

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227796**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404483**

(22) Data zgłoszenia: **27.06.2013**

(51) Int.Cl.  
**C09K 11/81 (2006.01)**  
**C09K 11/55 (2006.01)**  
**C09K 11/71 (2006.01)**  
**H01L 33/00 (2010.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania pirofosforanów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**05.01.2015 BUP 01/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ  
STRUKTURALNYCH IM. WŁODZIMIERZA  
TRZEBIATOWSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII  
NAUK, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ROBERT PAŹIK, Opole, PL**  
**JACEK CHYBZIŃSKI, Legnica, PL**  
**ADAM WATRAS, Wrocław, PL**  
**PRZEMYSŁAW JACEK DEREŃ, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Ryszard Surma**

**PL 227796 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pirofosforanów, zwłaszcza ziem alkalicznych o ogólnym wzorze  $MYP_2O_7$ , gdzie  $M - K^+, Rb^+, Cs^+$ . Wytwarzanie pirofosforanów odbywa się jednoetapową metodą termicznego rozkładu prekursorów. Otrzymane tą metodą pirofosforany znajdują zastosowanie jako luminofory w oświetleniach po dodatkowej aktywacji jonami lantanowców.

Z publikacji: J.L Synthesis, structure and X-ray excited luminescence of  $Ce^{3+}$ -doped AREP207-type alkali rare earth diphosphates ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ;  $RE = Y, Lu$ ), J. Solid State Chem., (Yuan, H. Zhang, H.H. Chen, X.X. Yang, IT. Zhao, M.u Gu) znana jest rodzina pirofosforanów typu  $MYP_2O_7$  ( $M - K^+, Rb^+, Cs^+$ ) wytwarzana w reakcji w ciele stałym, która wymagała wieloetapowej wysokotemperaturowej obróbki termicznej, co w konsekwencji znacząco podnosi koszty produkcji. Proponowane rozwiązanie pozwala na uzyskanie materiałów jednofazowych o wysokiej czystości stosując jednoetapowy proces dekompozycji termicznej prekursorów, umożliwiające znaczące skrócenie czasu otrzymywania końcowego produktu i zmniejszenie stopnia skomplikowania procedury preparatyki pirofosforanów  $MYP_2O_7$  ( $M - K^+, Rb^+, Cs^+$ ).

Rodzina pirofosforanów typu  $MYP_2O_7$  ( $M - K^+, Rb^+, Cs^+$ ) jest bardzo ciekawa ze względu na stabilność chemiczną, termiczną oraz możliwość domieszkania matrycy krystalicznej jonami lantanowców ( $Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}$  i inne) w miejsce  $Y^{3+}$  i potencjalnym ich wykorzystaniu jako wydajne luminofory w źródłach oświetlenia. Dodatkowo materiały te wykazują wysoką transparentność w zakresie próżniowego ultrafioletu (VUV) pozwalającą wykorzystać te materiały po aktywacji jonami optycznie czynnymi w bezrtęciowych lampach wyładowczych, wykorzystujących zamiast oparów toksycznej rtęci gazy szlachetne. Toteż potencjalnie pirofosforany  $MYP_2O_7$  mogą być postrzegane jako matryce krystaliczne do zastosowań w „zielonym” przemyśle przyczyniając się do zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego poprzez zamianę obecnie stosowanych rozwiązań.

Sposób wytwarzania pirofosforanów ziem alkalicznych o ogólnym wzorze  $MYP_2O_7$  gdzie  $M - K^+, Rb^+, Cs^+$ , według wynalazku, charakteryzuje się tym, że ze stechiometryczne ilości soli metali  $K^+, Rb^+, Cs^+$  miesza się z wodą destylowaną, następnie do ich zawiesinę roztwarza się w nadmiarze kwasu azotowego, po czym otrzymane azotany co najmniej trzykrotnie rekrystalizuje się, a następnie rozpuszcza się w wodzie destylowanej i dodaje się nadmiar mocznika, następnie roztwór miesza się w temperaturze pokojowej i dodaje się porcjami  $(NH_4)_2HPO_4$ , po czym roztwór odparowuje się do sucha w temperaturze  $100^\circ C$  i poddaje się jednoetapowej obróbce termicznej. Sposób wytwarzania metodą termicznego rozkładu prekursorów, w której to występuje tylko jeden etap wygrzewania w temperaturze od  $500^\circ C$  do  $700^\circ C$ . Obróbkę termiczną prowadzi się co najmniej przez 6 godzin. Roztwór miesza się mieszadłem magnetycznym. Roztwór suszy się minimum przez 4 h.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość uzyskania materiałów jednofazowych o wysokiej czystości w jednoetapowym procesie dekompozycji termicznej prekursorów, co umożliwi znaczące skrócenie czasu otrzymywania końcowego produktu.

