

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235245**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419760**

(22) Data zgłoszenia: **12.12.2016**

(51) Int. Cl.

**C09K 11/82 (2006.01)**

**C09K 11/68 (2006.01)**

**C01F 17/00 (2006.01)**

**C01G 21/00 (2006.01)**

**C01G 39/00 (2006.01)**

**C01G 41/00 (2006.01)**

(54) **Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami  
f-elektronowego metalu i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego  
roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.06.2018 BUP 13/18**

(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:

**MAGDALENA PIĄTKOWSKA, Szczecin, PL  
ELŻBIETA TOMASZEWICZ, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 235245 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu. Fazy mogą znaleźć zastosowanie jako luminofory emitujące światło o długości fali odpowiadającej barwie czerwonej.

Z opisu patentowego PL 221622 znane są fazy typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków prazeodymu(III), według wynalazku, o ogólnym wzorze  $\text{Pr}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ , 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, ujednoludnianiu, 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 wzorze  $\text{Pr}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ , 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.

Z opisu patentowego PL 221621 znane są fazy typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków neodymu(III), o ogólnym wzorze  $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ , gdzie  $0 < x < 1,00$ , w którym układ dwuskładnikowy oznacza dimolibdenian(VI) neodymu(III)-diwolframian(VI) neodymu(III). Znany jest też sposób wytwarzania faz typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków neodymu(III), polegający na mieszaniu, ujednoludnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że dimolibdenian(VI) neodymu(III) w ilości równej lub większej niż 50,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z diwolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a równej lub mniejszej niż 50,00% molowych. Mieszaninę praży się w temperaturze od 1073 do 1223 K, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ , gdzie  $0 < x < 1,00$ . Korzystnie mieszaninę dimolibdenianu(VI) neodymu(III) z diwolframianem(VI) neodymu(III) praży się w sześciu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury pokojowej i rozciera. Z polskiego opisu wynalazku nr 308919 znane są fazy w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych typu roztwór stały tlenku metalu przejściowego w oksysoli oraz sposób wytwarzania faz w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych w oksysoli. Fazy w trójskładnikowym układzie tlenków metali przejściowych typu roztwór stały tlenku metalu przejściowego w oksysoli opisane są wzorem  $\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{V}_{4-x}^{5+}\text{Mo}_x^{6+}\text{O}_{13}$ , przy czym powstają przez wbudowanie jonów  $\text{Mo}^{6+}$  w sieć krystaliczną  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  w miejsce jonów  $\text{V}^{5+}$  i zawierają jony  $\text{Fe}^{2+}$  w ilości równej ilości wbudowanych jonów  $\text{Mo}^{6+}$  oraz zakres ich homogeniczności w trójskładnikowym układzie  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  w temperaturze pokojowej nie przekracza 18% molowych  $\text{MoO}_3$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ , co oznacza, że wartość  $x$  jest większa od 0 i nie przekracza 0,60.

Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu nie były dotychczas opisane w literaturze przedmiotu.

Nowe fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu według wynalazku charakteryzują się tym, że f-elektronowy metal stanowi europ(III), zaś nowe fazy opisane są ogólnym wzorem  $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,1970$ , a  $\square$  oznacza wakancję w sieci krystalicznej.

Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednoludnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 67,50% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej 32,50% molowych, przy czym suma składników wynosi 100,00% molowych. Mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do 985°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,1970$ , a  $\square$  oznacza wakancję w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaninę molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) europu(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.

Nowe fazy według wynalazku, których przykładowe wzory zamieszczono w tabeli, są trwałe w stałym stanie skupienia do temperatury co najmniej 1000°C. Nowe fazy krystalizują w układzie tetragonalnym i posiadają strukturę typu szelitu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

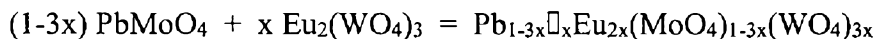
Miesza się  $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ , w % molowych, których składy podano w tabeli. Mieszaniny ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie praży się w atmosferze powietrza, w sześciu etapach, przy czym po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej, a następnie rozciera. Próbki  $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  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 925°C w ciągu 12 godzin,
- w trzecim etapie próbki praży się w temperaturze 950°C w ciągu 12 godzin,
- w czwartym etapie próbki praży się w temperaturze 975°C w ciągu 12 godzin,
- w piątym i szóstym etapie próbki praży się w temperaturze 985°C w ciągu 12 godzin.

