInV_3O_{11}$ w procentach molowych jest zawsze równa 100 i zależna od wartości x występującego we wzorze ogólnym nowej fazy $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$, następnie otrzymaną mieszaninę ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w temperaturze 800°C, po czym chłodzi, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Ba_{2-x}Sr_xInV_3O_{11}$ i zakresie homogeniczności dla $0 < x < 0,9$.
 5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę związków $Ba_2InV_3O_{11}$ i $Sr_xInV_3O_{11}$ wygrzewa się w co najmniej dwóch etapach po 24 godziny każdy i pastylkuje się, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera.