



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01099**

(22) Data de depozit: **12.11.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2013** BOPI nr. **5/2013**

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

(73) Titular:
• **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.PARÂNG
NR.37, BL.T 2, AP.126, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **NEMETH IOAN, ALEEA SCĂRIȘOARA
NR.34, CLUJ- NAPOCA, CJ, RO;**
• **BICA ECATERINA,
ALEEA INDEPENDENȚEI, BL.5, AP.8,
OCNA MUREȘ, AB, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 125534 B1; RO 122856 B1;
EP 0825161 B1**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI PIGMENT
FOTOLUMINESCENT DE CULOARE GALBEN- PORTOCALIE
PENTRU DISPOZITIVE DE ILUMINAT**



RO 127651 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unor pigmenți fotoluminescenți,
(PFLM), pe bază de aluminat de ytriu-gadoliniu dopat cu ceriu, care, la excitare cu radiații
3 ultraviolete sau lumină albastră, prezintă o luminescență de culoare galben-portocalie.
Pigmenții conform invenției pot fi folosiți la confecționarea unor dispozitive pentru iluminatul
5 general - diode emițătoare de lumină albă sau, în amestec cu luminofori de corecție, pentru
iluminatul special - tuburi cu descărcare în gaze.

7 Pentru confecționarea diodelor emițătoare de lumină albă w-LEDs, se folosesc
pulberi luminescente, formate dintr-unul sau mai mulți luminofori, care convertesc lumina
9 ultravioletă sau albastră, a diodei electroluminescente, în lumină albă. În literatura de
specialitate, se cunosc procedee de obținere a pigmenților fluorescenți. Astfel, brevetul
11 **RO 125534** dezvăluie un procedeu de sinteză a unui pigment fotoluminescent de aluminat
de ytriu activat cu ceriu și tantalat de ytriu activat cu europiu și/sau terbiu, care constă în
13 calcinarea unui amestec de oxid de ytriu, azotat de ceriu și precursor de aluminiu-boemită,
precum și fluorură de cesiu la o temperatură de 1300...1450°C, după care aluminatul de ytriu
15 activat cu cesiu se amestecă cu tantalat de ytriu, rezultând un produs cu luminescență
galben-portocalie. De asemenea, **RO 122856** se referă la un procedeu de obținere a unui
17 pigment fotoluminescent, pe bază de ytriu-europiu, prin precipitare și calcinare, care constă
în precipitarea unui precursor de ytriu-europiu, în condițiile adăugării simultane a unor soluții
19 de acid oxalic și azotat de ytriu, respectiv, de europiu, într-o soluție de acid oxalic, urmată
de calcinare la 1100...1400°C, în prezența unui amestec mineralizator. Brevetul **EP 0825161**
21 dezvăluie o compoziție pentru un scintilator care conține o proporție majoră de oxide de ytriu
sau de lutețiu, și o proporție minimă de gadolinium, ca materiale pentru matrice, oxidul de
23 europiu reprezentând un activator care produce cel puțin 99% din emisia totală.

Dezavantajele soluțiilor cunoscute constau în aceea că luminoforii au o distribuție
25 garnulometrică mai puțin uniformă a particulelor, ceea ce îi recomandă mai puțin în
confecționarea dispozitivelor de iluminat sau a tuburilor cu descărcare în gaze.

27 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea condițiilor de lucru,
care să permită obținerea unui pigment fotoluminescent cu caracteristici granulometrice și
29 fotoluminescente compatibile cu utilizarea pentru dispozitive de iluminat sau pentru tuburi
cu descărcare de gaze.

31 Procedeu de obținere a unui pigment fotoluminescent, pentru dispozitive de iluminat
sau tuburi cu descărcare în gaze, pe bază de aluminat de ytriu-gadoliniu dopat cu ceriu,
33 înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, într-o primă etapă, se precipită și
maturează un precursor de ytriu-gadoliniu-aluminiu-ceriu la 70...90°C, prin adăugare
35 simultană, cu debit egal și mic, a unei soluții 0,08...2,4 mol/l de uree, cu pH 8...9 și, respectiv,
a 0,20...0,60 mol/l (Y,Gd,Al,Ce)(NO₃)₃, într-o soluție conținând 0,08...0,24 mol/l uree, cu pH
37 constant de 8,0...8,2, care se menține pe toată durata procedurii, rezultând un produs
omogen, înalt dispers, care, în etapa a doua, este calcinat la 1200...1600°C, în atmosferă
39 de azot, în prezența a 5...30% mineralizator selectat dintre NH₄Cl și fluoruri alcaline/alcalino-
pământoase, rezultând o pulbere policristalină, luminescentă, galben-portocalie, care,
41 opțional, poate fi amestecată cu un luminofor de corecție, rezultând un pigment
fotoluminescent cu emisie verde-galben-portocalie intensă, la expunere la radiații ultraviolete.

43 Procedeu de preparare a pigmenților fotoluminescenți, conform invenției, are
avantajul că aceștia au în compunere un luminofor de bază, aluminat de ytriu-gadoliniu,
45 activat cu ceriu de bună calitate, obținut prin metoda adăugării simultane *SimAdd*, în condiții
de precipitare controlate (pH-ul mediului, concentrația reactanților), ceea ce determină
47 îmbunătățirea calității precursorului și implicit a luminoforului. În plus, metoda *SimAdd*
utilizată asigură o bună reproductibilitate a caracteristicilor produselor elaborate. Alt avantaj

RO 127651 B1

al procedului de preparare a pigmentilor fotoluminescenți, conform invenției, este că 1
luminoforul de bază, aluminat de ytriu-gadolinu, activat cu ceriu, se obține printr-o metodă 3
de preparare simplificată, fără etapa de omogenizare/măcinare, specifică procedeelor în 5
stare solidă. Omogenitatea precursorului de ytriu-gadolinu-aluminiu- ceriu, obținut prin 7
SimAdd, precum și utilizarea unor agenți mineralizatori, solubili în fluidul de amestecare, 9
permite eliminarea etapei, fără a afecta calitatea produsului finit. De asemenea, procedeul 11
de preparare a YGAG:Ce, conform invenției, permite sinteza luminoforului YGAG:Ce în 13
condiții termice mai blânde decât în metoda ceramică. 15

Prin invenția de față, se propune un procedeu de preparare a unui PFLM, care, sub 9
acțiunea radiațiilor luminoase, emise de dioda electroluminescentă tip GaN, emite lumină 11
galbenă, care, combinată cu lumina albastră reziduală, dă lumina albă. Pigmentul foto- 13
luminescent are la bază luminoforul aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu. Produsul este 15
derivat din aluminatul de ytriu, denumit și granat de ytriu și aluminiu dopat cu ceriu 17
 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (notat YAG:Ce), și se formează prin înlocuirea parțială a ionilor de ytriu cu ioni 19
de gadolinu. Luminoforul astfel obținut are formula generală $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$, și va fi notat 21
YGAG:Ce. În general, la confecționarea w-LEDs, se folosește luminoforul YAG:Ce cu emisie 23
luminescentă concentrată la ~ 530 nm. Matricea oxidică de YGAG, aleasă prin prezenta invenției, 25
asigură o bună înglobare a ionilor activatori (ceriu) și determină deplasarea emisiei 27
luminescente spre lungimi de undă mai mari (~ 545...555 nm). 29

Pentru confecționarea tuburilor cu descărcare în gaze, se folosesc pigmentii 31
fotoluminescenți, sensibili la radiații UV-254 nm, cu emisie în nuanțe cromatice pe întreg 33
domeniul spectral, în concordanță cu cerințele de realizare a tuburilor modelate din reclamele 35
luminoase. Invenția de față propune utilizarea luminoforului YGAG:Ce la prepararea unor 37
pigmenți fotoluminescenți cu nuanțe cromatice variate, pentru confecționarea GDT. Pentru 39
a mări sensibilitatea luminoforului YGAG : Ce la radiații UV-254, invenția propune 41
amestecarea acestuia cu luminofori de corecție din clasa tantalatului de ytriu $YTaO_4$ (notat 43
YTA), cu emisie în domeniul spectral roșu (YTA-Eu) și/sau verde (YTA:Tb). Se obțin astfel 45
pigmenți fotoluminescenți, notați YGAG-YTA, care pot fi utilizați cu succes la confecționarea 47
GDT cu emisie în domeniul spectral verde-galben-portocaliu. 49