Przedmiot wynalazku został bliżej uwidoczniony w przykładach wykonania.

### P r z y k ł a d 1

Z stechiometrycznych ilości węglanu potasu  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$  i tlenku itru  $Y_2O_3$  przygotowuje się ich zawiesinę w wodzie destylowanej. Następnie tak przygotowaną zawiesinę roztwarza się w nadmiarze  $HNO_3$ . Roztworzone do postaci azotanów potasu oraz itru sole rekrystalizuje się trzykrotnie aż do momentu odpędzenia nadmiaru  $HNO_3$ . Następnie rozpuszcza się je ponownie w wodzie destylowanej i dodaje 120% nadmiaru mocznika wyznaczonego w stosunku do całkowitej zawartości jonów azotanowych. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej i po 15 minutach dodaje się porcjami  $(NH_4)_2HPO_4$ , a następnie odparowuje się do sucha w temperaturze  $100^\circ C$ . Następnie roztwór poddaje się jednoetapowej obróbce termicznej w temperaturze  $600^\circ C$  i w czasie 8 h.

### P r z y k ł a d 2

Z stechiometrycznych ilości węglanu potasu  $Rb_2CO_3$  i tlenku itru  $Y_2O_3$  przygotowuje się ich zawiesinę w wodzie destylowanej. Następnie tak przygotowaną zawiesinę roztwarza się w nadmiarze  $HNO_3$ . Roztworzone do postaci azotanów potasu oraz itru sole rekrystalizuje się trzykrotnie, aż do momentu odpędzenia nadmiaru  $HNO_3$ . Następnie rozpuszcza się je ponownie w wodzie destylowanej i dodaje 120% nadmiaru mocznika wyznaczonego, w stosunku do całkowitej zawartości jonów azotanowych. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej i po 15 minutach dodaje się porcjami  $(NH_4)_2HPO_4$ , a następnie odparowuje się do sucha w temperaturze  $100^\circ C$ . Następnie roztwór poddaje się jednoetapowej obróbce termicznej w temperaturze  $500^\circ C$  i w czasie 7 h.

### Przykład 3

Z stechiometrycznych ilości węgla potasu  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  i tlenku itru  $\text{Y}_2\text{O}_3$  przygotowuje się ich zawiesinę w wodzie destylowanej. Następnie tak przygotowaną zawiesinę roztwarza się w nadmiarze  $\text{HNO}_3$ . Roztworzone do postaci azotanów potasu: oraz itru sole rekrytalizuje się trzykrotnie aż do momentu odpędzenia nadmiaru  $\text{HNO}_3$ . Następnie rozpuszcza się je ponownie w wodzie destylowanej i dodaje 120% nadmiaru mocznika wyznaczonego w stosunku, do całkowitej zawartości jonów azotanowych. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym w temperaturze: pokojowej i po 15 minutach dodaje się porcjami  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , a następnie odparowuje się do sucha w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Następnie roztwór poddaje się jednoetapowej obróbce termicznej w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  i w czasie 8 h.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wywarzania pirofosforanów ziem alkalicznych o ogólnym wzorze  $\text{MYP}_2\text{O}_7$ , gdzie M –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , **znamienny tym**, że stechiometryczne ilości soli metali  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  miesza się z wodą destylowaną, następnie ich zawiesinę roztwarza się w nadmiarze kwasu azotowego, po czym otrzymane azotany co najmniej trzykrotnie rekrytalizuje się, a następnie rozpuszcza się w wodzie destylowanej i dodaje się nadmiar mocznika, następnie roztwór miesza się w temperaturze pokojowej i dodaje się porcjami  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , po czym roztwór odparowuje się do sucha w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez minimum 4 godz. i poddaje się jednoetapowej obróbce termicznej w temperaturze od  $500$  do  $700^\circ\text{C}$  przez co najmniej 6 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w temperaturze od  $500^\circ\text{C}$  do  $700^\circ\text{C}$ .
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się co najmniej przez 6 godzin.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór miesza się mieszadłem magnetycznym.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór suszy się minimum przez 4 h.

