



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00782**

(22) Data de depozit: **01.10.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2012** BOPI nr. **3/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2010 BOPI nr. **6/2010**

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" -
INSTITUTUL DE CERCETĂRI ÎN CHIMIE
"RALUCA RIPAN",
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• POPOVICI ELISABETH-JEANNE,
STR.HAȚEG, BL.LAMA G, AP.32,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• MUREȘAN LAURA-ELENA,
STR. PARÂNG NR.37, BL.T2, AP.126,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SILAGHI DUMITRESCU LUMINIȚA,
STR.MEHEDINȚI NR.53-59, BL.C9, AP.43,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• INDREA EMIL, STR.AL.VLAHUȚĂ,
BL.LAMA C, AP.76, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• NEMETH IOAN, ALEEA SCĂRIȘOARA
NR.34, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122856 B1; US 5961882

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI PIGMENT
FOTOLUMINESCENT DE CULOARE GALBENĂ, PENTRU
DISPOZITIVE OPTOELECTRONICE**



RO 125533 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui pigment fotoluminescent de
culoare galbenă, pentru dispozitive optoelectrice, prin precipitare și calcinare. Pigmentul
3 fotoluminescent la excitare cu radiații ultraviolete sau lumină albastră prezintă fluorescență
galbenă și poate servi la confecționarea unor dispozitive optoelectronice utilizate în iluminatul
5 general sau special, diode emițătoare de lumină albă (light emitting diode-LED).

Pentru confecționarea diodelor emițătoare de lumină albă, LED-uri albe, se folosesc
7 pulberi luminescente, formate din unul sau mai mulți luminofori, care convertesc lumina
ultravioletă sau albastră a diodei electroluminescente din compunere în lumină albă.

9 În brevetul **RO 122856 B1**, se dezvăluie un procedeu de obținere a unui pigment
fotoluminescent de culoare roșie, pentru tuburi cu descărcare în gaze, pe bază de
11 ytriu-europiu, prin precipitare și calcinare, care constă în aceea că, în prima etapă, se
precipită și se maturează un precursor de ytriu-europiu la 20...80°C și, în condițiile adăugării
13 simultane, cu debit egal și mic, de 10...20 ml/min, a unor soluții de 0,30...0,60 mol/l $H_2C_2O_4$
și, respectiv, 0,20...0,40 mol/l $(Y, Eu)(NO_3)_3$, într-o soluție 0,03...0,06 mol/l $H_2C_2O_4$, cu pH
15 constant de 2,0±0,2, care se menține pe toată durata procesului, obținând precursorul de
ytriu-europiu cristalin, omogen, într-un raport molar Y:Eu de 0,97:0,03...0,90:0,10, după care,
17 în etapa a doua, acesta se calcinează la 1100...1400°C, în prezența a 5...15% amestec
mineralizator, obținând o pulbere policristalină de culoare albă, fluidă și omogenă
19 granulometric. Documentul **US 5961882** prezintă utilizarea, ca luminofor în sisteme cu
plasmă, a unui compus pe bază de fosfat de ytriu, lantan, gadolin sau lutețiu, dopat cu cel
21 puțin o substanță din grupul format din terbiu, praseodim, europiu și ceriu.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor de
23 precipitare care să asigure obținerea unui precursor de ytriu-aluminiu-ceriu care să conducă
la obținerea unui pigment fotoluminescent cu caracteristici granulometrice și
25 fotoluminescente compatibile cu utilizarea pentru LED-uri cu lumină albă.

