



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00781**

(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;
• MORAR MARIUS, NR.175, SAT AȚEL, SB,
RO;
• VALEAN ANA MARIA, STR.PRIMĂVERII
NR.6, BL.S2, AP.278, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• NEMETH IOAN, ALEEA SCĂRIȘOARA
NR.34, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122856 B1

(54) **PIGMENT FOTOLUMINESCENT DE CULOARE GALBEN
INCANDESCENT, PENTRU TUBURI CU DESCĂRCARE ÎN
GAZE, ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTUIA**



RO 125534 B1

1 Inventția se referă la un pigment fotoluminescent de culoare galben incandescent la
excitare cu radiații ultraviolete și poate servi la confecționarea tuburilor cu descărcare în gaze
3 pentru reclame luminoase.

Pentru confecționarea tuburilor cu descărcare în gaze (tuburi modelate) pentru
5 reclame luminoase, se folosesc pulberi luminescente (pigmenți fotoluminescenți) formate din
unul sau mai mulți luminofori care se depun sub forma unui strat subțire, pe peretele interior
7 al tuburilor de sticlă, și care, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete cu lungime de undă scurtă,
prezintă luminescență în nuanțe cromatice care acoperă tot domeniul vizibil al spectrului.

9 Tuburile cu descărcare în gaze de culoare galbenă sunt extrem de solicitate pe piața
reclamelor luminoase. În general, luminoforii cu caracteristici cromatice convenabile, pe bază
11 de fosfați de metale alcalino-pământoase, au o emisie în culoare galben deschis, cu
strălucire moderată. Îmbunătățirea calitativă a tuburilor de acest tip se face prin utilizarea
13 unor tuburi de sticlă colorată, galbenă.

În brevetul **RO 122856 B1**, este prezentat un procedeu de obținere a unui pigment
15 fotoluminescent de culoare roșie, pentru tuburi cu descărcare în gaze, pe bază de oxid de
ytriu dopat cu europiu, prin precipitare și calcinare, care constă în aceea că, în prima etapă,
17 se precipită și se maturează un precursor de ytriu-europiu la 20...80°C și, în condițiile
adăugării simultane, cu debit egal și mic, de 10...20 ml/min, a unor soluții de 0,30...0,60 mol/l
19 $H_2C_2O_4$ 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 constant de $2,0 \pm 0,2$, care se menține pe toată durata procesului, obținând precursorul
21 de ytriu-europiu cristalin, omogen, într-un raport molar Y:Eu de 0,97:0,03...0,90:0,10, după
care, în etapa a doua, acesta se calcinează la 1100...1400°C, în prezența a 5...15% amestec
23 mineralizator, obținând o pulbere policristalină de culoare albă, fluidă și omogenă
granulometric.

25 De asemenea, în literatura de specialitate, documentul **KR 950004191 B1** dezvăluie
obținerea unui pigment fotoluminescent de culoare roșie prin amestecarea oxidului de indiu,
27 oxidului de ytriu și oxidului de europiu, calcinarea acestui amestec în atmosferă de hidrogen
sulfurat, la o temperatură de 700...900°C, timp de 2...8 h, măcinarea masei calcinate,
29 amestecarea cu oxid feric pentru obținerea unui pigment mixt și depunerea acestui pigment
pe un material fluorescent. Acest material fluorescent poate fi și oxidul de ytriu îmbogățit cu
31 europiu.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor prin care
33 se poate obține un pigment fotoluminescent pentru tuburi cu descărcare în gaze.

Pigmentul fotoluminescent de culoare galben incandescent, conform invenției, este
35 constituit din 70...90% aluminat de ytriu activat cu ceriu și 10...30% tantalat de ytriu activat
cu europiu și/sau terbiu.

37 Procedeu de obținere a pigmentului fotoluminescent, conform invenției, constă din
faptul că un amestec de 5...15g oxid de ytriu, 1...1,5g azotat de ceriu, și un precursor de
39 aluminiu-boemită pentru un raport $Y_2O_3:Al_2O_3$ de 3:5, precum și 5...15% CsF în greutate
raportate la matricea oxidică de bază se calcinează la o temperatură de 1300...1450°C, timp
41 de 2...4 h, din care se obține aluminat de ytriu activat cu ceriu, care se amestecă cu tantalat
de ytriu obținut prin calcinarea unui amestec conținând 0,500 moli Ta_2O_5 , (0,500-x-y) moli
43 Y_2O_3 , x moli Eu_2O_3 și y/2 moli Tb_4O_7 , și sulfat de litiu/sodiu 25...50% față de matricea oxidică,
la o temperatură de 1200...1450°C, timp de 2...4 h, din care rezultă un produs care prezintă
45 o luminescență galben-portocalie la expunere sub radiații ultraviolete cu lungimea de undă
de 254 nm.

