



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01099

(22) Data de depozit: 12.11.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
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;

• MORAR MARIUS, NR.175, SAT AȚEL, SB,  
RO;  
• MUREȘAN LAURA-ELENA,  
STR. PARĂNG NR.37, BL.T2, AP.126,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• NEMETH IOAN, ALEEA SCĂRIȘOARA  
NR.34, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• BICA ECATERINA,  
ALEEA INDEPENDENȚEI, BL.5, AP.8,  
CLUJ NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PIGMENȚI  
FOTOLUMINESCENȚI DE CULOARE GALBEN-PORTOCALIE  
PENTRU DISPOZITIVE DE ILUMINAT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor pigmenți fotoluminescenți utilizați pentru dispozitive de iluminat. Procedeu conform invenției constă din aceea că, într-o primă etapă, este preparat precursorul Y-Gd-Al-Ce pe cale umedă, prin precipitare la o temperatură de 60...90°C, adăugând simultan azotat de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu și uree în raport de 1:4, la o soluție diluată de uree, la o valoare pH de 8,0...8,2, urmată de maturarea, centrifugarea și separarea

precursorului Y-Gd-Al-Ce, care se usucă și, în a doua etapă, se desfășoară sinteza termică la o temperatură de 1200...1600°C, în azot, cu clorură de amoniu sau floruri alcaline sau alcalino-pământoase, ca mineralizator, din care rezultă o pulbere omogenă granulometric, policristalină, de culoare galben- portocalie.

Revendicări: 4

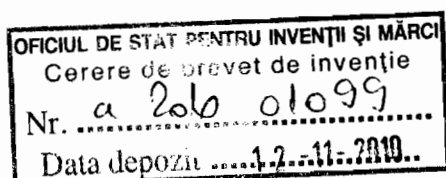


**PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PIGMENTI FOTOLUMINESCENTI DE CULOARE GALBEN-PORTOCALIE PENTRU DISPOZITIVE DE ILUMINAT**

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor pigmenți fotoluminescenți (PFLM) pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu care, la excitare cu radiații ultraviolete sau lumină albastră, prezintă o luminescență de culoare galben-portocalie. Produsele PFLM propuse prin prezenta invenție pot fi folosite la confecționarea unor dispozitive pentru iluminatul general, diode emițătoare de lumină albă (w-LEDs white light-emitting-diodes) sau pentru iluminatul special, tuburi cu descarcare în gaze (GDT gas discharge tubes).

Pentru confecționarea diodelor emițătoare de lumină albă w-LEDs se folosesc pulberi luminescente formate din unul sau mai mulți luminofori care convertesc lumina ultravioletă sau albastră a diodei electroluminescente în lumină albă. Prin invenția de față se propune un procedeu de preparare a unui PFLM care, sub acțiunea radiațiilor luminoase emise de dioda electroluminescentă tip GaN emite lumină galbenă care, combinată cu lumina albastră reziduală, dă lumina albă. Pigmentul fotoluminescent are la bază luminoforul aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu. Produsul este derivat din aluminatul de ytriu, denumit și granat de ytriu și aluminiu, dopat cu ceriu  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (notat YAG:Ce) și se formează prin înlocuirea parțială a ionilor de ytriu cu ioni de gadolinu. Luminoforul astfel obținut are formula generală  $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  și va fi notat YGAG:Ce. În general, la confecționarea w-LEDs se folosește luminoforul YAG:Ce cu emisie luminescentă centrată la ~530 nm. Matricea oxidică de YGAG aleasă prin prezenta invenție asigură o bună înglobare a ionilor activatori (ceriu) și determină deplasarea emisie luminescente spre lungimi de undă undă mai mari (~ 545-555 nm).

Pentru confecționarea tuburilor cu descărcare în gaze se folosesc pigmenți fotoluminescenți sensibili la radiații UV-254 nm, cu emisie în nuanțe cromatice pe întreg domeniul spectral, în concordanță cu cerințele de realizare a tuburilor modelate din reclamele luminoase. Invenția de față propune utilizarea luminoforului YGAG:Ce la prepararea unor pigmenți fotoluminescenți cu nuanțe cromatice variate, pentru confecționarea GDT. Pentru a mări sensibilitatea luminoforului YGAG:Ce la radiații UV-254, invenția propune amestecarea acestuia cu luminofori de corecție din clasa tantalatului de ytriu  $YTaO_4$  (notat YTA) cu emisie în domeniul spectral roșu (YTA:Eu) și/sau verde (YTA:Tb). Se obțin astfel pigmenți fotoluminescenți notați YGAG-YTA care pot fi utilizați cu succes la confecționarea GDT cu emisie în domeniul spectral verde-galben-portocaliu.