Pentru a putea fi utilizați la confecționarea w-LEDs sau a GDTs, pigmentii 31
fotoluminescenți trebuie să respecte anumite cerințe specifice: emisie luminescentă 33
puternică, strălucitoare în domeniul spectral menționat (galben-portocaliu), sensibilitate la 35
radiația vizibilă, albastră, emisă de dioda electroluminescentă excitantă și, respectiv, radiația 37
UV emisă de catodul tubului de descărcare în gaze, compoziție granulometrică uniformă, cu 39
particule cu forme regulate și suprafață specifică relativ mică, spre a permite atât dispersia 41
în matricea polimerică, utilizată la confecționarea w-LEDs, cât și depunerea uniformă a 43
stratului de PFLM pe pereții tubului etc. 45

Invenția de față propune un procedeu de preparare a unor pigmenți fotoluminescenți, 39
pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, preparat printr-o metodă originală. 41
Sinteza unui luminofor cu formula generală $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ (notat YGAG:Ce), cu proprietăți 43
luminescente superioare și caracteristici granulometrice convenabile, se poate realiza prin 45
stabilirea unei corelații între caracteristicile fizico-chimice ale precursorului de ytriu-gadolinu- 47
aluminiu-ceriu și condițiile de sinteză termică (mineralizator, regim de calcinare). Proprietățile 49
pulberii luminescente obținute sunt determinate de calitatea precursorului de Y-Gd-Al-Ce, 1
care, la rândul ei, este determinată de omogenitatea mediului de precipitare și de constanța 3
parametrilor tehnologici care controlează formarea precursorului.

Conform datelor din literatură, luminoforul tip YGAG:Ce se poate obține prin 47
calcinarea la temperatură ridicată, în prezență de mineralizatori, a unui amestec de oxid de 49
ytriu, oxid de gadolinu, oxid de aluminiu și oxid de ceriu sau a unor compuși generatori de 1
oxizi - metoda ceramică, prin reacție în stare solidă sau prin calcinarea unui precursor oxidic, 3

RO 127651 B1

1 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-
3 aluminiu-ceriu, precursor de Y-Gd-Al-Ce, se poate prepara prin coprecipitare din soluții de
azotat, sulfat, clorură de ytriu, gadolinu, aluminiu și ceriu și, respectiv, uree, acid oxalic,
5 oxalat de amoniu/sodiu, carbonat de amoniu/sodiu sau amoniac. Conform datelor din
literatura de specialitate, metoda de coprecipitare folosită în mod curent este prin adăugarea
7 succesivă a reactivilor de precipitare, metoda adaosului secvențial al reactanților - *SeqAdd*.

Invenția propune prepararea YGAG:Ce prin metoda adaosului simultan al reactanților
9 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
11 reactanților, pe toată durata precipitării, asigurând astfel un mediu de precipitare uniform.
Condițiile de precipitare astfel alese asigură obținerea unui precursor de ytriu-gadolinu-
13 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
15 PFLM la confecționarea w-LEDs. De asemenea, invenția permite îmbunătățirea
performanțelor YGAG:Ce, pentru a corespunde cerințelor de utilizare pentru confecționarea
17 GDTs. Se propune astfel prepararea unor noi tipuri de PFLM cu eficiență crescută, produse
care se obțin prin amestecarea fizică a luminoforului YGAG:Ce, preparat conform invenției,
19 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,
21 prepararea precursorului de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu și sinteza termică.

1. *Obținerea precursorului de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu* se realizează prin
23 *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. În acest scop, volume egale de soluție de
25 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
27 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
29 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
33 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,
35 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
37 utilizat ca PFLM galben, la confecționarea dispozitivelor w-LEDs care conțin o diodă
electroluminescentă cu emisie în același domeniu spectral (albastru). Produsul YGAG:Ce
39 se poate utiliza la obținerea unor noi tipuri de PFLM, prin amestecare cu luminofori de
corecție. În acest scop, invenția propune prepararea unor tipuri de PFLM, formate din
41 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
43 astfel obținuți se caracterizează printr-o sensibilitate ridicată la radiații UV-254 nm și pot fi
45 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,
47 conform invenției, constă în adăugarea simultană, la 70...90°C, sub agitare energetică, a unei
soluții de uree, $(NH_2)_2CO$ de concentrație 0,8...2,4 mol/l și pH = 8,0...9,0, și, respectiv, a unei
49 soluții (Y, Gd, Al, Ce)(NO₃)₃ de concentrație 0,20...0,60 mol/l și pH = 2,5...3,5, cu un debit de