47 În procedeu de obținere conform invenției, precursorul de aluminiu este o pulbere
de boemită rezultată prin adăugarea simultană a unei soluții 0,245...0,315 mol/l aluminat de
49 sodiu și a unei soluții 1,4...1,6 mol/l acid azotic într-o soluție de aluminat de sodiu de concentrație

RO 125534 B1

0,0245...0,0315 mol/l, cu debit egal de 6,5...12,5 ml/min, la un pH 8...9, la temperatura camerei, sub agitare, după care alumina monohidratată se usucă la 105...200°C timp de 24...48 h, se dispersează în solvenți aleși dintre amoniac, alcool izopropilic, se usucă și se cerne.

Invenția prezintă următoarele avantaje: condițiile de preparare ale precursorului de aluminiu asigură un bun control al compoziției și proprietăților acestuia și implicit a luminoforului $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Luminoforul pe bază de $YTaO_4:Eu$ utilizat pentru prima dată ca luminofor de corecție conduce la un pigment fotoluminescent cu cromatică adecvată.

Invenția de față propune o nouă compoziție de material luminescent format din luminoforul aluminat de ytriu (cod YAG) dopat cu ceriu și luminoforul tantalat de ytriu (cod YTA) activat cu europiu și/sau terbiu, și un procedeu de preparare a acestuia spre a fi utilizat ca pigment fotoluminescent de culoare galben incandescent pentru confecționarea unor tuburi cu descărcare în gaze.

Sub acțiunea radiațiilor UV de 254 nm (utilizate în tuburile cu descărcare în gaze), luminoforul aluminat de ytriu activat cu ceriu cu structură cubică de granat, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ are o emisie situată într-un domeniu spectral larg cu un maximum la 530...540 nm. Culoarea globală de luminescență și strălucirea se îmbunătățesc considerabil dacă, în materialul luminescent, se introduc unul sau doi luminofori cu emisie într-un domeniu spectral îngust situat în roșu (~612 nm) și, respectiv, verde-galben (~545 nm), sensibili la excitare cu radiații UV scurte. Această cerință este îndeplinită de luminoforul tantalat de ytriu $YTaO_4$ activat cu europiu și/sau terbiu, propus de prezenta invenție.

Pentru a putea fi utilizat la confecționarea prin pastare a tuburilor modelate, un pigment luminescent trebuie să respecte anumite cerințe specifice: emisie luminescentă puternică, strălucitoare în domeniul spectral dorit, compoziție granulometrică uniformă cu particule cu forme cât mai regulate și încărcătură energetică superficială redusă (suprafață specifică relativ mică) spre a permite aplicarea prin tehnica pastării a unui strat cât mai uniform, stabilitate termică mare spre a putea fi procesat termic simultan cu tubul etc.

Matricele oxidice alese, aluminatul de ytriu cu structură cristalină cubică, tip YAG și, respectiv, tantalatul de ytriu cu structură cristalină monoclinică, tip YTA, asigură o bună înglobare a ionilor activatori ceriu și, respectiv, europiu/terbiu, iar pigmentul luminescent obținut este rezistent la tratamentul termic din timpul procesului de confecționare a tuburilor și prezintă rezistență mecanică bună.

Pulberea de boemită se prepară printr-o metodă originală, metoda adaosului simultan al reactanților aluminat de sodiu și acid azotic, într-o soluție diluată de aluminat de sodiu, metodă care asigură obținerea unui precursor omogen granulometric, cu un grad mare de dispersie, ceea ce asigură o bună reactivitate a materialului implicat în sinteza termică. Luminoforul YTA din compoziție, tantalat de ytriu activat cu europiu/terbiu, se prepară prin reacție în stare solidă, din amestec de oxizi și sulfat de litiu/sodiu ca mineralizator.

Procedeu de sinteză a pigmentului PFLM tip YAG-YTA pe bază de aluminat de ytriu activat cu ceriu (YAG) și tantalat de ytriu activat cu terbiu și/sau europiu (YTA) conform invenției se desfășoară în trei etape:

- 1) Sinteza luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu (YAG).
- 2) Sinteza luminoforului tantalat de ytriu activat cu europiu/terbiu (YTA).
- 3) Obținerea pigmentului fotoluminescent cu luminescență galben incandescent, compoziția mixtă PFLM tip YAG-YTA.

1) Sinteza luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu (YAG) conform invenției se face prin reacție în stare solidă, pornind de la un amestec de oxid de ytriu, azotat de ceriu și boemită ca precursor de aluminiu, la care se adaugă florura de cesiu ca mineralizator.