Pentru a putea fi utilizați la confecționarea w-LEDs sau a GDTs, pigmenții fotoluminescenți trebuie să respecte anumite cerințe specifice: emisie luminescentă puternică, strălucitoare în domeniul spectral menționat (galben-portocaliu), sensibilitate la radiația vizibilă, albastră, emisă de dioda electroluminescentă excitantă și respectiv radiația UV emisă de catodul tubului de descărcare în gaze, compoziție granulometrică uniformă cu particule cu forme regulate și suprafață specifică relativ mică spre a permite atât dispersia în matricea polimerică utilizată la confecționarea w-LEDs, cât și depunerea uniformă a stratului de PFLM pe pereții tubului, etc.

Invenția de față propune un procedeu de preparare a unor pigmenți fotoluminescenți pe bază de aluminat de ytriu- gadolinu dopat cu ceriu preparat printr-o metodă originală. Sinteza unui luminofor cu formula generală  $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  (notat YGAG:Ce) cu proprietăți luminescente superioare și caracteristici granulometrice convenabile se poate realiza prin stabilirea unei corelații între caracteristicile fizico-chimice ale precursorului de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu și condițiile de sinteză termică (mineralizator, regim de calcinare). Proprietățile pulberii luminescente obținute sunt determinate de calitatea precursorului de Y-Gd-Al-Ce care, la rândul ei, este determinată de omogenitatea mediului de precipitare și de constanța parametrilor tehnologici care controlează formarea precursorului.

Conform datelor din literatură, luminoforul tip YGAG :Ce se poate obține prin calcinarea la temperatură ridicată, în prezență de mineralizatori, a unui amestec de oxid de ytriu, oxid de gadolinu, oxid de aluminiu și oxid de ceriu sau a unor compuși generatori de oxizi -*metoda ceramică, prin reacție în stare solidă*, sau prin calcinarea unui precursor oxidic obținut pe cale umedă, prin coprecipitarea cationilor de  $Y^{3+}$ -  $Gd^{3+}$ -  $Al^{3+}$ -  $Ce^{3+}$  cu specii anionice tip hidroxid sau carbonat -*metoda chimică umedă*. Precipitatul de ytriu-gadolinu - aluminiu-ceriu, precursor de Y-Gd-Al-Ce, se poate prepara prin co-precipitare din soluții de azotat, sulfat, clorură de ytriu, gadolinu, aluminiu și ceriu și, respectiv, uree, acid oxalic, oxalat de amoniu/sodiu, carbonat de amoniu/sodiu sau amoniac. Conform datelor din literatura de specialitate, metoda de co-precipitare folosită în mod curent este prin adăugarea succesivă a reactivilor de precipitare, *metoda adaosului secvențial al reactanților- SeqAdd*.

*Problema tehnică pe care o rezolvă invenția* este modul de obținere a luminoforului pe bază de YGAG :Ce din componența produselor PFLM. Invenția propune prepararea YGAG :Ce prin *metoda adaosului simultan al reactanților* într-o soluție de fund cu compoziție bine precizată. Spre deosebire de metoda secvențială, această *metodă SimAdd* permite un bun control al pH-ului mediului și al concentrației reactanților pe toată durata precipitării, asigurând astfel un mediu de precipitare uniform. Condițiile de precipitare astfel alese



asigură obținerea unui precursor de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu (Y-Gd-Al-Ce) omogen, cu o bună aptitudine pentru luminescență și care, prin sinteză termică, conduce la obținerea unui produs care corespunde calitativ utilizării ca PFLM la confecționarea w-LEDs. O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția este îmbunătățirea performanțelor YGAG :Ce pentru a corespunde cerințelor de utilizare la confecționarea GDTs. Se propune astfel prepararea unor noi tipuri de PFLM cu eficiență crescută, produsae care se obțin prin amestecarea fizică a luminoforului YGAG:Ce, preparat conform invenției, cu luminofori de corecție pe bază de tantalat de ytriu dopat cu Eu/Tb.