T a b e l a

| Lp. | x      | % molowy         |                              | Wzór fazy typu $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$     |
|-----|--------|------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |        | $\text{PbMoO}_4$ | $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ |                                                                                                     |
| 1   | 0,0050 | 99,50            | 0,50                         | $\text{Pb}_{0,9850}\square_{0,0050}\text{Eu}_{0,0100}(\text{MoO}_4)_{0,9850}(\text{WO}_4)_{0,0150}$ |
| 2   | 0,0098 | 99,00            | 1,00                         | $\text{Pb}_{0,9706}\square_{0,0098}\text{Eu}_{0,0196}(\text{MoO}_4)_{0,9706}(\text{WO}_4)_{0,0294}$ |
| 3   | 0,0192 | 98,00            | 2,00                         | $\text{Pb}_{0,9424}\square_{0,0192}\text{Eu}_{0,0384}(\text{MoO}_4)_{0,9424}(\text{WO}_4)_{0,0576}$ |
| 4   | 0,0238 | 97,50            | 2,50                         | $\text{Pb}_{0,9286}\square_{0,0238}\text{Eu}_{0,0476}(\text{MoO}_4)_{0,9286}(\text{WO}_4)_{0,0714}$ |
| 5   | 0,0283 | 97,00            | 3,00                         | $\text{Pb}_{0,9151}\square_{0,0283}\text{Eu}_{0,0566}(\text{MoO}_4)_{0,9151}(\text{WO}_4)_{0,0849}$ |
| 6   | 0,0370 | 96,00            | 4,00                         | $\text{Pb}_{0,8890}\square_{0,0370}\text{Eu}_{0,0740}(\text{MoO}_4)_{0,8890}(\text{WO}_4)_{0,1110}$ |
| 7   | 0,0455 | 95,00            | 5,00                         | $\text{Pb}_{0,8635}\square_{0,0455}\text{Eu}_{0,0910}(\text{MoO}_4)_{0,8635}(\text{WO}_4)_{0,1365}$ |
| 8   | 0,0839 | 90,00            | 10,00                        | $\text{Pb}_{0,7483}\square_{0,0839}\text{Eu}_{0,1678}(\text{MoO}_4)_{0,7483}(\text{WO}_4)_{0,2517}$ |
| 9   | 0,1430 | 80,00            | 20,00                        | $\text{Pb}_{0,5710}\square_{0,1430}\text{Eu}_{0,2860}(\text{MoO}_4)_{0,5710}(\text{WO}_4)_{0,4290}$ |
| 10  | 0,1876 | 70,00            | 30,00                        | $\text{Pb}_{0,4372}\square_{0,1876}\text{Eu}_{0,3752}(\text{MoO}_4)_{0,4372}(\text{WO}_4)_{0,5628}$ |
| 11  | 0,1970 | 67,50            | 32,50                        | $\text{Pb}_{0,4090}\square_{0,1970}\text{Eu}_{0,3940}(\text{MoO}_4)_{0,4090}(\text{WO}_4)_{0,5910}$ |

Syntezę materiałów luminoforowych opartych na nowych fazach typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami europu(III), opisanych ogólnym wzorem  $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,1970$ , a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej z mieszanin związków  $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  przedstawia poniższe równanie reakcji:



### Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe luzy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu, **znamiennie tym**, że f-elektronowy metal stanowi europ(III), zaś roztwór stały opisany jest ogólnym wzorem  $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,1970$ , a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
2. Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami f-elektronowego metalu polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, **znamiennie tym**, że molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 67,50% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej 32,50% molowych, przy czym suma składników wynosi 100,00% molowych, po czym mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do

985°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze  $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $0 < x \leq 0,1970$ , a  $\square$  oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) europu(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.