



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00203**

(22) Data de depozit: **22/03/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2017 BOPI nr. **9/2017**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,**
*STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO*

(72) Inventatori:
• **MUREȘAN LAURA ELENA,**
*STR. PARÂNG NR. 37, BL. T2,
AP. 126, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
• **CADIȘ ADRIAN IONUȚ,** *STR. NAPOCA
NR. 12, AP. 5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
• **PERHAIȚA IOANA MIHAELA,**
*STR. PARÂNG NR. 7, BL. 4, SC. V, AP. 47,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**L. MUREȘAN, A. CADIS, I. PERHAIȚA,
B. OPREA, D. SILIPAS, "THE INFLUENCE
OF SYNTHESIS METHODS ON THE
MORPHO-STRUCTURAL AND
LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF
RARE EARTH SILICATE PHOSPHORS",
RESEARCHGATE.NET, CONFERENCE
PAPER, 2013; Y. LI, B. YOU, W. ZHAO,
W. ZHANG, M. YIN, "SYNTHESIS AND
LUMINESCENT PROPERTIES OF
NANO-SCALE $Y_2Si_2O_7:Re^{3+}$ $Re = Eu, Tb$
PHOSPHORS VIA SOL-GEL METHOD",
CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL
PHYSICS, NR. 4, VOL. 21, 2008**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PIGMENȚI
LUMINESCENȚI PE BAZĂ DE SILICAT DE YTRIU DOPAT
CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE, CU LUMINESCENȚĂ
VARIABILĂ**



RO 132148 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a unor pigmenți luminescenți
pe bază de silicat de ytriu cu formula generală $Y_{2-x-y-z}Ce_xTb_yEu_zSiO_5$ (unde $x = 0,015...0,06$;
3 $y = 0,01...0,24$; $z = 0...0,24$).

Pigmenții luminescenți la excitare cu radiații ultraviolete prezintă o luminescență varia-
5 bilă, situată în domeniul spectral albastru, verde, portocaliu-roșu sau alb, în funcție de natura
ionului activator, concentrația acestuia și natura radiației excitatoare, și pot fi folosiți la confec-
7 ționarea unor dispozitive optoelectronice, și anume, în diodele emițătoare de lumină (light
emitting diode-LED). Condiția esențială pentru ca un pigment luminescent să fie utilizat în
9 diodele pentru producerea de lumină albă este ca domeniul de absorbție al acestuia să se
găsească în domeniul de emisie a diodei și, mai precis, să se încadreze în domeniul spectral
11 ultraviolet apropiat, 360...470 nm.

La ora actuală materialele care prezintă proprietăți luminescente, numite luminofori,
13 joacă un rol deosebit de important în diferite domenii cu aplicații în optoelectronică, medicină,
energie și mediu.

Silicatul de ytriu face parte dintre materialele luminescente de interes și se poate
15 prepara sub diferite forme: pulbere, ceramici, filme subțiri sau monocristale. Prin controlul
dimensiunii particulelor de silicat de ytriu și prin dopare cu diferiți ioni de pământuri rare, se pot
17 obține materiale cu proprietăți variate, cu aplicații în optoelectronică, markeri biologici, senzori
sau dispozitive de iluminat. De exemplu, în cererea de brevet **WO 2012009844 A1** se prezintă
19 silicați dopați cu ceriu și argint ca fiind luminofori cu eficiență cuantică la excitare cu radiații UV,
de mare interes pentru confecționarea de tuburi de raze catodice. Doparea silicatlui de ytriu
21 cu terbiu, ceriu, europiu și/sau gadoliniu conduce la un material cu utilizare în dispozitive de
emisie în câmp, așa cum este prezentat în brevetul **US 6544437 B2**.

Dimensiunea și forma particulelor de silicat de ytriu depind puternic de metoda specifică
25 de preparare și de condițiile experimentale utilizate. Prin urmare, dezvoltarea de noi căi și
tehnici de sinteză este ținta cercetărilor recente cu scopul controlului proprietăților silicatlui de
27 ytriu.

Majoritatea luminoforilor pe bază de silicat de ytriu existenți pe piață sunt preparați prin
29 metoda ceramică ce constă în calcinarea unui amestec omogen de oxid de ytriu și dioxid de
siliciu la temperaturi ridicate. Principalele dezavantaje ale metodei ceramice sunt temperatura
31 de calcinare ridicată și lipsa controlului privind puritatea structurală a luminoforului, datorită
formării de faze străine, cu efecte negative asupra luminescenței.