Procedeul de sinteză al YGAG :Ce se desfășoară în două etape și anume 1) prepararea precursorului de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu și 2) sinteza termică.

1) Precursorul de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu se obține prin *SimAdd*, în condițiile în care precipitarea are loc la 60...90°C sub agitare continuă, cu o strictă monitorizare a pH-ului mediului de reacție. In acest scop, volume egale de soluție de azotat de ytriu –gadolinu-aluminiu-ceriu și respectiv uree, la un raport al concentrațiilor de 1 :4, se adaugă simultan, cu debite egale și mici, într-o soluție diluată de uree, cu pH păstrat constant la 8.0...8,2 pe tot parcursul procesului. După maturare, centrifugare și uscare, se separă un precursor de Y-Gd-Al-Ce, în care raportul molar (Y+Gd) :Ce este de 0,97:0,03 ... 0,85 : 0,15, raportul molar Gd : (Gd+Y) este de 0.25...0.75 și raportul molar (Y+Gd+Ce) : Al este de 3 : 5.

2) Sinteza termică are loc la 1200-1600°C, în azot, în prezență de clorură de amoniu sau fluoruri alcaline sau alcalino pământoase ca mineralizator. După spălarea produsului calcinat, se obține o pulbere policristalină de culoare galben-portocalie, înalt dispersă, cu structură cristalină cubică, tip granat și care, la excitare cu radiații ultraviolete sau albastre, prezintă o luminescență galben-portocalie. Produsul obținut YGAG :Ce are formula generală  $Y_{3-x-y}Gd_xCe_yAl_5O_{12}$ , unde  $x=0.25...0.75$  și  $y= 0.03...0.015$ .

Produsul YGAG :Ce este foarte sensibil la radiații Vis de 450-470 nm și poate fi utilizat ca PFLM galben la confecționarea dispozitivelor w-LEDs care conțin o diodă electroluminescentă cu emisie în același domeniu spectral (albastru). Produsul YGAG :Ce se poate utiliza la obținerea unor noi tipuri de PFLM prin amestecare cu luminofori de corecție. In acest scop, invenția propune prepararea unor tipuri de PFLM formați din 95...80% YGAG :Ce și 5-20% luminofor pe bază de tantalat de ytriu  $YTaO_4$  (notat YTA) cu emisie în domeniul spectral roșu (YTA-Eu) și/sau verde (YTA :Tb). Pigmenții YGAG-YTA astfel obținuți se caracterizează printr-o sensibilitate ridicată la radiații UV-254 nm și pot fi utilizați la confecționarea dispozitivelor GDTs cu nuanțe cromatice în domeniul verde-galben-portocaliu.



Procedeul de sinteză a luminoforului aluminat de ytriu-gadolinu activat cu ceriu conform invenției constă în adăugarea simultană, la 70...90°C, sub agitare energetică a unei soluții de uree,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  de concentrație 0.8...2.4 mol/l și pH = 8.0...9.0 și respectiv a unei soluții  $(\text{Y, Gd, Al, Ce})(\text{NO}_3)_3$  de concentrație 0,20...0,60 mol/l și pH = 2.5...3.5, cu un debit de 10...20 ml/min, într-o soluție de  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  0,08...0,24 mol/l, cu pH de 8.0...8.2, maturarea 1h la 80°C...100°C și repaos 1...24 h la temperatura camerei, centrifugarea și uscarea precursorului de Y-Gd-Al-Ce, precum și calcinarea acestuia la 1200...1600°C, în azot, după amestecare intimă cu 5...30% clorură de amoniu ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) sau fluoruri de metale alcaline sau alcalino-pământoase ( $\text{CsF}$ ,  $\text{CaF}_2$  etc). Calcinarea poate fi repetată în condiții similare de sinteză termică, după măcinarea masei calcinate cu un adaos suplimentar de mineralizator,