RO 127651 B1

- 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 1 h la 80...100°C și repaus 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 (NH_4Cl) sau fluoruri de metale alcaline sau alcalino-pământoase (CsF , CaF_2 etc). Calcinarea poate fi repetată în condiții similare de sinteză termică, după măcinarea masei calcinate, cu un adaos suplimentar de mineralizator. 1
- În ceea ce privește procedeul de preparare 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 descris, 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. 3
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. 5
2. *Sinteza luminoforului tantalat de ytriu dopat cu Tb/Eu* (YTA : Tb ; YTA : Eu), 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). Procedeul 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°C, timp de 2...4 h. După răcire, masa calcinată se condiționează prin spălare, uscare și cernere. 7
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). 9
- În cele ce urmează, se prezintă 6 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/sau europiu (YGAG:Ce - YTA:Eu -YTA:Tb). 11
- Exemplul 1.** *Obținerea luminoforului aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, cu un conținut de 75% Gd, cu formula generală $\text{Y}_{2,22}\text{Gd}_{0,75}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$* 13
- Prepararea precursorului de Y-Gd-Al-Ce se face prin metoda *SimAdd*, cu utilizarea unor soluții bine dozate de uree și, respectiv, azotat de ytriu-gadolinu-aluminiu-ceriu. Precipitarea se execută la 80°C, într-un vas de reacție din 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 cu concentrația dorită, se aduc la 80°C, se verifică pH-ul și se corectează, după cum urmează: 15
- 500 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ cu concentrație 2,0 mol/l și pH = 8,3; 17
 - 500 ml soluție $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ cu 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; 19
 - 1000 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ cu concentrație 0,2 mol/l și pH = 8,1 (soluție de fund). 21
- Pentru corectare pH-ului, se folosesc soluții diluate de amoniac și, respectiv, acid azotic. 23

RO 127651 B1

1 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
3 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, pH-
5 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 o oră, la temperatura
7 de precipitare și se lasă în repaus o oră. Precursorul, carbonat bazic de ytriu-aluminiu-ceriu
maturat, se centrifughează, se spală cu apă demineralizată și se usucă la 115°C , timp de
9 3 h. Soluția mămă și primele ape de spălare se colectează în vederea recuperării
pământurilor rare.

11 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
13 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
15 1200°C , în atmosferă de azot. În acest scop, se cântăresc 25,0 g precursor de Y-Gd-Al-Ce
și 7,5 g NH_4Cl , se omogenizează, prin mojarare, cu apă demineralizată și se usucă în etuvă
17 la 115°C . Amestecul de sinteză obținut se transferă într-o fiolă de cuarț semiînchisă și se
calcinează timp de 2 h. După răcirea probelor, materialul calcinat se mojarează ușor, se
19 spală pentru îndepărtarea urmelor de mineralizator, se filtrează, usucă și se cerne.

Exemplul 2. Obținerea luminoforului aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, cu
21 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
23 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
25 anume:

- 27 - 500 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ cu concentrație 2,0 mol/l și $\text{pH} = 8,3$;
- 500 ml soluție $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ cu concentrație 0,5 mol/l
și $\text{pH} = 3,0$; raportul molar Y : Gd : Ce este 0,72 : 2,25 : 0,03 și (Y+Gd+Ce) : Al = 3 : 5;
- 29 - 1000 ml soluție $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ cu concentrație 0,2 mol/l și $\text{pH} = 8,1$ (soluție de fund).

Pentru corecția de pH-ului se folosesc soluții diluate de amoniac și, respectiv, acid
31 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°C , timp de 2 h,
33 în atmosferă de azot. Se procedează în modul descris în exemplul 1.

Exemplul 3. Obținerea luminoforului tantalat de ytriu dopat cu europiu, $\text{YTaO}_4 : \text{Eu}$

35 Se cântăresc cu exactitate: 2,540 g (0,450 moli) Y_2O_3 ; 5,524 g (0,500 moli) Ta_2O_5 ;
0,440 g (0,05 moli) Eu_2O_3 și 2,551 g (30%) Li_2SO_4 . Amestecul se mojarează timp de 10 min
37 cu acetonă și se usucă la 110°C , timp de 30 min. Amestecul omogen se transferă în creuzete
de sintercorund acoperite și se calcinează la 1200°C , timp de 4 h. După răcire, masa
39 calcinată se condiționează prin spălare repetată cu apă demineralizată și uscare la 110°C .