Datele din literatură menționează metode alternative, cum ar fi: metoda sol-gel, pre-
33 cipitarea omogenă, metoda hidrotermală, care au reușit să compenseze dezavantajul sintezei
la temperaturi ridicate, dar care în schimb sunt mai complexe și necesită o durată de sinteză
35 îndelungată. De exemplu, în brevetul **US 6544437 B2** se menționează o metodă de precipitare
cu acid oxalic, care este urmată de multiple etape de tratament termic la temperaturi ridicate,
37 iar produsul final necesită cernere și condiționare. În cererea de brevet **WO 2012009844 A1**
este descrisă o metodă de preparare a unor silicați dopați cu ceriu, terbiu și argint, în care
39 sinteza implică o etapă de precalcinare pentru prepararea aerogelului de siliciu, după care
acesta este omogenizat cu celelalte săruri de ytriu, ceriu, terbiu, urmată de calcinare în condiții
41 reducătoare și timp îndelungat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor pulberi cristaline
43 de pigmenți cu proprietăți luminescente, cu proprietăți fizico-chimice superioare.

Procedeu de obținere a pigmenților luminescenți pe bază de silicat de ytriu dopat cu ioni
45 de pământuri rare, prin combustie asistată cu microunde, înlătură dezavantajele de mai sus prin
aceea că, într-o primă etapă, se prepară un gel la temperatura de 60...90°C, dintr-un amestec
47 stoichiometric, omogen de soluții de azotat de ytriu, azotat de ceriu, azotat de terbiu, tetraetil

RO 132148 B1

etoxisilan și acid aspartic, care se procesează în a doua etapă sub acțiunea iradierii cu microunde de 500...1600 W timp de 1...5 min, pentru a se transforma în cenușă, care în a treia etapă este tratată termic la 1000...1500°C, rezultând o pulbere cristalină monofazică de silicat de ytriu de culoare alb-crem, cu luminescență alb-verde sub acțiunea radiației ultraviolete.

În comparație cu alte metode, procedeul de preparare conform invenției utilizează un regim termic de preparare mai blând, iar condițiile de sinteză sunt sigure și realizate într-un timp scurt.

În plus, în cazul preparării silicatului de ytriu dopat cu ioni de pământuri rare, metoda propusă pentru prepararea gelului asigură un control strict al stoichiometriei de reacție și, deci, al dopajului, ceea ce duce la un produs cu proprietăți fizico-chimice superioare (omogenitate compozițională, fluiditate).

Conform datelor din literatura de specialitate, prezentate în cererea de brevet **CN 1730606 A**, metoda combustiei folosită în mod curent pentru prepararea de silicat de ytriu folosește drept combustibil glicina, iar combustia are loc în intervalul de temperatură 500...700°C. Avantajele în invenția de față se referă la utilizarea microundelor în timpul combustiei, ceea ce conduce la scurtarea dramatică a timpului de obținere a gelului, precum și la scăderea temperaturii la care are loc combustia.

Scopul prezentei invenții este prepararea unor pulberi cristaline monofazice de silicat de ytriu dopate cu ceriu, terbiu și/sau europiu. Calitatea cenușilor obținute în urma combustiei este dictată de omogenitatea mediului de reacție și de constanta parametrilor tehnologici care determină proprietățile granulometrice și luminescente ale luminoforilor de silicat de ytriu.

Procedeul de sinteză al silicatului de ytriu cu formula generală $Y_{2-x-y-z}Ce_xTb_yEu_zSiO_5$ (unde $x = 0,03...0,06$; $y = 0,01...0,24$; $z = 0...0,24$) se desfășoară în 3 etape, și anume:

(A) prepararea gelului într-un mediu apos, asistată de microunde;

(B) prepararea cenușii prin combustia asistată de microunde a gelului;

(C) sinteza termică a cenușii la 1000...1500°C în atmosferă de aer.

(A) Gelul se obține prin gelifierea la 60...90°C timp de 15...60 min a unui amestec format dintr-o soluție de azotați metalici (care conține ca ioni metalici ytriu, ceriu, și/sau terbiu și/sau europiu), tetraetilortosilicat ca sursă de siliciu, și acid aspartic drept combustibil, în raport stoichiometric aflat într-o continuă agitare. Raportul molar între ionii metalici (Y^{3+} ; Ce^{3+} ; Tb^{3+} ; Eu^{3+}) și siliciu este de 2:1. Puterea de microunde este de 500...1500 W.

(B) Cenușa este obținută prin combustia gelului la 100...300°C sub acțiunea microundelor, timp de 1...3 min.

(C) Sinteza termică a cenușii se desfășoară la 1000...1500°C, timp de 1...5 h, în aer, fără prezență de mineralizatori. Se obțin pulberi luminescente de silicat de ytriu de culoare albă, înalt dispersă, cu structură cristalină monoclinică de tip $X_2-Y_2SiO_5$, formată din aglomerate de particule rotunde cu dimensiuni cuprinse în intervalul 1,5 ...4,5 μm . La excitare cu radiații ultraviolete, pulberile prezintă o luminescență variabilă în funcție de ionii activatori din compoziția luminoforului, și anume: albastră (dopare cu ceriu), verde-alb (dopare cu ceriu și terbiu) sau portocaliu-roșu (dopare cu ceriu, terbiu și europiu), cu maxime de emisie caracteristice situate la ~397 nm, 544 nm și, respectiv, 612 nm.