Procedeul de preparare a pigmentilor fotoluminescenți conform invenției are avantajul că aceștia au în componență un luminofor de bază aluminat de ytriu-gadolinu activat cu ceriu de bună calitate obținut prin metoda *SimAdd*, în condiții de precipitare controlate (pH-ul mediului, concentrația reactanților) ceea ce determină îmbunătățirea calității precursorului și implicit a luminoforului. În plus, metoda *SimAdd* utilizată asigură o bună reproductibilitate a caracteristicilor produselor elaborate. Alt avantaj al procedurii de preparare a pigmentilor fotoluminescenți conform invenției este că luminoforul de bază, aluminat de ytriu-gadolinu activat cu ceriu se obține printr-o metodă de preparare simplificată, fără etapa de omogenizare/măcinare specifică procedeelor în stare solidă. Omogenitatea precursorului de ytriu-gadolinu-aluminu- ceriu obținut prin *SimAdd* precum și utilizarea unor agenți mineralizatori solubili în fluidul de amestecare, permite eliminarea etapei, fără a afecta calitatea produsului finit. De asemenea, procedeul de preparare a YGAG :Ce conform invenției permite sinteza luminoforului YGAG:Ce în condiții termice mai blânde decât în metoda ceramică.

În ceea ce privește procedeul de preparare conform invenției a pigmentilor fotoluminescenți de amestec tip YGAG –YTA, acesta se desfășoară în trei etape și anume : 1) sinteza luminoforului de bază tip YGAG :Ce, aluminat de ytriu-gadolinu activat cu ceriu , conform procedurii descrise, 2) sinteza luminoforului de corecție tip YTA, tantalat de ytriu dopat cu europiu/terbiu și 3) obținerea PFLM tip YGAG-YTA, amestec aluminat de ytriu – gadolinu dopat cu ceriu și tantalat de ytriu dopat cu terbiu și/sau europiu.

1) Sinteza luminoforului aluminat de ytriu activat cu ceriu (YGAG :Ce) conform invenției se face pe cale umedă, prin metoda *SimAdd*, în modul deja descris.



2) Sinteza luminoforului tantalat de ytriu dopat cu Tb/Eu (YTA :Tb ; YTA :Eu) conform invenției se realizează prin reacție în stare solidă, pornind de la un amestec care conține oxid de ytriu și oxid de tantal (generatori de rețea gazdă), oxid de terbiu sau oxid de europiu (furnizori de ioni activatori) și sulfat alcalin (mineralizator). Procedul de sinteză conform invenției este simplu și implică prepararea amestecului de sinteză, 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  $x=0...0.05$  și  $y = 0...0.05$  precum și 25...50% sulfat de litiu/sodiu. Sinteza termică se desfășoară prin calcinare în aer, la 1200...1450 timp de 2...4 ore. După răcire, masa calcinată se condiționează prin spălare, uscare și cernere.

3)Obținerea pigmentilor fotoluminescenți tip YGAG-YTA se realizează prin amestecarea uscată a 10 g luminofor aluminat de ytriu-gadolinu activat cu ceriu, (YGAG :Ce) cu 0.5...2.0 g tantalat de ytriu dopat cu terbiu și/sau tantalat de ytriu dopat cu europiu (YTA :Tb ; YTA :Eu).

În cele ce urmează se prezintă o serie de exemple de obținere a luminoforului de bază, aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu (tip YGAG :Ce) în două variante, a luminoforilor de corecție tantalat de ytriu dopat cu europiu (tip YTA :Eu) și tantalat de ytriu dopat cu terbiu (tip YTA :Tb) precum și a produselor PFLM de amestec, pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, corectat cu adaos de tantalat de ytriu dopat cu terbiu (tip YGAG :Ce -YTA- :Tb) sau tantalat de ytriu dopat cu terbiu și/ europiu (YGAG :Ce -YTA :Eu -YTA :Tb).

**Exemplul 1.** Obținerea luminoforului aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu cu un conținut de 75% Gd cu formula generală  $Y_{2.22}Gd_{0.75}Ce_{0.03}Al_5O_{12}$ .