RO 125534 B1

1 Sinteza luminoforului tip YAG conform invenției implică parcurgerea a doua etape
preparative, și anume: a. sinteza boemitei, precursor de aluminiu și b. sinteza termică a
3 luminoforului tip YAG .

Sinteza boemitei, precursor de aluminiu, conform invenției, se face printr-un procedeu
5 original bazat pe tehnica adaosului simultan al reactanților, aluminat de sodiu (0,245...0,315
mol/l Al_2O_3) și acid azotic (1,4...1,6 mol/l), într-o soluție de fund formată din soluție de
7 aluminat de sodiu diluată de 10 ori. Reactanții se adaugă cu viteză egală, cu un debit de
6,5...12,5 ml/min. Precipitarea are loc la temperatura camerei, sub agitare energică, la un
9 pH al mediului de reacție de 8,0...9,0. Produsul format, alumina monohidratată, se separă
prin centrifugare, se usucă/maturează la 105...200°C, timp de 24...48 h, se dispersează în
11 solvenți specifici (amoniac, alcool izopropilic), se usucă și se cerne.

Sinteza termică a luminoforului tip YAG conform invenției se face prin calcinarea la
13 temperatură ridicată, într-o atmosferă controlată, a unui amestec de sinteză care conține oxid
de ytriu, azotat de ceriu ca furnizor de Ce_2O_3 și alumină monohidratată (boemită) ca
15 precursor de aluminiu și fluorură de cesiu ca mineralizator. Amestecul de sinteză se dozează
astfel încât să corespundă formulării: $2,91 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,09 \text{ Ce}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. În acest scop, se
17 omognizează umed, într-o capsulă de porțelan, un amestec care conține 5...15 g Y_2O_3 ;
1...1,5 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, boemită corespunzător obținerii Al_2O_3 pentru raportul $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$
19 de 3 : 5, și CsF (5...15% raportă la matricea oxidică de bază), se usucă și se calcinează la
1300...1450°C, timp de 2...4 h. Pentru calcinare în atmosferă controlată, se utilizează un set
21 de 2 creuzete de sintercorund cu capac, puse unul în altul, spațiul dintre ele fiind pe jumătate
umplut cu cărbune granulat (sistem C/aer). Produsul se condiționează prin
23 mojarare/măcinare și spălare cu apă demineralizată, pentru îndepărtarea urmelor de
minealizator, se filtrează, se usucă și se cerne.

25 În continuare, se prezintă trei exemple de realizare a prezentei invenții.

Prepararea luminoforului tip YAG

27 **Exemplul 1.** Se prepară precursorul de aluminiu, boemită, printr-o procedură
originală care constă în adăugarea simultană a reactanților, aluminat de sodiu [$\text{NaAl}(\text{OH})_4$]
29 și acid azotic (HNO_3) într-o soluție de fund care conține aluminat de sodiu. Precipitarea se
efectuează într-un vas de reacție prevăzut cu un agitator mecanic cu palete, iar alimentarea
31 reactanților se face cu ajutorul unei pompe peristaltice. Se prepară soluțiile de reactivi de
concentrație dorită, se verifică pH-ul și se corectează, dacă este cazul, după cum urmează:

33 - 250 ml soluție aluminat de sodiu care conține 0,25 mol/l Al_2O_3 și are pH-ul 13;

35 - 250 ml soluție HNO_3 de concentrație 1,45 mol/l și pH = 1,0;

37 - 500 ml soluție aluminat de sodiu care conține 0,025 mol Al_2O_3 și are pH-ul 9
(soluție fund); ajustarea pH-ului se face cu HNO_3 1,45 mol/l.

37 În vasul de reacție se introduce soluția de fund care conține 0,025 mol/l Al_2O_3 , și la
temperatura camerei, sub agitare energică, se începe adăugarea simultană a celor două
39 soluții de reactanți, soluție de aluminat de sodiu (conține 0,25 mol/l Al_2O_3) și soluție de acid
azotic (conține 1,45 mol/l HNO_3), cu un debit constant și egal de circa 6,25 ml/min. În același
41 timp, pH-ul masei de reacție este menținut, prin corectare, în intervalul 8,5...9,0. Corecția se
face, dacă este necesar, prin adaosul unor cantități mici din soluțiile de reactanți de
43 precipitare, aluminat de sodiu și, respectiv, acid azotic. Suspensia obținută se agită timp de
1 h la temperatura camerei și se lasă la maturat 24 h. Precipitatul obținut se separă prin
45 centrifugare, se spală cu apă demineralizată și se usucă 24 h la 110°C. Produsul se
macină/mojarează ușor, se condiționează prin spălare cu soluție amoniacală și alcool
47 izopropilic, se filtrează, se usucă la 110°C, timp de 1 h și se cerne. Se obțin circa 15 g
boemită ($\eta \sim 95\%$).

