

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244549 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440857**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.09 BUP 41/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.05 WUP 06/2024**

(51) MKP:

C01G 31/02 (2006.01)

C01G 99/00 (2010.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C09K 11/69 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C09K 11/82 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Substytucyjny, ograniczony roztwór stały w dwuskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, zawierający wanad, itr i tlen i sposób jego wytwarzania

PL 244549 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest substytucyjny, ograniczony roztwór stały w dwuskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierający itr, wanad i tlen oraz sposób jego wytwarzania w podwójnym układzie tlenek wanadu(V)-tlenek itru(III). Związki zawierające itr, wanad i tlen znajdują zastosowanie jako nieorganiczny luminofor w produkcji wyświetlaczy plazmowych (LED), diod elektroluminescencyjnych oraz lamp fluorescencyjnych.

Znane są z literatury związki zawierające itr, wanad i tlen, a tworzące się w wyniku reakcji pomiędzy tlenkami V_2O_5 i Y_2O_3 . Do takich związków należą wanadany(V) itru o wzorach: YVO_4 (R.C. Ropp, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 271–276), $Y_8V_2O_{17}$ (E.M. Levin, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1978) 381–382) $Y_{10}V_2O_{20}$ (O. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.* 136 (2006) 1557–1560) oraz roztwory stałe, których matrycami są wymienione związki (M. Piz, E. Filipek, *Ceram. Int.* 47 (2021) 12327–12333). Związki YVO_4 , $Y_8V_2O_{17}$ i $Y_{10}V_2O_{20}$ są głównie otrzymywane metodą wysokotemperaturowych reakcji zachodzących pomiędzy tlenkiem wanadu(V) i tlenkiem itru w zakresie temperatur od 600 do 1450°C. Znana jest z literatury M. Piz, P. Dulian, E. Filipek, K. Wieczorek-Ciurowa i P. Kochmański *Journal of Materials Science* 53 (2018) 13491–13500 faza typu ograniczonego roztworu stałego zawierająca wanad, iterb oraz tlen o wzorze ogólnym zapisywanym jako $Yb_{2-502x}V_{3x}O_3$, gdzie $0,00 < x < 0,1667$ lub $Yb_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0,00 < x < 0,60$. Z podanej literatury znany jest sposób wytwarzania tej fazy. Fazę otrzymuje się metodą wysokoenergetycznego mielenia poprzez ujednorodnienie a następnie zmielenie mieszaniny tlenków V_2O_5 z Yb_2O_3 w wysokoenergetycznym młynie kulowym, planetarnym w ciągu 6 godzin przy obrotach 550 obr/min w atmosferze powietrza przy stosunku mas mielników do masy próbki *BPR* (*ang. ball to powder ratio*) wynoszącym 20:1. Materiałem mielników był tlenek cyrkonu(IV).

Problem techniczny był związany z opracowaniem warunków i takiej metody syntezy, która pozwoliłaby na otrzymanie nieznanej wcześniej fazy typu roztworu stałego, zawierającego itr, wanad i tlen i o strukturze Y_2O_3 , a tworzącej się w podwójnym układzie tlenek wanadu(V)-tlenek itru. Stosowane powszechnie metody syntez, takie jak: metoda wysokotemperaturowego ogrzewania mieszanin V_2O_5 z Y_2O_3 , metoda współstrącania z roztworów zawierających NH_4VO_3 i $Y(NO_3)_3 + 6H_2O$, czy sol-żel, zawsze prowadziły do otrzymywania znanych związków, a mianowicie YVO_4 , $Y_8V_2O_{17}$ lub $Y_{10}V_2O_{20}$. Faza typu roztworu stałego o strukturze Y_2O_3 i wyznaczonym zakresie homogeniczności stwarza możliwości projektowania jej właściwości fizykochemicznych, co ma istotne znaczenie dla znalezienia obszarów jej zastosowań.

Roztwór stały według wynalazku nie był dotychczas opisany w literaturze przedmiotu.

Substytucyjny, ograniczony roztwór stały w dwuskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, według wynalazku, zawierający wanad, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0,00 < x \leq 0,40$, co oznacza, że tworzy się w zakresie stężeń jego składników od 0,00 do 20,00% molowych V_2O_5 .

Sposób wytwarzania substytucyjnego, ograniczonego roztworu stałego zawierającego wanad, itr i tlen, według wynalazku, polegający na mieszaniu, mieleniu tlenków itru i wanadu, charakteryzuje się tym, że miesza się tlenek wanadu(V) w ilości nie większej niż 20,00% molowych oraz tlenek itru(III) w ilości co najmniej 80,00% molowych, przy czym suma zawartości V_2O_5 i Y_2O_3 wynosi zawsze 100,00% molowych. Po czym tak otrzymaną mieszaninę tlenków poddaje mieleniu w wysokoenergetycznym młynie planetarnym, kulowym przy obrotach 550 obrotów/minutę, w atmosferze powietrza przy stosunku mas mielników (materiał mielników- tlenek cyrkonu(IV)) do masy mieszaniny tlenków próbki (BPR) wynoszącym 20:1, korzystnie, w co najmniej dwóch etapach po trzy godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się do temperatury pokojowej i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0,00 < x \leq 0,40$.