Procedeul de preparare a silicatului de ytriu conform invenției are avantajul că permite stabilizarea și omogenizarea avansată a compoziției mediului ca urmare a condițiilor de lucru la microunde, care asigură un bun control al nivelului de dopaj, fapt care duce la îmbunătățirea calității cenușilor și, implicit, a silicatului de ytriu cristalin dopat cu ioni de pământuri rare, și la creșterea reproductibilității caracteristicilor produsului final. Un alt avantaj al procedeului de preparare a silicatului de ytriu conform invenției este simplificarea metodei de preparare a gelului, prin eliminarea etapelor de uscare și tratamente de calcinare intermediare și, implicit, prin scurtarea timpului de lucru.

RO 132148 B1

1 În cele ce urmează se prezintă un exemplu de realizare a procedurii de preparare a
luminoforului silicat de ytriu dopat cu ceriu și terbiu cu formula $Y_{1,955} Ce_{0,015} Tb_{0,03} SiO_5$, conform
3 invenției.

(A) Prepararea asistată de microunde a gelului în mediu apos

5 Se cântăresc la balanța analitică 1,891 g oxid de ytriu. Într-un pahar Berzelius se
introduce cantitatea de oxid de ytriu cântărită în prealabil, peste care se adaugă 3,48 mL HNO_3
7 și 21 mL apă demineralizată. Procesul de dizolvare a oxidului de ytriu are loc la cald și sub
continuă agitare. Când soluția devine limpede, se adaugă 0,112 g azotat de ceriu hexahidratat
9 și 0,113 g azotat de terbiu pentahidratat, continuându-se agitarea până la dizolvarea azotaților.
După dizolvarea azotaților se mai adaugă 2,299 g acid aspartic, iar după dizolvarea completă
11 a acestuia soluția este perfect limpede. Se adaugă în continuare 1,93 mL tetraetilortosilicat și
8,6 mL alcool etilic. Soluția astfel obținută se introduce în cuptorul de microunde (MILESTONE
13 flexiWAVE) la o putere de 1000 W, unde se menține la 80°C timp de 20 min, sub agitare
continuă, până la formarea unui gel transparent cu aspect sticios.

(B) Combustia asistată de microunde a gelului

15 Se îndepărtează magnetul din pahar, apoi paharul se acoperă cu o pâlnie așezată
17 invers, și se introduce din nou în stația de sinteză cu microunde, fixând parametrii de funcțio-
nare la o putere de 1000 W și un timp de 150 s la temperatura de 250°C. Combustia se
19 declanșează la 180°C, formându-se cenușa printr-o reacție foarte rapidă.

(C) Sinteza termică a cenușii

21 Cenușa obținută în urma combustiei se mojarează cu acetona (5 ml) într-un mojar de
agat și, după evaporarea acetonei, se pune într-un creuzet de alumină pentru a fi calcinată la
23 1400°C, timp de 4 h, în atmosferă de aer. Creuzetul se răcește lent și se scoate din cuptor după
24 h.

25 Se obțin ~2,5 g pulbere de luminofor de culoare alb-crem, fluidă, cu o suprafață specifică
de circa 1,3 m²/g, specifică materialelor microcristaline.

27 Pulberea este formată din aglomerate de granule de 4,5 μm, cu aspect spongios,
alcătuite la rândul lor din particule primare, sferice, cu dimensiuni de ~1 μm. Silicatul de ytriu
29 cristalin are o structură monoclinică tip $X_2-Y_2SiO_5$, cu dimensiuni ale cristalitelor de ~123 nm,
determinate prin difracție de raze X. Pulberea prezintă fotoluminescență de culoare alb-verde
31 prin excitare cu radiație de 242 nm, și albă prin excitare cu radiație de 365 nm
(Spectrofluorimetru JASCO 6500). Spectrul de luminescență înregistrat la excitare cu radiații de
33 365 nm prezintă maxime de emisie situate la 397 nm și 423 nm, specifice tranzițiilor electronice
din ionii de ceriu, și o serie de alte maxime specifice ionilor de terbiu.

Procedeu de obținere de pigmenți luminiscenti pe bază de silicat de ytriu dopat cu ioni de pământuri rare, respectiv, ceriu și terbiu, prin combustie asistată cu microunde, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, are loc prepararea unui gel la temperatura de 60...90°C, dintr-un amestec stoichiometric, omogen de soluții de azotat de ytriu, azotat de ceriu, azotat de terbiu, tetraetiletoxisilan și acid aspartic, procesarea acestuia în a doua etapă, sub acțiunea iradierii cu microunde de 500...1600 W timp de 1...5 min, pentru a se transforma în cenușă, tratarea termică a acestuia în a treia etapă la 1000...1500°C, rezultând o pulbere cristalină monofazică de silicat de ytriu de culoare alb-crem, cu luminescență alb-verde sub acțiunea radiației ultraviolete.