Procedeu de obținere a unui pigment fotoluminescent de culoare galbenă, pentru
27 dispozitive optoelectronice, prin precipitare și calcinare, constă într-o primă etapă, în care
se precipită și se maturează un precursor de ytriu-aluminiu-ceriu la o temperatură de 60...90°C
29 și, prin adăugarea simultană, cu debit egal de 10...20 ml/min, a unor soluții de 0,80...2,4 mol/l
de uree și, respectiv, 0,20...0,60 mol/l $(Y, Al, Ce)(NO_3)_3$, într-o soluție de 0,08...0,24 mol/l uree,
31 cu pH constant de 8,0...8,2, care se menține pe toată durata procesului, rezultând un precursor
omogen, într-un raport molar Y : Ce de 2,85 : 0,15...2,97 : 0,03, și într-un raport molar
33 $(Y+Ce):Al$ de 3:5, după care, într-o a doua etapă, acesta se calcinează la o temperatură de
1200...1600°C în atmosferă de azot, în prezența a 5...30% mineralizator ales dintre NH_4Cl
35 sau CsF sau CaF_2 , rezultând o pulbere policristalină de culoare galbenă, cu structură cubică
de granat și omogenă granulometric.

37 Procedeu de sinteză a luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu conform
invenției are avantajul că permite stabilizarea compoziției mediului de precipitare în ceea ce
39 privește pH-ul și concentrația reactanților, ceea ce duce la îmbunătățirea calității
precursorului și implicit a luminoforului finit și, mai ales, la creșterea reproductibilității
41 caracteristicilor precursorului și implicit ale luminoforului. Un alt avantaj al procedurii de
sinteză a luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu conform invenției este simplificarea
43 metodei de preparare, prin renunțarea la etapa de omogenizare/măcinare în moară, care de
obicei premerge tratamentul termic; omogenitatea precursorului de ytriu-aluminiu-ceriu,
45 obținut prin metoda adaosului simultan al reactanților, precum și utilizarea unor agenți
mineralizatori solubili în fluidul de amestecare permit eliminarea etapei, fără a afecta calitatea
47 produsului finit. De asemenea, procedeu de preparare conform invenției permite sinteza
termică a luminoforului tip YAG:Ce în condiții termice mai blânde decât în metoda reacției
49 în stare solidă.

RO 125533 B1

Prin invenția de față se propune un procedeu de preparare a unui pigment fotoluminescent (luminofor), care, sub acțiunea luminii albastre emisă de dioda electroluminescentă pe bază de nitrură de galiu (tip GaN), emite lumină galbenă. Lumina albastră reziduală, combinată cu lumina galbenă a luminoforului dă lumina albă emisă de LED. Pentru confecționarea LED-ului, pigmentul fotoluminescent se dispersează într-o matrice polimerică care se dispune peste dioda electroluminescentă și împreună se montează într-o carcasă de material plastic.

Invenția de față propune un procedeu de preparare a unui pigment fotoluminescent (PFLM) pe bază de aluminat de ytriu activat cu ceriu - tip YAG:Ce cu fotoluminescență intensă, de culoare galbenă. Luminescența este corelată cu prezența ionilor de activator - ceriu - omogen distribuiți în matricea oxidică bine organizată structural a rețelei gazdă, aluminat de ytriu cu structură cubică cu formula $Y_3Al_5O_{12}$ (ytrium aluminium granate-YAG).

Pentru a putea fi utilizat la confecționarea LED-urilor albe, pigmentul fotoluminescent trebuie să respecte anumite cerințe specifice: emisie luminescentă puternică, strălucitoare în domeniul spectral galben, compatibilitate spectrală bună cu dioda electroluminescentă emițătoare de lumină albastră, compoziție granulometrică uniformă, cu particule cu forme cât mai regulate și încărcătură energetică superficială redusă (suprafață specifică relativ mică) spre a permite dispersia în matricea polimerică, stabilitate termică bună spre a putea fi procesat etc.

