



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 51500

(13) A

(51) 6 C01G57/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ДИКАЛІЮ 16-ОКСООКТАМОЛІБДАТУ ($K_2Mo_8O_{16}$)

1

2

(21) 2002042981

(22) 12 04 2002

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002р

(72) Лісняк Владислав Владиславович, Стусь На-
тапія Вікторівна, Стратійчук Денис Анатолійович,
Слободяник Микола Семенович(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ
В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ(57) 1 Спосіб отримання монокристалів дикалію
16-оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$), що включає
змішування порошків вихідних компонентів гідро-
оксиду калію (KOH), триоксиду молібдену (MoO_3),

молібденвмісної складової, нагрівання суміші при
високих температурах та тиску, який відрізняєть-
ся тим, що як молібденвмісну складову викорис-
товують парамолібдат амонію чотириводний
($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$), при цьому вихідні компоне-
нти взято в такій кількості: гідроксид калію (KOH) -
(2,00 - 2,35 моль), триоксид молібдену (MoO_3) -
(0,90 - 1,10 моль), парамолібдат амонію чотириво-
дний ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$) - (0,80 - 1,35 моль), а
нагрівання здійснюють при температурі 773 -
1373K та тиску 4 - 8ГПа протягом 4 - 10хв

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що тиск
створюють в апараті високого тиску типу тороїд

Винахід відноситься до області хімічної техно-
логії та стосується отримання монокристалів, а
саме дикалію 16-оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$),
який може використовуватись як напівпровіднико-
вий матеріал

Найбільш близьким за технічною суттю до ви-
находу є спосіб отримання кристалів дикалію 16-
оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$) /Torardi C C,
Calabrese J C Hydrothermal Synthesis of a New
Molybdenum Hollandite Containing Tetranuclear
Metal Atom Clusters X-ray Crystal Structure of
 $K_2Mo_8O_{16}$ Inorganic Chemistry (INOCA) 23 (1984)
3281 - 3284 /, який передбачає змішування вихід-
них компонентів водного розчину гідроксиду калію
(KOH), триоксиду молібдену (MoO_3) та молібденв-
місної складової та їх нагрівання при високих тем-
пературах та тиску, причому як молібденвмісну
складову використовують металічний молібден
(Mo), нагрівання здійснюють в умовах автоклава
(камера із золота) при тиску насиченої пари
0,3ГПа та температурі 773 - 973K на протязі 12 -
16год

Основними недоліками наведеного способу
отримання монокристалів дикалію 16-
оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$) є довготривалість,
низька технологічність процесу, розміри якісних
кристалів отриманих за таким способом не пере-
вищують 0,014 x 0,016 x 0,33мм

В основу винаходу поставлено завдання тако-

го удосконалення способу отримання монокриста-
лів дикалію 16-оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$), при
якому завдяки використанню, як молібденвмісної
складової парамолібдату амонію чотириводного
($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$) у запропонованій кількості
та здійснення процесу в умовах високого тиску,
вдається при значному зниженні часу взаємодії
(більш, ніж в сто разів), отримати якісні монокри-
тали (1,1 x 1,0 x 0,50мм) дикалію 16-
оксооктамолібдату при поліпшенні технологічності
та підвищенні продуктивності процесу

Поставлене завдання вирішується тим, що у
спосіб отримання монокристалів дикалію 16-
оксооктамолібдату ($K_2Mo_8O_{16}$), який передбачає
змішування вихідних порошкоподібних компонен-
тів гідроксиду калію (KOH), триоксиду молібдену
(MoO_3), молібденвмісної складової, нагрівання
суміші при високих температурах та тиску, згідно
винаходу як молібденвмісну складову використо-
вують парамолібдат амонію чотириводний
($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$), а нагрівання здійснюють
при температурі 773 - 1373K в умовах високого
тиску 4 - 8ГПа на протязі 4 - 10хв

У запропонованому способі, завдяки викорис-
танням нового молібденвмісного компонента
($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$) для отримання монокриста-
лів дикалію 16-оксооктамолібдату та здійснення
процесу під високим тиском, з'являється можли-
вість отримувати значні за розмірами монокриста-

(13) A

(11) 51500

(19) UA

ли дикалію 16-оксооктамолібдату із значним скороченням часу (більш, ніж в сто разів) взаємодії без використання автоклавного обладнання

Застосування нагрівання суміші під високим тиском дозволяє прискорити процес термобаричного розкладу парамолібдату амонію чотириводного $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O})$, що супроводжується процесами відновлення молібдену (утворення активно-відновної атмосфери), який міститься в його складі та дозволяє вирощувати якісні кристали дикалію 16-оксооктамолібдату з виходом 25 - 30%

На кресленні (фіг.) представлена схема комірки високого тиску для отримання монокристалів дикалію 16-оксооктамолібдату, яка містить 1 - вихідну суміш, 2 - диски з молібденової пластини, 3 - торцеві диски із диоксиду цирконію, 4 - графітовий нагрівач, 5 - втулку із кальциту, 6 - ущільнювальне пірофілітове кільце,

Приклад 1

Змішували вихідні компоненти підрооксид калію (KOH) (2,17моль), триоксид молібдену (MoO_3) (1,0моль), парамолібдат амонію чотириводний $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O})$ (1,07моль). Нагрівання проводили при температурі 1073К в умовах високого тиску 6ГПа на протязі 7,0хв в комірці високого тиску представлений на кресленні. Для цього циліндричну втулку із кальциту (з конусоподібними кінцями) 5 коаксіально з'єднують з циліндричним графітовим нагрівачем 4, ззовні комірку ущільнювали пірофілітовим кільцем 6. В центральну частину комірки (не використовуючи захисного покриття) переносять подрібнену вихідну суміш 1. Для запобігання контакту вихідної суміші 1 з торцевими дисками 3, які виконано з термостійкої кераміки на основі диоксиду цирконію, використано диски з молібденової пластини 2. Отриману зборку розміщували в наковальні із заглибленням, ство-

