

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236322**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417242**

(22) Data zgłoszenia: **19.05.2016**

(51) Int.Cl.
C01G 39/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01)
C01G 17/00 (2006.01)

(54) **Nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich i sposób wytwarzania faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.12.2020 WUP 21/20

(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 236322 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich i sposób wytwarzania faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich. Fazy mogą znaleźć zastosowanie jako lasery krystaliczne lub materiały scyntylacyjne.

Z opisu patentowego PL 221621 znane są fazy typu roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności składników w dwuskładnikowym układzie związków neodymu(III), o ogólnym wzorze $Nd_2Mo_{2-x}W_xO_9$ 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, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że dimolibdenian(VI) neodymu(III) w ilości równej lub większej niż 50,00% molowych a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z diwolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych a równej lub mniejszej niż 50,00% molowych. Mieszanie praży się w temperaturze od 1073 do 1223 K, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Nd_2Mo_{2-x}W_xO_9$ 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 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 $Pr_2Mo_{2-x}W_xO_9$ 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, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że dimolibdenian(VI) prazeodymu(III) w ilości większej niż 40,00% molowych a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z diwolframianem(VI) prazeodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych a równej lub mniejszej niż 60,00% molowych. Mieszanie praży się w temperaturze od 1073 do 1223 K, następnie chłodzi otrzymując produkty o ogólnym wzorze $Pr_2Mo_{2-x}W_xO_9$ 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.

Znana jest z polskiego opisu wynalazku PL 209579 oksysól w dwuskładnikowym układzie wolframianów(VI) metali, gdzie układ dwuskładnikowy oznacza wolframian(VI) prazeodymu(III)-wolframian(VI) manganu(II) lub wolframian(VI) kobaltu(II) lub wolframian(VI) kadmu o wzorze sumarycznym $MPr_2W_2O_{10}$, gdzie M oznacza mangan, kobalt lub kadm. Dokument ten ujawnia też dwa sposoby wytwarzania tej oksysoli. Pierwszy sposób polega na tym, że wolframian(VI) prazeodymu(III) miesza się z wolframianem(VI) manganu(II) lub wolframianem(VI) kobaltu(II), w stosunku molowym w % jak 50:50, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 900–1080°C otrzymując produkt o wzorze $MPr_2W_2O_{10}$, gdzie M oznacza mangan lub kobalt. Drugi sposób polega na tym, że wolframian(VI) prazeodymu(III) miesza się z wolframianem(VI) kadmu, w stosunku molowym w% jak 50:50, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 900–1050°C otrzymując produkt o wzorze $CdPr_2W_2O_{10}$. Znana jest z polskiego opisu wynalazku PL 209574 oksysól w dwuskładnikowym układzie wolframianu(VI) cynku i molibdenianów(VI) metali, gdzie układ dwuskładnikowy oznacza wolframian(VI) cynku – molibdenian(VI) samaru(III) lub molibdenian(VI) europu(III) lub molibdenian(VI) gadolinu(III) lub molibdenian(VI) dysprozu(III) o wzorze sumarycznym $ZnRE_2MoWO_{10}$, gdzie RE oznacza samar, europ, gadolin lub dysproz. Dokument ten ujawnia też dwa sposoby wytwarzania tej oksysoli. Pierwszy sposób polega na tym, że wolframian(VI) cynku miesza się z molibdenianem(VI) samaru(III) lub molibdenianem(VI) europu(III) lub molibdenianem(VI) gadolinu(III) lub molibdenianem(VI) dysprozu(III), w stosunku molowym w% jak 50:50, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 900–980°C otrzymując produkt o wzorze $ZnRE_2MoWO_{10}$, gdzie RE oznacza samar, europ, gadolin lub dysproz. Drugi sposób polega na tym, że wolframian(VI) cynku, tlenek molibdenu(VI) i tlenek samaru(III) lub tlenek europu(III) lub tlenek gadolinu(III) lub tlenek dysprozu(III) miesza się w stosunku molowym w % jak 50:25:25, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 650–980°C otrzymując produkt o wzorze $ZnRE_2MoWO_{10}$, gdzie RE oznacza samar, europ, gadolin lub dysproz. 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, $Fe_{2-x}^{3+} Fe_x^{2+} V_{4-x}^{5+} Mo_x^{6+} O_{13}$ przy czym powstają przez wbudowanie jonów Mo^{6+} w sieć krystaliczną $Fe_2V_4O_{13}$ w miejsce jonów V^{5+} i zawierają jony Fe^{2+} w ilości równej ilości wbudowanych jonów Mo^{6+} oraz zakres ich homogeniczności w trójskładnikowym układzie $Fe_2O_3-V_2O_5-MoO_3$ w temperaturze pokojowej nie przekracza 18% molowych MoO_3 w przeliczeniu na składniki układu $Fe_2O_3-V_2O_5-MoO_3$, co oznacza, że wartość x jest większa od 0 i nie przekracza 0,60.

Fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich nie były dotychczas opisane w literaturze przedmiotu.

Nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich według wynalazku, charakteryzują się tym, że metal ziem rzadkich stanowi neodym o ogólnym wzorze $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} WO_4$ lub $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} (MoO_4)_{1-3x} (WO_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a \square oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej niż lub równej 66,67% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej niż 33,33% molowych, a także molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 66,67% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych a mniejszej lub równej niż 33,33% molowych. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 995°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} WO_4$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$ lub $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} (MoO_4)_{1-3x} (WO_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a \square oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaniny wolframianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) oraz mieszaniny molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) praży się w siedmiu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Fazy typu granicznych roztworów stałych o wzorze ogólnym $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} WO_4$ lub $Pb_{1-3x}\square_x Nd_{2x} (MoO_4)_{1-3x} (WO_4)_{3x}$, których przykładowe wzory zamieszczono w tabelach 1 i 2 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 $PbWO_4$ i $Nd_2(WO_4)_3$ w % molowych, których składy podano w tabeli 1, a $PbMoO_4$ i $Nd_2(WO_4)_3$ w % molowych, których składy podano w tabeli 2. Mieszaniny ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie praży się w atmosferze powietrza, w siedmiu etapach, przy czym po każdym etapie próbki chłodzi się powoli do temperatury pokojowej, a następnie rozciera. Próbki $PbWO_4$ i $Nd_2(WO_4)_3$ oraz $PbMoO_4$ i $Nd_2(WO_4)_3$ 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 i piątym etapie próbki praży się w temperaturze 975°C w ciągu 12 godzin,
- w szóstym etapie próbki praży się w temperaturze 980°C w ciągu 12 godzin,
- w siódmym etapie próbki praży się w temperaturze 995°C w ciągu 12 godzin.

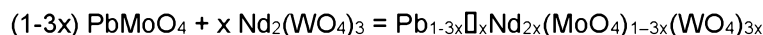
Tabela 1

Lp.	x	% molowy		Wzór fazy typu $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}WO_4$
		PbWO ₄	Nd ₂ (WO ₄) ₃	
1	0,0050	99,50	0,50	$Pb_{0,9850}\square_{0,0050}Nd_{0,0100}WO_4$
2	0,0098	99,00	1,00	$Pb_{0,9706}\square_{0,0098}Nd_{0,0196}WO_4$
3	0,0192	98,00	2,00	$Pb_{0,9424}\square_{0,0192}Nd_{0,0384}WO_4$
4	0,0238	97,50	2,50	$Pb_{0,9286}\square_{0,0238}Nd_{0,0476}WO_4$
5	0,0283	97,00	3,00	$Pb_{0,9151}\square_{0,0283}Nd_{0,0566}WO_4$
6	0,0370	96,00	4,00	$Pb_{0,8890}\square_{0,0370}Nd_{0,0740}WO_4$
7	0,0455	95,00	5,00	$Pb_{0,8635}\square_{0,0455}Nd_{0,0910}WO_4$
8	0,0839	90,00	10,00	$Pb_{0,7483}\square_{0,0839}Nd_{0,1678}WO_4$
9	0,1430	80,00	20,00	$Pb_{0,5710}\square_{0,1430}Nd_{0,2860}WO_4$
10	0,1667	75,00	25,00	$Pb_{0,4999}\square_{0,1667}Nd_{0,3334}WO_4$
11	0,2000	66,67	33,33	$Pb_{0,4000}\square_{0,2000}Nd_{0,4000}WO_4$