Matricea oxidică aleasă, aluminatul de ytriu, cu structură cubică de granat, asigură o bună înglobare a ionilor activatori și favorizează emisia luminescentă a acestora. Conform datelor din literatură, luminoforul se poate obține prin calcinarea la temperatură ridicată, în prezență de mineralizatori, a unui amestec de oxid de ytriu, oxid de aluminiu și oxid de ceriu sau a unor compuși generatori de oxizi - metoda ceramică, sau prin calcinarea unui precursor oxidic obținut pe cale umedă, prin coprecipitarea cationilor de Y^{3+} - Al^{3+} - Ce^{3+} - cu specii anionice tip hidroxid sau carbonat - metoda chimică umedă. Precipitatul de ytriu-aluminiu-ceriu, precursor de Y-Al-Ce, se poate prepara prin coprecipitare din soluții de azotat, sulfat, clorură de ytriu-aluminiu-ceriu și uree, acid oxalic, oxalat de amoniu/sodiu, carbonat de amoniu/sodiu, amoniac ca agenți de precipitare. Conform datelor din literatura de specialitate, metoda de precipitare folosită în mod curent este prin adăugarea succesivă a reactivilor de precipitare (unul-în-altul), metoda adaosului secvențial al reactanților.

Sinteza unui PFLM tip YAG:Ce, luminofor $Y_3Al_5O_{12}$:Ce cu proprietăți luminescente superioare și caracteristici granulometrice convenabile se poate realiza prin stabilirea unei corelații între caracteristicile fizico-chimice ale precursorului de ytriu-aluminiu-ceriu (compoziție, puritate, distribuție granulometrică, caracteristici morfostructurale) și condițiile de sinteză termică (natura și concentrația mineralizatorului/fondantului, temperatura și durata de calcinare). Scopul prezentei invenții este sinteza pe cale umedă a unui luminofor pe bază de aluminat de ytriu activat cu ceriu, cu proprietăți luminescente superioare, pulbere policristalină cu distribuție uniformă a particulelor cu un diametru mediu sub 10 μm și structură cristalină cubică, bine formată. Proprietățile pulberii luminescente sunt determinate de calitatea precursorului de Y-Al-Ce care, la rândul ei, este determinată de omogenitatea mediului de precipitare, de constanța parametrilor tehnologici care controlează formarea precursorului.

În procedeu conform invenției, sunt alese acele condiții de precipitare care asigură obținerea unui precursor de ytriu-aluminiu-ceriu (Y-Al-Ce) cu o bună aptitudine pentru luminescență care, prin sinteză termică, conduce la obținerea unui pigment fotoluminescent de calitate superioară, cu caracteristici granulometrice și fotoluminescente compatibile cu domeniul de utilizare, cel al LED-urilor cu lumină albă. Pentru aceasta, se recurge la metoda

RO 125533 B1

1 adaosului simultan al reactanților într-o soluție de fund cu compoziție bine precizată, metodă
care, spre deosebire de metoda secvențială, permite un bun control al pH-ului mediului de
3 precipitare, constanță a concentrației reactanților pe parcursul precipitării, omogenitate mare
a precursorului de Y-Al-Ce format.

5 Procedul de sinteză a PFLM tip YAG, luminofor aluminat de ytriu activat cu ceriu,
conform invenției, se desfășoară în două etape principale, prepararea prin coprecipitare a
7 precursorului de ytriu-aluminiu-ceriu și sinteza termică a luminoforului, din care precipitarea
se realizează la cald, prin adăugarea simultană, cu debit egal și mic, a unor volume egale
9 de soluții de uree și, respectiv, azotat de ytriu-azotat de aluminiu-azotat de ceriu având
concentrațiile în raport de 4:1, într-o soluție diluată de uree, asigurând un mediu de
11 precipitare omogen, cu pH controlat, constant, de $8,0 \pm 0,2$ pe tot parcursul procesului, urmată
de o maturare efectuată în aceleași condiții de temperatură. Precursorul de Y-Al-Ce, în care
13 raportul molar (Y+Ce) : Al este de 3 : 5 și raportul molar Y : Ce de 2,85 : 0,15...2,97 : 0,03,
este centrifugat, uscat și condiționat și se prezintă ca o pulbere înalt dispersă de culoare
15 albă, alcătuită din particule sferoidale mici și prezintă o bună aptitudine pentru luminescență.
Precursorul de Y-Al-Ce se transformă, prin sinteză termică în prezența mineralizatorilor, într-
17 o pulbere luminescentă, fluidă de culoare galbenă, cu dimensiuni relativ mici ale particulelor.