рюючи квазігидростатичним стисненням необхідний тиск по місцю розміщення шихти та пропускали електричний струм для створення необхідної температури. Після завершення процесу (7,0хв) вимикають нагрів та знижують тиск. Отримані монокристали відділяють від зруйнованих залишків камери високого тиску та відмивають гарячою водою, промивають ацетоном та висушують на повітрі при 120°C. Значна частина отриманих в такий спосіб кристалів має лінійні розміри 1,1 x 1,0 x 0,5мм. Загальний вихід кристалів дикалію 16-оксооктамолібдату ($\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$) по відношенню до кристалоутворюючих компонентів складає 25 - 30%

Отримання монокристалів дикалію 16-оксооктамолібдату ($\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$) було здійснено також при граничних значеннях режимів та складу суміші (пп 2 - 3) та при виході за їх межі (пп 4, 15), а також отримано монокристали дикалію 16-оксооктамолібдату ($\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$) за прототипом (п 16). При виборі мольного складу компонентів вихідної суміші за межами пропонованих інтервалів не вдається отримати якісні кристали дикалію 16-оксооктамолібдату ($\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$), значно знижується вихід, зростає доля побічних продуктів. Використання тиску в інтервалі 4 - 8ГПа дозволяє в усьому запропонованому інтервалі отримувати монокристали наведених розмірів.

Дані представлено в таблиці (додається)

Згідно даних, що наведено в таблиці, в запропонованому способі відбувається отримання якісних монокристалів дикалію 16-оксооктамолібдату ($\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$) з розмірами до 1,1 x 1,0 x 0,5мм при суттєвому (більш, ніж в сто разів) зменшенні часу протікання процесу та поліпшення технологічності за рахунок проведення процесу в умовах високих тисків.

Таблиця					Додаток						
ОБ'ЄКТ ВИПРОБУВАНЬ	№ п/п	ТЕМПЕРАТУРА К,	Тиск ГПа	Загальна тривалість синтезу хв.	СКЛАД ВИХІДНОЇ СУМІШІ моль компоненту				лінійні розміри монокристалів мм	атмосфера синтезу	ПРИМІТКИ
					1*	2*	3*	4*			
ПРОПОНОВАНИЙ СПОСІБ	1	1073	6,0	7,0	2,17	1,0	1,07	-	1,1x1,0x0,50	умови АБТ тиску торець	-
	2	773	4,0	10,0	2,00	0,90	0,80	-	1,8x0,9x0,45	умови АБТ тиску торець	-
	3	1373	8,0	4,0	2,35	1,10	1,35	-	1,1x1,0x0,50	умови АБТ тиску торець	-
	4	1223	6,0	2,0	2,20	0,95	1,00	-	0,5x0,3x0,45	умови АБТ тиску торець	залишок вихідної шихти
	5	1223	6,0	12,0	2,30	0,97	1,20	-	0,8x1,0x0,40	умови АБТ тиску торець	утворення монокристалів з невеликим рівнем дефектності
	6	673	6,0	8,0	2,10	0,95	1,30	-	0,8x1,0x0,35	умови АБТ тиску торець	залишок вихідної шихти, малий вихід
	7	1473	6,0	4,0	2,25	0,10	0,90	-	0,7x1,0x0,35	умови АБТ тиску торець	утворення складної шихти, внаслідок дальнього термічного розкладу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$
	8	1073	6,0	7,0	2,10	0,95	0,70	-	0,9x0,70x0,50	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	9	1073	6,0	7,0	2,35	1,00	1,50	-	1,8x0,6x0,45	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	10	1073	6,0	7,0	1,70	0,97	0,70	-	1,1x0,6x0,50	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	11	1073	6,0	7,0	2,50	0,95	1,30	-	0,8x1,0x0,45	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	12	1073	6,0	7,0	2,00	0,80	0,80	-	0,7x0,8x0,35	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	13	1073	6,0	7,0	2,35	1,40	1,35	-	0,6x1,0x0,35	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
	14	1073	3,0	7,0	2,17	1,00	0,80	-	1,8x0,7x0,45	умови АБТ тиску торець	залишок вихідної шихти, малий вихід
	15	1073	10,0	7,0	2,20	0,97	1,07	-	1,8x0,6x0,40	умови АБТ тиску торець	виділення від запропонованого складу, зростає
СПОСІБ ЗА ПРОТОТИПОМ	16	873	0,3	340	0,017	0,004	-	0,005	0,014x0,016x0,33	умови автоклава	утворення декількох фаз, зростає, невеликі розміри монокристалів

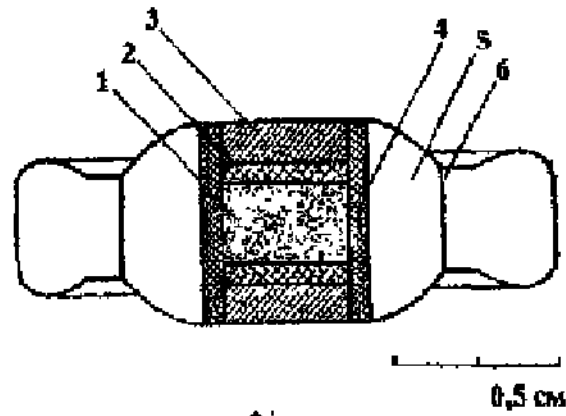
1* - KOH

2* - MoO_3

3* - $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O})$

4* - Mo

АБТ- апарат високого тиску;



ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71