

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235249**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423559**

(22) Data zgłoszenia: **24.11.2017**

(51) Int. Cl.

C09K 11/66 (2006.01)

C09K 11/68 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

C01G 41/00 (2006.01)

(54) **Fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem
rzadkich i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego
domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(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 MACIEJKOWICZ, Szczecin, PL
ELŻBIETA TOMASZEWICZ, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235249 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich i sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich. Fazy mogą znaleźć zastosowanie jako luminofory emitujące światło o długości fali odpowiadającej barwie zielonej.

Według opisu patentowego PL 221 621 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, ujednorodnianiu, 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% molowego. 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 zgłoszenia patentowego P.417242 znane są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, które charakteryzują się tym, że metal ziem rzadkich stanowi neodym o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Nd}_{2x}\text{WO}_4$ lub $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Z tego zgłoszenia znany jest też sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych dotowanych jonami metalu ziem rzadkich, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej niż lub równej 66,67% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej lub równej niż 33,33% molowego, a także molibdenian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 66,7% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) neodymu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego a mniejszej lub równej niż 33,33% molowego. Mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do 995°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Nd}_{2x}\text{WO}_4$ gdzie $0 < x \leq 0,2000$ lub $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$, gdzie $0 < x \leq 0,2000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaninę wolframianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) neodymu(III) oraz mieszaninę 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.

Ze zgłoszenia patentowego P. 419761 znane są nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami f-elektronowego metalu i jonami d-elektronowego metalu, które charakteryzują się tym, że f-elektronowy metal stanowi europ(III), a d-elektronowy metal stanowi mangan lub kobalt, przy czym fazy mają ogólny wzór $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\square_x}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2222$, M oznacza Mn lub Co, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej. Znany jest też z tego zgłoszenia sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami f-elektronowego metalu i jonami d-elektronowego metalu, polegający na mieszaniu, ujednorodnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, który charakteryzuje się tym, że molibdenian(VI) wapnia w ilości większej niż lub równej 59,00% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) europu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej niż lub równej 40,00% molowego oraz molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) w ilości równej 1,00% molowego. Mieszaninę praży się w temperaturze od 900 do 1170°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Ca}_{0,9934-3x}\text{M}_{0,006\square_x}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ gdzie $0 < x \leq 0,2222$, M oznacza Mn lub Co, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaninę molibdenianu(VI) wapnia z wolframianem(VI) europu(III) i molibdenianem(VI) manganu(II) lub molibdenianem(VI) kobaltu(II) praży się w siedmiu etapach, po 12 godzin każdy, przy czym po każdym etapie ogrzewania próbki schładza się wolno do temperatury otoczenia i rozciera.

Z opisu patentowego PL 221 622 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.

Fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich, według wynalazku, charakteryzują się tym, że metal ziem rzadkich stanowi terb(III), a fazy opisane są ogólnym wzorem $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Tb}_{2x}\text{WO}_4$, gdzie $0 < x \leq 0,1000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich według wynalazku, polegający na mieszaniu, ujednoludnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, charakteryzuje się tym, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej 87,50% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) terbu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego a mniejszej lub równej niż 12,50% molowego. Mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 1020°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Tb}_{2x}\text{WO}_4$, gdzie $0 < x \leq 0,1000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.

Korzystnie mieszaniny wolframianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) terbu(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 1020°C. Nowe fazy krystalizują w układzie tetragonalnym i posiadają strukturę typu szelitu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Miesza się PbWO_4 i $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$, w % molowych, których składy podano w tabeli. Mieszaniny ujednoludnia 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. Mieszaniny PbWO_4 z $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ 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 950°C w ciągu 12 godzin,
- w trzecim etapie próbki praży się w temperaturze 975°C w ciągu 12 godzin,
- w czwartym etapie próbki praży się w temperaturze 985°C w ciągu 12 godzin,
- w piątym etapie próbki praży się w temperaturze 1000°C w ciągu 12 godzin,
- w szóstym etapie próbki praży się w temperaturze 1020°C w ciągu 12 godzin.

T a b e l a

Lp.	x	% molowy		Wzór fazy typu $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Tb}_{2x}\text{WO}_4$
		PbMoO_4	$\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$	
1	0,0098	99,00	1,00	$\text{Pb}_{0,9706}\square_{0,0098}\text{Tb}_{0,0196}\text{WO}_4$
2	0,0238	97,50	2,50	$\text{Pb}_{0,9236}\square_{0,0238}\text{Tb}_{0,0476}\text{WO}_4$
3	0,0455	95,00	5,00	$\text{Pb}_{0,8635}\square_{0,0455}\text{Tb}_{0,0910}\text{WO}_4$
4	0,0652	92,50	7,50	$\text{Pb}_{0,8044}\square_{0,0652}\text{Tb}_{0,1304}\text{WO}_4$
4	0,0839	90,00	10,00	$\text{Pb}_{0,7483}\square_{0,0839}\text{Tb}_{0,1678}\text{WO}_4$
5	0,1000	87,50	12,50	$\text{Pb}_{0,7000}\square_{0,1000}\text{Tb}_{0,2000}\text{WO}_4$

Syntezę materiałów luminoforowych opartych na nowych fazach typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami terbu(III), opisanych ogólnym wzorem $Pb_{1-3x}\square_x Tb_{2x}WO_4$ gdzie $0 < x \leq 0,1000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej z mieszanin związków $PbWO_4$ i $Tb_2(WO_4)_3$ przedstawia poniższe równanie reakcji:



Zastrzeżenia patentowe

1. Fazy typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich, **znamiennie tym**, że metal ziem rzadkich stanowi terb(III), a fazy opisane są ogólnym wzorem $Pb_{1-3x}\square_x Tb_{2x}WO_4$ gdzie $0 < x \leq 0,1000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
2. Sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonego roztworu stałego domieszkowanego jonami metalu ziem rzadkich, polegający na mieszaniu, ujednoludnianiu, wygrzewaniu i chłodzeniu, **znamiennie tym**, że wolframian(VI) ołowiu(II) w ilości większej lub równej niż 87,50% molowego, a mniejszej niż 100,00% molowego miesza się z wolframianem(VI) terbu(III) w ilości większej niż 0,00% molowego, a mniejszej lub równej niż 12,50% molowego, po czym mieszaniny praży się w temperaturze od 900 do 1020°C, następnie chłodzi otrzymując produkt o ogólnym wzorze $Pb_{1-3x}\square_x Tb_{2x}WO_4$ gdzie $0 < x \leq 0,1000$, a $\square$ oznacza wakancje w sieci krystalicznej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że mieszaniny wolframianu(VI) ołowiu(II) z wolframianem(VI) terbu(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.