



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55849 (13) U
(51) МПК (2009)
B01J 39/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$

1

2

(21) u201007813

(22) 22.06.2010

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл. № 24, 2010 р.

(72) ЛІСНЯК ВЛАДИСЛАВ ВЛАДИСЛАВОВИЧ,
СТУСЬ НАТАЛІЯ ВІКТОРІВНА, СТРАТІЙЧУК ДЕ-
НИС АНАТОЛІЙОВИЧ, СМІРНОВА ТАМАРА ІВА-
НІВНА

(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ.
В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, ЛІСНЯК ВЛАДИСЛАВ
ВЛАДИСЛАВОВИЧ

(57) Спосіб отримання монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, який включає змішування порошоків оксиду ніобію - Nb_2O_5 та фосфату амонію - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з наступним нагріванням отриманої суміші до високої температури 1200-1300°C, який **відрізняється** тим, що після нагрівання отриманий продукт піддають додатковій обробці в суміші ортофосфатної кислоти - H_3PO_4 та карбаміду при температурі 300-400°C в гідротермальних умовах протягом 24-48 год.

Корисна модель відноситься до області хімічної технології та стосується отримання монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ що можуть використовуватись як елементи в напівпровідниковій мікроелектроніці, сенсоробудуванні, а також в якості матриці для інтеркаляції іонів лужних та лужноземельних елементів, зокрема - літію.

Найбільш близький за технічною суттю до пропонованого методу є спосіб отримання фосфату ніобію $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ /S. Patoux, M. Dolle, G. Rousse and C. Masquelier; A Reversible Lithium Intercalation Process in an ReO_3 - Type Structure $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ / Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149 (4), pp. A391-A400, 20021, який включає змішування порошоків оксиду ніобію - Nb_2O_5 та фосфату амонію - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і нагрівання отриманої суміші до 350°C на повітрі до видалення газоподібних продуктів з подальшим підвищенням температури до 1200°C на протязі 20 год.

Основними недоліками описаного способу отримання монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ є неможливість отримання однофазного матеріалу без домішок низькотемпературної фази оксиду ніобію, що призводить до погіршення електрофізичних властивостей та робить неможливим точний контроль процесів інтеркаляції в водних середовищах.

В основу корисної моделі покладено завдання такого удосконалення способу отримання монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, при якому за рахунок використання додаткової обробки отриманого продукту сумішшю ортофосфатної кислоти H_3PO_4 та карбамідом при високій температурі в гідротермальних умовах вдається видалити залишкову низькотем-

пературну фазу оксиду ніобію і отримати чисті монокристалічні зразки $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ із рівноважними електрофізичними характеристиками та фіксованими значеннями електрохімічних потенціалів під час інтеркаляції.

Означене завдання вирішується завдяки тому, що у способі отримання монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, який включає змішування порошоків оксиду ніобію - Nb_2O_5 та фосфату амонію - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з наступним нагріванням отриманої суміші до високої температури 1200-1300°C згідно корисної моделі, після нагрівання отриманий продукт піддають додатковій обробці в суміші ортофосфатної кислоти - H_3PO_4 та карбаміду при температурі 300-400°C в гідротермальних умовах на протязі 24-48 год.

Завдяки використанню додаткової обробки суміші, яка утворилась після нагрівання вихідних компонентів, вдається видалити залишкову фазу оксиду ніобію та виділити монокристалічний продукт який не містить домішок. Значне поліпшення технологічних умов та якості кінцевого продукту пов'язане з особливостями фізико-хімічних процесів, які протікають в умовах підвищеного тиску у багатоконпонентних фосфатних системах, що містять оксиди 3-d, 4-d металів та фосфору. Використання суміші ортофосфорної кислоти та карбаміду в гідротермальних умовах на ряду із очищенням монокристалів $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ від надлишкових фаз також призводить до активації його поверхні що значною мірою впливає на властивості утворювати стійкої інтеркаляти із катіонами малого радіусу.

(13) U
(11) 55849
(19) UA

Приклади конкретної реалізації пропонованого способу.

Приклад 1.

Еквімолярну суміш оксиду ніобію Nb_2O_5 та фосфату амонію - $NH_4H_2PO_4$ для отримання фосфату ніобію - PNb_9O_{25} , ретельно перемішують в агатовій ступці та проводять нагрівання отриманої гомогенної суміші в порцеляновому посуді спочатку до температури $350^\circ C$ на відкритому повітрі упродовж 15хв, з подальшим підвищенням температури до $1200^\circ C$ витримуючи при цьому систему 5год. На наступній стадії охолоджений продукт подрібнюють та переносять у гідротермальну капсулу і піддають додатковому нагріванню в середовищі H_3PO_4 та карбаміду при температурі $300^\circ C$ на протязі 48год.

В результаті проведеного експерименту отримано добре сформовані монокристалічні зразки PNb_9O_{25} , які можуть бути використані в якості напівпровідникових елементів в електроніці та як інтеркаляційна матриця для лужних та лужноземельних металів. Загальний вихід фосфату ніобію PNb_9O_{25} по відношенню до кристалоутворюючого компоненту (Nb_2O_5) після всіх стадій термічної обробки складає не менше 75%.

Приклад 2.

Еквімолярну суміш оксиду ніобію Nb_2O_5 та фосфату амонію - $NH_4H_2PO_4$ для отримання фосфату ніобію - PNb_9O_{25} , ретельно перемішують в агатовій ступці та проводять нагрівання отриманої гомогенної суміші в порцеляновому посуді спочатку до температури $350^\circ C$ на відкритому повітрі упродовж 15хв, з подальшим підвищенням температури до $1300^\circ C$ витримуючи при цьому систему 3год. В подальшому охолоджений продукт подрібнюють та переносять у гідротермальну капсулу і піддають

додатковому нагріванню в середовищі H_3PO_4 та карбаміду при температурі $400^\circ C$ на протязі 24год.

Всі зазначені приклади дозволяють отримувати монокристали фосфату ніобію PNb_9O_{25} без домішок низькотемпературної фази оксиду ніобію.

Як показали проведені нами експериментальні дослідження, використання низьких температур до $1200^\circ C$ призводить до значного збільшення часу взаємодії між Nb_2O_5 і фосфатом амонію - $NH_4H_2PO_4$ та отримання напівпродуктів реакції в бінарній системі Nb_2O_5 - P_2O_5 . Проведені гетеро - та твердофазні реакції між вихідними компонентами відбуваються шляхом 2-х сторонньої дифузії фосфат-іонів та катіонів перехідних металів. Температурний режим 1200 - $1300^\circ C$ на відкритому повітрі та 300 - $400^\circ C$ при тиску в гідротермальній установці підібрано експериментально виходячи із оптимальних співвідношень - час взаємодії/загальний вихід матеріалу. Виходячи із експериментальних даних показано, що більш високі температури призводять до процесів розчинення фосфату ніобію та утворенню побічних продуктів в системі Nb_2O_5 - P_2O_5 - H_2O , що спричиняє зниження загального виходу монокристалів PNb_9O_{25} .

Таким чином, при використанні запропонованого способу відбувається отримання монокристалів PNb_9O_{25} , що можуть використовуватись як елементи в напівпровідниковій мікроелектроніці, сенсоробудуванні, а також в якості матриці для інтеркаляції іонів лужних та лужноземельних елементів. Представлений технологічний цикл дозволяє отримувати чисті монофазні монокристалічні зразки фосфату ніобію із певними фіксованими електрофізичними та фізико-хімічними характеристиками.