RO 125534 B1

Sinteza termică a luminoforului YAG se face prin calcinarea amestecului de sinteză format din 12,6518 g boemită $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pierdere de masă ~36,6%) preparată printr-o metodă originală conform invenției, 10,3696 g Y_2O_3 ; 1,2212 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ și 1,6272 g CsF. Amestecul se omogenizează umed într-o capsulă de porțelan, se usucă la 110°C, timp de 1 h și se calcinează la 1200°C, timp de 4 h, în sistem C/aer. Produsul se condiționează prin mojarare/măcinare și spălare cu apă demineralizată, se filtrează, se usucă la 110°C, timp de 1 h și se cerne.

2. Sinteza luminoforului tantalat de ytriu (YTA) conform invenției se realizează prin reacție în stare solidă, pornind de la un amestec care conține oxid de ytriu și oxid de tantal, pentru formarea rețelei gazdă, oxid de terbiu și oxid de europiu ca furnizori de ioni activatori și sulfat alcalin ca agent de mineralizare. Procedul de sinteză conform invenției este relativ simplu și implică: a. prepararea amestecului de sinteză și b. sinteza termică și condiționarea luminoforului.

Prepararea amestecului de sinteză se realizează prin omogenizarea umedă a amestecului de sinteză care conține (0,500 - x-y) moli Y_2O_3 , x moli Eu_2O_3 , y/2 moli Tb_4O_7 și 0,500 moli Ta_2O_5 , unde $x = 0 \dots 0,05$ și $y = 0 \dots 0,05$, precum și sulfatul de litiu/sodiu ca agent de mineralizare în proporție de 25...50% din matricea oxidică. Sinteza termică se face prin calcinare în aer la 1200...1450, timp de 2...4 h. După răcire, masa calcinată se condiționează prin spălare, uscare și cernere.

Prepararea luminoforului tip YTA

Exemplul 2. Se cântăresc cu exactitate: 1,4516 g (0,450 moli) Y_2O_3 ; 3,15645 g (0,500 moli) Ta_2O_5 ; 0,1257g (0,0250 moli) Eu_2O_3 ; 0,1335 g (0,0125moli) Tb_4O_7 , și 1,4601 g (30%) Li_2SO_4 . Amestecul se mojarază timp de 10 min într-o capsulă de porțelan cu 25 ml acetonă și se usucă la 110°C, timp de 30 min. Amestecul omogen se trece în creuzete de sintercorund acoperite și se calcinează la 1200°C în aer, timp de 4 h. După răcirea lentă, masa calcinată se condiționează prin spălare repetată cu apă demineralizată, uscare la 110°C și cernere prin site de plastic.

3. Obținerea pigmentului fotoluminescent tip YAG-YTA

Pigmentul fotoluminescent tip YAG-YTA se obține prin amestecarea uscată a 10 g luminofor aluminat de ytriu activat cu ceriu, tip YAG cu 1,1...4,3 g tantalat de ytriu activat cu terbiu/europiu, luminofor tip YTA.

Prepararea unui pigment fotoluminescent tip YAG-YTA

Exemplul 3. Se cântăresc cu exactitate 3 g luminofor tip tantalat de ytriu activat cu terbiu și europiu preparat conform exemplului 2 și 7 g luminofor tip aluminat de ytriu activat cu ceriu, obținut conform exemplului 1. Se amestecă uscat, într-un flacon de material plastic bine închis, prin scuturare cu bile de cauciuc.

Produsul obținut conform invenției, și anume pigmentul fotoluminescent de culoare galben incandescent, PFLM tip YAG-YTA, se prezintă ca o pulbere policristalină de culoare galbenă, relativ fluidă, ușor de aplicat pe pereții interiori ai tuburilor modelate, acoperite cu adeziv.

Pigmentul PFLM tip YAG-YTA, la expunere sub radiații ultraviolete de 254 nm (lampă UV), prezintă o luminescență galbenă portocalie strălucitoare. La excitare cu radiații UV de 254 nm, spectrul de emisie luminescentă (Spectrofluorimetru Wavel JASCO FP 6500) prezintă o serie de benzi specifice, relativ înguste, la 545 și 550 nm, asociate cu Tb și 594 și 614 nm, asociate cu Eu, și două benzi ceva mai largi, la 365 și 548 nm, corelate cu Ce încorporat în structura aluminatului de ytriu (figura care reprezintă "Spectrul de emisie al pigmentului fotoluminescent YAG -YTA (stânga), amestec de luminofor tip YAG (dreapta sus) și luminofor tip YTA (dreapta jos)").