Exemplul 4. Obținerea luminoforului tantalat de ytriu dopat cu terbiu, $\text{YTaO}_4 : \text{Tb}$

41 Se cântăresc cu exactitate: 3,50 g (0,465 moli) Y_2O_3 ; 7,365 g (0,500 moli) Ta_2O_5 ;
0,436 g (0,018 moli) Tb_4O_7 și 5,650 g (50%) Li_2SO_4 . Amestecul se mojarează timp de 10 min
43 cu acetonă și se usucă la 110°C , timp de 30 min. Amestecul omogen se transferă în creuzete
de sintercorund și se calcinează la 1200°C , în aer, timp de 4 h. După răcire, masa calcinată
45 se condiționează prin spălare repetată cu apă demineralizată, și uscare la 110°C .

Exemplul 5. Obținerea PFLM pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu,
47 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
49 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 din
51 material plastic bine închis, prin scuturare cu bile de cauciuc.

RO 127651 B1

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) 1
3

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 din material plastic bine închis, prin scuturare cu bile de cauciuc. 5
7

Cele două sortimente de pigment fotoluminescent, alcătuite exclusiv din luminofor aluminat de ytriu activat cu ceriu YGAG : Ce, obținut conform invenției (exemplul 1 și exemplul 2), se prezintă sub formă de pulbere fluidă, omogenă granulometric, de culoare galben-portocalie, alcătuită din aglomerate de particule sferice de dimensiuni mici 8...10 μm (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 luminescență, înregistrat la excitare cu radiații de 450 nm (Spectrofluorimetru Wavel JASCO FP 6500), indică o bandă de emisie largă, centrată la ~547 nm ($Y_{0,72}Gd_{2,25}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$) și, respectiv, la ~554 nm ($Y_{2,22}Gd_{0,75}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$), 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 $Y_{2,22}Gd_{0,75}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$. Caracteristicile de emisie și excitare ale produsului obținut sunt în concordanță cu cerințele de utilizare în dispozitivele w-LEDs care au în compunere diode electroluminescente cu emisie albastră. 9
11
13
15
17
19
21
23

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 Tb^{3+} și 596 și 614 nm, asociate cu Eu^{3+} , precum și două benzi ceva mai largi și mult mai puțin intense, situate la 380 și ~550 nm, corelate cu 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 ~450 nm (albastru) și, respectiv, ~263 nm (UV), ceea ce explică performanța luminescentă a acestor PFLM de amestec. Pigmenții 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. 25
27
29
31
33
35
37

RO 127651 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui pigment fotoluminescent, pentru dispozitive de iluminat sau tuburi cu descărcare în gaze, pe bază de aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se precipită și maturează un precursor de ytriu-gadolinu-aluminu-ceriu, la 70...90°C, prin adăugare simultană, cu debit egal și mic, a unei soluții 0,08...2,4 mol/l de uree, cu pH 8...9, și, respectiv, a 0,20...0,60 mol/l (Y,Gd,Al,Ce)(NO₃)₃, într-o soluție conținând 0,08...0,24 mol/l uree, cu pH constant de 8,0...8,2, care se menține pe toată durata procedurii, rezultând un produs omogen, înalt dispers care, în etapa a doua, este calcinat la 1200...1600°C, în atmosferă de azot, în prezența a 5...30% mineralizator selectat dintre NH₄Cl și fluoruri alcaline/alcalino-pământoase, rezultând o pulbere policristalină, luminescentă, galben-portocalie, care, opțional, poate fi amestecată cu un luminofor de corecție, rezultând un pigment fotoluminescent cu emisie verde-galben-portocalie intensă la expunere la radiații UV-254.

5

7

9

11

13

15

2. Procedeu de preparare a unui pigment fotoluminescent, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, în aluminatul de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu obținut, 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.

17

19

21

3. Procedeu de preparare a unui pigment fotoluminescent, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul fizic cu luminofori de corecție este constituit din 95...80% aluminat de ytriu-gadolinu dopat cu ceriu și 5...20% luminofor de corecție de tip tantalat de ytriu dopat cu europiu și/sau terbiu.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 456/2013