Procedul conform invenției constă în adăugarea simultană, la $60...90^{\circ}\text{C}$, sub agitare
19 energică, a unei soluții de uree $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, de concentrație $0,8...2,4 \text{ mol/l}$ și $\text{pH} = 8,0...9,0$ și,
respectiv, a unei soluții (Y, Al, Ce) $(\text{NO}_3)_3$ de concentrație $0,20...0,60 \text{ mol/l}$ și $\text{pH} = 2,5...3,5$,
21 cu un debit de $10...20 \text{ ml/min}$, într-o soluție de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $0,08...0,24 \text{ mol/l}$, cu pH de $8,0...8,2$,
maturarea 1 h la $60...80^{\circ}\text{C}$ și repaus 24 h la temperatura camerei, centrifugarea, uscarea și
23 condiționarea cu alcool izopropilic a precursorului de Y-Al-Ce, precum și calcinarea acestuia
la $1200...1600^{\circ}\text{C}$, în azot, după amestecare intimă cu 5...30% clorură de amoniu (NH_4Cl) sau
25 fluorură de cesiu sau calciu. Calcinarea poate fi repetată după măcinarea masei calcinate
cu un adaos suplimentar de mineralizator, în condiții similare de sinteză termică.

27 În cele ce urmează, se prezintă un exemplu de realizare a procedurii de preparare
a luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu, conform invenției.

29 *A. Prepararea prin coprecipitare a precursorului de Y-Al-Ce.*

Se lucrează cu soluții bine dozate de uree și, respectiv, azotat de ytriu-aluminiu-ceriu.
31 Precipitarea se execută la 80°C , într-un vas de reacție de sticlă de 2 L, prevăzut cu agitator
mecanic cu palete, iar alimentarea soluțiilor de reactanți se face cu ajutorul unei pompe
33 peristaltice. Se prepară soluțiile de reactivi de concentrația dorită, se aduc la 80°C , se verifică
pH-ul și se corectează (dacă este cazul), după cum urmează:

- 35 - 500 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ de concentrație $2,0 \text{ mol/l}$ și $\text{pH}=8,3$;
- 500 ml soluție $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de concentrație $0,5 \text{ mol/l}$ și $\text{pH} = 2,6$;
37 raportul molar Y : Ce este 2,91 : 0,09 și (Y+Ce) : Al = 3 : 5;
- 1000 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ de concentrație $0,2 \text{ mol/l}$ și $\text{pH}=8,1$ (soluție de fund).

39 Pentru corecția de pH-ului, se folosesc soluții diluate de amoniac și, respectiv, acid
azotic.

41 În vasul de reacție se introduce soluția de fund, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ($0,2 \text{ mol/l}$), se pornește
încălzirea și la $80 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, sub agitare energică, se începe adăugarea simultană a celor două
43 soluții de reactanți, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ($2,0 \text{ mol/l}$) și $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($0,5 \text{ mol/l}$), cu un
debit constant și egal de circa $14,5 \text{ ml/min}$. Pe tot parcursul procesului, pH-ul mediului de
45 precipitare se monitorizează și se corectează la valoarea $8,0 \pm 0,2$. După epuizarea
reactanților, suspensia obținută se agită moderat timp de 1 h la temperatura de precipitare
47 și se lasă în repaus 24 h. Precursorul, carbonat bazic de ytriu-aluminiu-ceriu maturat, se