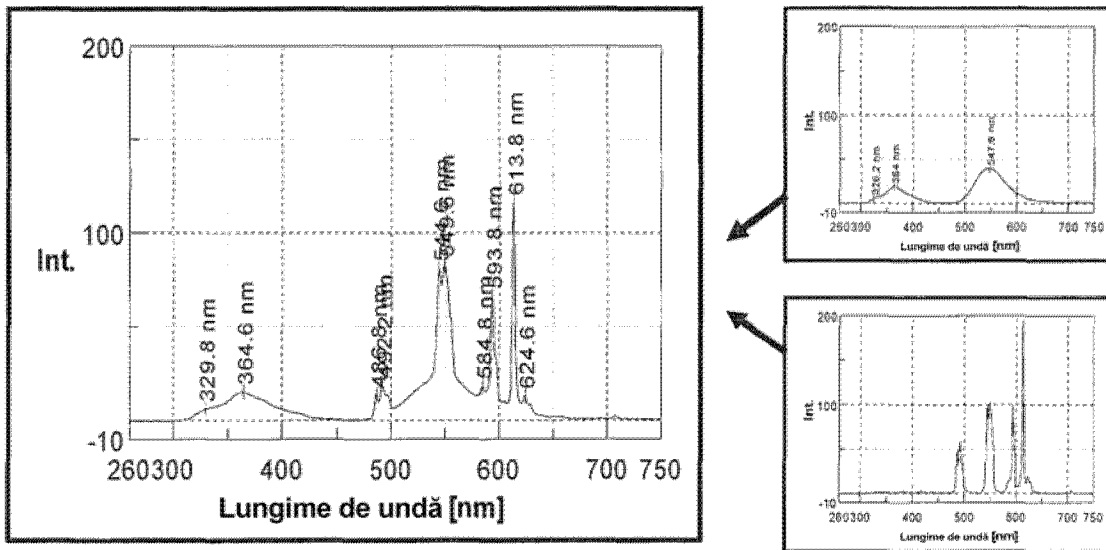
RO 125534 B1

- 1 Pigmentul fotoluminescent preparat conform invenției poate fi utilizat cu succes la confecționarea prin tehnica pastării a tuburilor cu descărcare în gaze pentru reclame
- 3 luminoase de culoare galbenă, strălucitoare.

RO 125534 B1

Revendicări

1. Pigment fotoluminescent de culoare galben incandescent, **caracterizat prin aceea că este constituit din 70...90% aluminat de ytriu activat cu ceriu și 10...30% tantalat de ytriu activat cu europiu și/sau terbiu.** 1 3 5
2. Procedeu de obținere a pigmentului fotoluminescent definit în revendicarea 1. **caracterizat prin aceea că un amestec de 5...15 g oxid de ytriu, 1...1,5 g azotat de ceriu și un precursor de aluminiu-boemită pentru un raport $Y_2O_3:Al_2O_3$ de 3:5, precum și 5...15% CsF în greutate raportate la matricea oxidică de bază se calcinează la o temperatură de 1300...1450°C, timp de 2...4 h, din care se obține aluminat de ytriu activat cu ceriu, care se amestecă cu tantalat de ytriu obținut prin calcinarea unui amestec conținând 0,500 moli Ta_2O_5 , (0,500-x-y) moli Y_2O_3 , x moli Eu_2O_3 și y/2 moli Tb_4O_7 , și sulfat de litiu/sodiu 25...50% față de matricea oxidică, la o temperatură de 1200...1450°C, timp de 2...4 h, din care rezultă un produs care prezintă o luminescență galben-portocalie la expunere sub radiații ultraviolete cu lungimea de undă de 254 nm.** 7 9 11 13 15
3. Procedeu de obținere conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că precursorul de aluminiu este o pulbere de boemită rezultată prin adăugarea simultană a unei soluții 0,245...0,315 mol/l aluminat de sodiu și a unei soluții 1,4...1,6 mol/l acid azotic într-o soluție de aluminat de sodiu de concentrație 0,0245...0,0315 mol/l, cu debit egal de 6,5...12,5 ml/min, la un pH 8...9, la temperatura camerei, sub agitare, după care alumina monohidratată se usucă la 105...200°C, timp de 24...48 h, se dispersează în solvenți aleși dintre amoniac, alcool izopropilic, se usucă și se cerne.** 17 19 21



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 152/2012