Tabela 2

Lp.	x	% molowy		Wzór fazy typu $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$
		PbMoO ₄	Nd ₂ (WO ₄) ₃	
1	0,0050	99,50	0,50	$Pb_{0,9850}\square_{0,0050}Nd_{0,0100}(MoO_4)_{0,9850}(WO_4)_{0,0150}$
2	0,0098	99,00	1,00	$Pb_{0,9706}\square_{0,0098}Nd_{0,0196}(MoO_4)_{0,9706}(WO_4)_{0,0294}$
3	0,0192	98,00	2,00	$Pb_{0,9424}\square_{0,0192}Nd_{0,0384}(MoO_4)_{0,9424}(WO_4)_{0,0576}$
4	0,0238	97,50	2,50	$Pb_{0,9286}\square_{0,0238}Nd_{0,0476}(MoO_4)_{0,9286}(WO_4)_{0,0714}$
5	0,0283	97,00	3,00	$Pb_{0,9151}\square_{0,0283}Nd_{0,0566}(MoO_4)_{0,9151}(WO_4)_{0,0849}$
6	0,0370	96,00	4,00	$Pb_{0,8890}\square_{0,0370}Nd_{0,0740}(MoO_4)_{0,8890}(WO_4)_{0,1110}$
7	0,0455	95,00	5,00	$Pb_{0,8635}\square_{0,0455}Nd_{0,0910}(MoO_4)_{0,8635}(WO_4)_{0,1365}$
8	0,0839	90,00	10,00	$Pb_{0,7483}\square_{0,0839}Nd_{0,1678}(MoO_4)_{0,7483}(WO_4)_{0,2517}$
9	0,1430	80,00	20,00	$Pb_{0,5710}\square_{0,1430}Nd_{0,2860}(MoO_4)_{0,5710}(WO_4)_{0,4290}$
10	0,1667	75,00	25,00	$Pb_{0,4999}\square_{0,1667}Nd_{0,3334}(MoO_4)_{0,4999}(WO_4)_{0,5001}$
11	0,2000	66,67	33,33	$Pb_{0,4000}\square_{0,2000}Nd_{0,4000}(MoO_4)_{0,4000}(WO_4)_{0,6000}$

Synteze nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, opisanych ogólnym wzorem $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}WO_4$ lub $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a \square oznacza wakancje w sieci krystalicznej z mieszanin związków PbWO₄ i Nd₂(WO₄)₃ lub PbMoO₄ i Nd₂(WO₄)₃ przedstawiają poniższe równania reakcji:



Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, **znamiennie tym**, że metal ziem rzadkich stanowi neodym o ogólnym wzorze $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}WO_4$ lub $Pb_{1-3x}\square_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a \square oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
2. Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich polegający na mieszanii, ujednorodnieniu, wygrzewaniu i chłodzeniu, **znamiennie tym**, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 66,67% molo-

wych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0% molowych a mniejszej lub równej niż 33,33% molowych, a także molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 66,67% molowych, a mniejszej niż 100,00% molowych miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowych, a mniejszej lub równej niż 33,33% molowych, po czym mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 995°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Pb_{1-3x}□_xNd_{2x}WO_4$ lub $Pb_{1-3x}□_xNd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a $□$ oznacza wankancje w sieci krystalicznej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę wolframianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) lub molibdenianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) praży się w siedmiu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.