Prepararea precursorului de Y-Gd-Al-Ce se face prin metoda SimAdd, cu utilizarea unor solutii bine dozate de uree și respectiv azotat de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu. 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 peristaltice. Se prepară soluțiile de reactivi de concentrația dorită, se aduc la 80°C, se verifică pH-ul și se corectează, după cum urmează:

- 500 ml soluție  $(NH_2)_2CO$  de concentrație 2.0 mol/l și pH=8.3;
- 500 ml soluție  $Y(NO_3)_3$ -  $Gd(NO_3)_3$  - $Al(NO_3)_3$  -  $Ce(NO_3)_3$  de concentrație 0.5 mol/l și pH =3.0; raportul molar Y:Gd :Ce este 2.22:0.75:0.03 și (Y+Gd+Ce) : Al = 3 : 5;



- 1000 ml soluție  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  de concentrație 0.2 mol/l și  $\text{pH}=8.1$  (soluție de fund). Pentru corecția de  $\text{pH}$  se folosesc solutii diluate de amoniac si respectiv acid azotic.

În vasul de reacție se introduce soluția de fund,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (0.2 mol/l) se pornește încălzirea și la  $80\pm 0.2^\circ\text{C}$ , sub agitare energetică, se începe adăugarea simultană a celor două soluții de reactanți,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (2.0 mol/l) și  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{-Gd}(\text{NO}_3)_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0.5 mol/l) cu un debit constant și egal de circa 14.5 ml/min. Pe tot parcursul procesului,  $\text{pH}$ -ul mediului de 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 și se lasă în repaos 1 h. Precursorul, carbonat bazic de ytriu-aluminiu-ceriu maturat se centrifughează, se spală cu apă demineralizată și se usucă la  $115^\circ\text{C}$  timp de 3 h. Soluția muma și primele ape de spălare se colectează în vederea recuperării pământurilor rare.

Se obține un precursor de Y-Gd-Al-Ce format în principal din carbonat bazic de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu, produs gelatinos, format din particule sferice, mici, cu distribuție uniformă, și o bună aptitudine pentru luminescență.

*Sinteza termică a luminoforului  $\text{Y}_{2.22}\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se realizează prin calcinare la  $1200^\circ\text{C}$  în atmosferă de azot. În acest scop, se cântăresc 25.0 g precursor de Y-Gd-Al-Ce și 7.5g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se omogenizează prin mojarare cu apă demineralizată și se usucă în etuvă la  $115^\circ\text{C}$ . Amestecul de sinteză obținut se transferă într-o fiolă de cuarț semi-închisă și se calcinează timp de 2 h. După răcirea probelor, materialul calcinat se mozarează ușor, se spală pentru îndepărtarea urmelor de mineralizator, se filtrează, usucă și se cerne.*

**Exemplul 2.** Obținerea luminoforului aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, cu un conținut de 25% Gd cu formula generală  $\text{Y}_{0.72}\text{Gd}_{2.25}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

*Prepararea precursorului de Y-Gd-Al-Ce se face după procedura descrisă în Exemplul 1, cu deosebirea că se lucrează cu soluții bine dozate de uree și respectiv azotat de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu cu o concentrație corespunzătoare produsului dorit și anume :*

- 500 ml soluție  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  de concentrație 2.0 mol/l și  $\text{pH}=8.3$ ;
- 500 ml soluție  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{-Gd}(\text{NO}_3)_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3$  de concentrație 0.5 mol/l și  $\text{pH}=3.0$ ; raportul molar  $\text{Y}:\text{Gd}:\text{Ce}$  este  $0.72:2.25:0.03$  și  $(\text{Y}+\text{Gd}+\text{Ce}) : \text{Al} = 3 : 5$ ;
- 1000 ml soluție  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  de concentrație 0.2 mol/l și  $\text{pH}=8.1$  (soluție de fund). Pentru corecția de  $\text{pH}$  se folosesc solutii diluate de amoniac si respectiv acid azotic.

*Sinteza termică a luminoforului  $\text{Y}_{0.72}\text{Gd}_{2.25}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se face la  $1200^\circ$  timp de 2 ore, în atmosferă de azot. Se procedează în modul descris în Exemplul 1.*



**Exemplul 3.** Obținerea luminoforului tantalat de ytriu dopat cu europiu,  $YTaO_4:Eu$

Se cântăresc cu exactitate: 2.540 g (0.450moli)  $Y_2O_3$ ; 5.524 g (0.500moli)  $Ta_2O_5$ ; 0.440g (0.05 moli)  $Eu_2O_3$  și 2.551g (30%)  $Li_2SO_4$ . Amestecul se mojară timp de 10 minute cu acetonă și se usucă la  $110^\circ C$  timp de 30 minute. Amestecul omogen se transferă în creuzete de sintercorund acoperite și se calcinează la  $1200^\circ C$ , timp de 4 ore. După răcire, masa calcinată se condiționează prin spălare repetată cu apă demineralizată și uscare la  $110^\circ C$ .