RO 125533 B1

- centrifughează, se spală cu apă demineralizată, se usucă în etuvă la 115°C, timp de 3 h și se condiționează prin spălare/mojarare cu alcool izopropilic. Soluția mumă și primele ape de spălare se colectează în vederea recuperării pământurilor rare. 1
3
- Se obțin circa 25 g precursor carbonat bazic de ytriu-europiu, produs gelatinos, format din particule sferice, mici, cu distribuție uniformă, și o bună aptitudine pentru luminescență. 5
- B. Sinteza termică a luminoforului.* 7
- Se cântăresc 25,0 g precursor de ytriu-aluminiu-ceriu și 7,5 g NH₄Cl, se adaugă apă demineralizată și se omogenizează umed. Se usucă în etuvă la 115°C, se omogenizează prin mojarare, iar amestecul de sinteză se transferă într-un creuzet/nacelă de sintercorund. Calcinarea se face, în azot, la 1400°C, timp de 2 h. După răcirea probelor (în cuptor), materialul calcinat se mojarază ușor, se spală pentru îndepărtarea urmelor de mineralizator, se filtrează, usucă și se cerne. 9
11
13
- Pigmentul fotoluminescent pe bază de aluminat de ytriu activat cu ceriu PFLM-YAG obținut prin procedeul de preparare conform invenției prezintă o luminescență galbenă, strălucitoare, de scurtă durată, la expunere la radiații UV (lampă CAMAG). Spectrul de emisie luminescență înregistrat la excitare cu radiații de 450 nm (Spectrofluorimetru JASCO 6500) indică o bandă de emisie largă, centrată la 530-540 nm. Spectrul de excitare obținut la monitorizarea acestei emisii indică o sensibilitate maximă față de lumina albastră în domeniul 450-470 nm (fig. 1, care reprezintă "Spectrul de excitare (stânga) și emisie (dreapta) al pigmentului fotoluminescent YAG:Ce"). Caracteristicile de emisie și excitare ale produsului obținut sunt în concordanță cu cerințele de utilizare în LED-uri albe, cu diode electroluminescente tip GaN. 15
17
19
21
23
- Pulberea luminescentă obținută prin procedeul de sinteză conform invenției este de culoare galbenă, fluidă și omogenă din punct de vedere granulometric. Produsul PFLM tip YAG este alcătuit din aglomerate de particule sferice de dimensiuni mici 8-10 um (fig. 2, care reprezintă "Imagine SEM a probei de Y₃Al₅O₁₂:Ce preparată cu 5% NH₄Cl"). Difractograma de raze X indică o structura cubică de granat, în concordanță cu datele din literatură (fig. 3, care reprezintă "Difractograma pulberii policristaline YAG:Ce (în concordanță cu fișa PDF 79-1892 pentru cubic Y₃Al₅O₁₂)). 25
27
29

RO 125533 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui pigment fotoluminescent de culoare galbenă, pentru dispozitive optoelectronice, prin precipitare și calcinare, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se precipită și se maturează un precursor de ytriu-aluminiu-ceriu la o temperatură de 60...90°C și, prin adăugarea simultană, cu debit egal de 10...20 ml/min, a unor soluții de 0,80...2,4 mol/l de uree și, respectiv, 0,20...0,60 mol/l (Y,Al,Ce)(NO₃)₃, într-o soluție de 0,08...0,24 mol/l uree, cu pH constant de 8,0...8,2, care se menține pe toată durata procesului, rezultând un precursor omogen, într-un raport molar Y : Ce de 2,85 : 0,15...2,97 : 0,03, și într-un raport molar (Y+Ce):Al de 3:5, după care, într-o a doua etapă, acesta se calcinează la o temperatură de 1200...1600°C în atmosferă de azot, în prezența a 5...30% mineralizator ales dintre NH₄Cl sau CsF sau CaF₂, rezultând o pulbere policristalină de culoare galbenă, cu structură cubică de granat și omogenă granulometric.