Ograniczony roztwór stały zawierający wanad, itr i tlen o wzorze ogólnym $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$ gdzie x mieści się w przedziale $0,00 < x \leq 0,40$, jest trwały w stałym stanie w powietrzu w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do ~800°C dla $x=0,40$, po czym ulega rozkładowi, przy czym temperatura rozkładu $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$ stopniowo wzrasta wraz z obniżaniem wartości x do $x=0,00$. Nowy roztwór stały wykazuje strukturę Y_2O_3 , co oznacza, że krystalizuje w układzie regularnym. W substytucyjnym, ograniczonym roztworze stałym jony V^{5+} są wbudowane w sieć krystaliczną tlenku Y_2O_3 stanowiącego jego matrycę, w miejsce jonów Y^{3+} o zbliżonej wartości promienia jonowego w koordynacji VI.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższym przykładzie wykonania. Dyfraktogramy proszkowe zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy dyfraktometru Empyrean II (PANalytical, Holandia) z lampą miedziową ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418\text{\AA}$) i monochromatorem grafitowym oraz z krokiem przesuwu goniometru 0,013° i czasem zliczania 70 s w punkcie. Charakterystykę rentgenowską (w zakresie

kątowym 2θ 10–60°) przykładowej fazy $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$ dla $x = 0,10$, co odpowiada wzorowi $Y_{1,90}V_{0,10}O_{3,10}$, przedstawiono w tabeli 1, a dla $x = 0,40$ ($Y_{1,60}V_{0,40}O_{3,40}$) w tabeli 2.

Tabela 1

Lp.	d_{exp} [nm]	I/I_0 [%]
1	0,305	100
2	0,265	18,73
3	0,187	31,48
4	0,159	15,81

Tabela 2

Lp.	d_{exp} [nm]	I/I_0 [%]
1	0,307	100
2	0,266	22,62
3	0,188	25,56
4	0,160	14,30

gdzie: d_{exp} – odległości międzypłaszczyznowe, I/I_0 – intensywności względne zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych

Przykład

Mieszanki tlenków V_2O_5 i Y_2O_3 , których przykładowe składy, w % molowych, podano w tabeli 3, ujednorodnia się przez ucieranie. Otrzymane próbki mieli się w wysokoenergetycznym młynie planetarnym, kulowym przy obrotach 550 obr/min w atmosferze powietrza przy stosunku mas mielników (materiał mielników- tlenek cyrkonu(IV)) do masy próbki (BPR) wynoszącym 20:1 w co najmniej dwóch etapach po trzy godziny każdy. Po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej i rozciiera.

Substytucyjny ograniczony roztwór stały w dwuskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych zawierający wanad, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0 < x \leq 0,4$, otrzymuje się według przykładu z mieszanin tlenków metali przejściowych: V_2O_5 i Y_2O_3 zgodnie z równaniem reakcji:

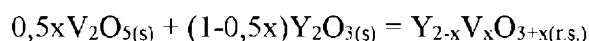


Tabela 3

L.p.	Mieszanki tlenków		x	Wzór fazy typu $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$
	% mol			
	V_2O_5	Y_2O_3		
1	5,00	95,00	0,10	$Y_{1,90}V_{0,10}O_{3,10}$
2	10,00	90,00	0,20	$Y_{1,80}V_{0,20}O_{3,20}$
3	16,67	83,33	0,33	$Y_{1,67}V_{0,33}O_{3,33}$
4	20,00	80,00	0,40	$Y_{1,60}V_{0,40}O_{3,40}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Substytucyjny, ograniczony roztwór stały w dwuskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych, zawierający wanad, itr i tlen o ogólnym wzorze $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0,00 < x \leq 0,40$.
2. Sposób wytwarzania substytucyjnego, ograniczonego roztworu stałego zawierającego wanad, itr i tlen, polegający na mieszaniu, mieleniu tlenków itru i wanadu, **znamienny tym**, że miesza się tlenek wanadu(V) w ilości nie większej niż 20,00% molowych oraz tlenek itru(III) w ilości co najmniej 80,00% molowych, przy czym suma zawartości V_2O_5 i Y_2O_3 wynosi zawsze 100,00% molowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę tlenków poddaje mieleniu w wysokoenergetycznym młynie planetarnym, kulowym przy obrotach 550 obrotów/minutę, w atmosferze powietrza przy stosunku mas mielników do masy mieszaniny tlenków wynoszącym 20:1, korzystnie, w co najmniej dwóch etapach po trzy godziny każdy, przy czym po każdym etapie próbki ochładza się do temperatury pokojowej i rozciera, otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Y_{2-x}V_xO_{3+x}$, gdzie $0,00 < x \leq 0,40$.