**Exemplul 4.** Obținerea luminoforului tantalat de ytriu dopat cu terbiu,  $YTaO_4:Tb$

Se cântăresc cu exactitate: 3.50 g (0.465moli)  $Y_2O_3$ ; 7.365 g (0.500moli)  $Ta_2O_5$ ; 0.436g (0.018moli)  $Tb_4O_7$  și 5.650g (50%)  $Li_2SO_4$ . Amestecul se mojară timp de 10 minute cu acetonă și se usucă la  $110^\circ C$  timp de 30 minute. Amestecul omogen se transferă în creuzete de sintercorund și se calcinează la  $1200^\circ C$ , în aer, timp de 4 ore. După răcire, masa calcinată se condiționează prin spălare repetată cu apă demineralizată, și uscare la  $110^\circ C$ .

**Exemplul 5.** Obținerea PFLM pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, corectat cu adaos de tantalat de ytriu dopat cu terbiu (tip YGAG :Ce -YTA :Tb).

Se cântăresc cu exactitate 6 g luminofor tip YGAG :Ce, aluminat de ytriu – gadolinu dopat cu ceriu obținut conform Exemplului 2 și 0.4 g luminofor tip YTA :Tb tantalat de ytriu dopat cu terbiu preparat conform Exemplului 4. Se amestecă uscat, într-un flacon de material plastic bine închis, prin scuturare cu bile de cauciuc.

**Exemplul 6.** Obținerea PFLM pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, corectat cu adaos de tantalat de ytriu dopat cu terbiu și tantalat de ytriu dopat cu europiu (YGAG :Ce-YTA:Eu - YTA :Tb).

Se cântăresc cu exactitate 6 g luminofor tip YGAG :Ce, aluminat de ytriu -gadolinu dopat cu ceriu obținut conform Exemplului 2, 0.63 g luminofor tip YTA :Tb, tantalat de ytriu dopat cu terbiu obținut conform Exemplului 4 și 0.24 g luminofor tip YTA :Eu, tantalat de ytriu dopat cu europiu preparat conform Exemplului 3 și se amestecă uscat, într-un flacon de material plastic bine închis, prin scuturare cu bile de cauciuc.

Cele două sortimente de pigment fotoluminescent alcătuite exclusiv din luminofor aluminat de ytriu activat cu ceriu YGAG :Ce obținut conform invenției (Exemplul 1 și Exemplu 2) se prezintă sub formă de pulbere fluidă, omogenă granulometric, de culoare galben-



blan



portocalie, alcătuită din aglomerate de particule sferice de dimensiuni mici 8- 10  $\mu\text{m}$  (SEM) și cu structură cristalină cubică tip granat (difracție de raze X). Cele două sortimente YGAG :Ce prezintă luminescență galben-portocalie, de scurtă durată, la expunere la radiații UV (lampă CAMAG). Spectrul de emisie luminescentă înregistrat la excitare cu radiații de 450 nm (Spectrofluorimetru Wavel JASCO FP 6500) indică o bandă de emisie largă, centrată la  $\sim 547$  nm ( $\text{Y}_{0.72}\text{Gd}_{2.25}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) și respectiv la  $\sim 554$  nm ( $\text{Y}_{2.22}\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), aceasta din urmă fiind relativ mai intensă. Spectrul de excitare obținut la monitorizarea acestei emisii indică o sensibilitate maximă față de lumina albastră (domeniul 450-490 nm), în special pentru luminoforul  $\text{Y}_{2.22}\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Caracteristicile de emisie și excitare ale produsului obținut sunt în concordanță cu cerințele de utilizare în dispozitivelor w-LEDs care au în componență diodă electroluminescente cu emisie albastră.