5

7

9

11

13

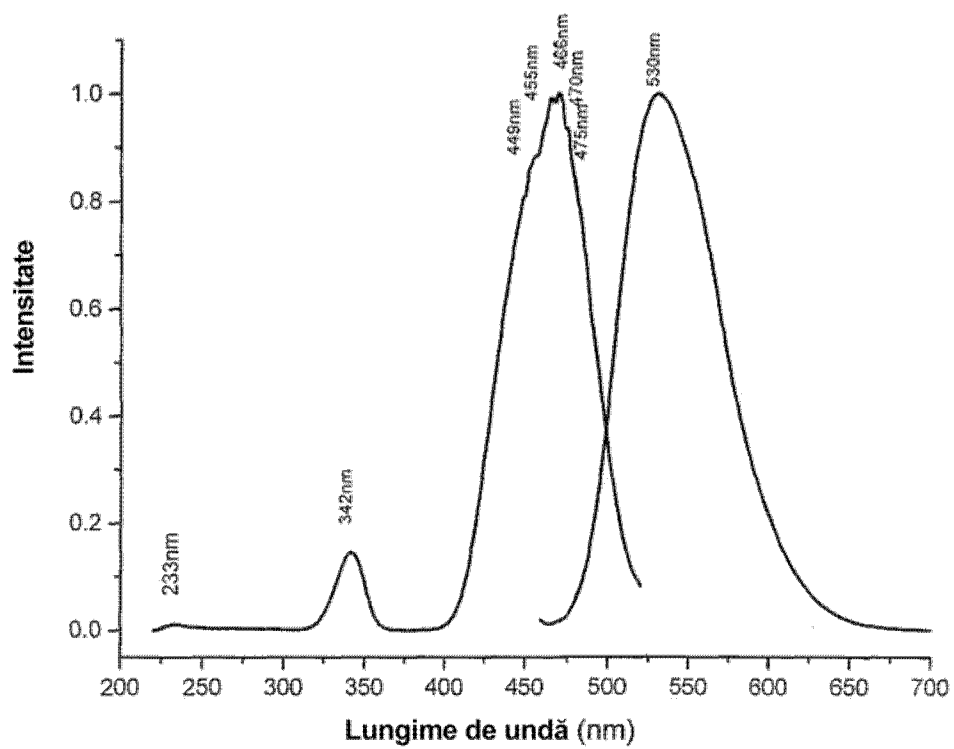


Fig. 1

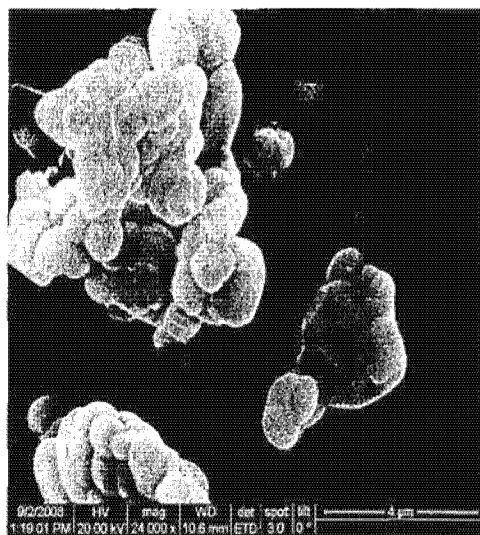


Fig. 2

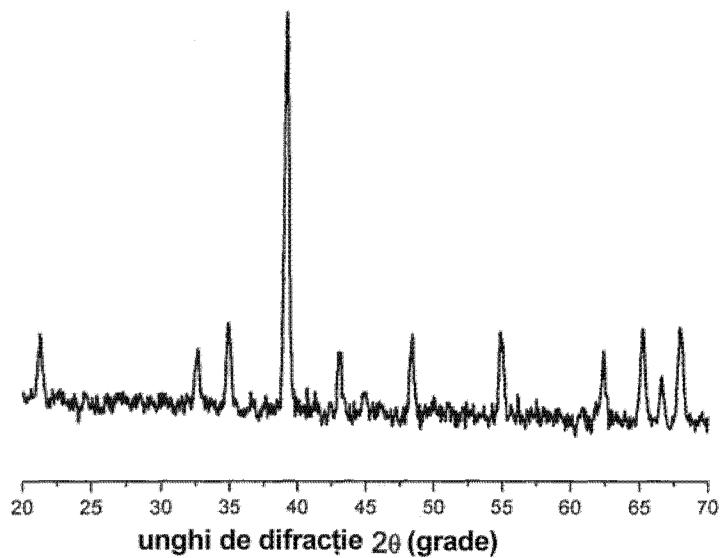


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 151/2012