Pigmentul PFLM de amestec, tip YGAG-YTA obținut conform invenției se prezintă ca o pulbere policristalină de culoare galben-portocalie, relativ fluidă. Prin expunere la radiații ultraviolete de 254 nm (lampă UV), produsele tip YGAG-YTA:Tb (Exemplul 5) și respectiv YGAG-YTA:Tb-YTA:Eu (Exemplul 6) prezintă luminescență verde-galbenă strălucitoare și respectiv galben-portocalie intensă. La excitare cu radiații UV de 254 nm, spectrul de emisie (Spectrofluorimetru Wavel JASCO FP 6500) prezintă o serie de benzi specifice, relativ înguste, la 545 și 550 nm asociate cu  $\text{Tb}^{3+}$  și 596 și 614 nm, asociate cu  $\text{Eu}^{3+}$ , precum și două benzi ceva mai largi, și mult mai puțin intense, situate la 380 și  $\sim 550$  nm, corelate cu  $\text{Ce}^{3+}$  încorporat în matricea de YGAG. De remarcat faptul că spectrul de excitare al PFLM de amestec indică intensificarea puternică a benzilor de absorbție din zona  $\sim 450$  nm (albastru) și respectiv  $\sim 263$  nm (UV), ceea ce explică performanța luminescentă a acestor PFLM de amestec. Pigmentii fotoluminescenți de amestec preparați conform invenției sunt ușor de aplicat pe pereții interiori ai tuburilor modelate, acoperite cu adeziv și pot fi utilizați cu succes la confecționarea tuburilor cu descărcare în gaze pentru reclame luminoase de culoare verde-galben-portocaliu.

Heayü

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti PFLM de culoare galbenă pentru dispozitive de iluminat conform invenției caracterizat prin aceea că, PFLM sunt alcătuiți dintr-un luminofor de bază, aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu obținut pe cale umedă, prin metoda adaosului simultan al reactanților, *SimAdd* caracterizat prin aceea că într-o primă etapă se precipită și maturează un precursor de ytriu-gadolinu-aluminu-ceriu la 70...90°C și, în condițiile adăugării simultane, cu debit egal și mic a unei soluții 0,08...2.4 mol/l de uree și respectiv 0,20...0,60 mol/l (Y,Gd,Al,Ce)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, soluții cu pH bine precizat, într-o soluție 0,08...0,24 mol/l uree, cu pH constant de 8.0...8.2, care se menține pe toată durata procesului, obținându-se un produs omogen, înalt dispers în care raportul molar (Y+Gd) :Ce este de 0,97:0,03 ... 0,85 : 0,15, raportul molar Gd : (Gd+Y) este de 0.25...0.75 și raportul molar (Y+Gd+Ce) : Al este de 3 : 5.

2. Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu conform invenției caracterizat prin aceea că, în etapa a 2-a de preparare a acestuia prin metoda *SimAdd*, precursorul de Y-Gd-Al-Ce se amestecă cu 5-30% NH<sub>4</sub>Cl sau fluoruri alcaline/alcalino-pământoase ca mineralizator și se calcinează la 1200...1600°C în azot, când se obține o pulbere policristalină de culoare galben-portocalie, relativ fluidă, cu structură cubică de granat, omogenă granulometric, cu luminescență galben-portocalie strălucitoare la excitare cu lumină albastră și care poate fi ușor dispersată în matrici polimerice în vederea utilizării la confecționarea dispozitivelor w-LEDs cu diodă electroluminescentă cu emisie albastră.

3. Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti (PFLM) de culoare verde-galben-portocaliu intens pentru tuburi cu descarcare în gaze conform invenției caracterizat prin aceea că, produsele sunt amestecuri fizice formate dintr-un luminofor de bază, aluminat de ytriu-gadolinu-ceriu (YGAG :Ce) și luminofori de corecție pe baza de tantalat de ytriu dopat cu europiu și/sau terbiu în proporție de 5-20% aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu (YGAG :Ce) și 95-80% tantalat de ytriu dopat cu europiu și/sau terbiu, luminofor tip YTA ceea ce face ca produsele PFLM tip YGAG-YTA să prezinte o emisie luminescentă verde-galben-portocalie intensă, la excitare cu radiații UV-254.

4. Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti de amestec YGAG-YTA caracterizat prin aceea că luminoforul de corecție tantalat de ytriu activat cu europiu/terbiu, tip YTA :Eu sau YTA :Tb, se prepară prin reacție în stare solidă la 1200- 1450 C, din amestec de oxizi și sulfat de litiu/sodiu ca mineralizator.

