



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI"  
DIN CLUJ-NAPOCA,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

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

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PIGMENTI  
LUMINESCENTI PE BAZĂ DE SILICAT DE YTRIU DOPAT  
CU IONI DE PÂMÂNTURI RARE, CU LUMINESCENȚĂ  
VARIABILĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor pigmenti luminescenti pe bază de silicat de ytriu dopat cu ioni de pământuri rare cu luminescență variabilă. Procedeul conform inventiei constă în aceea că, într-o primă etapă, se prepară un 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, care se procesează într-o a doua etapă sub acțiunea iradierii cu

microunde de 500...1600 W, timp de 1...5 min, pentru transformarea 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.

Revendicări: 1

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



21

**PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR PIGMENTI LUMINESCENTI PE BAZA DE  
SILICAT DE YTRIU DOPAT CU IONI DE PAMÂNTURI RARE CU  
LUMINESCENȚĂ VARIABILĂ**



**DESCRIEREA INVENȚIEI**

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a unor pigmenti luminescenti pe bază de silicat de ytriu cu formula generală  $Y_{2-x-y-z} Ce_x Tb_y Eu_z SiO_5$  (unde  $x = 0.015 \dots 0.06$ ;  $y = 0.01 \dots 0.24$ ;  $z = 0 \dots 0.24$ ), care la excitare cu radiații ultraviolete prezintă o luminescență variabilă situată în domeniul spectral albastru, verde, portocaliu-roșu sau alb în funcție de natura ionului activator, concentrația acestuia și natura radiației excitatoare. Pigmentii conform invenției pot fi folosiți la confecționarea 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 diodele pentru producerea de lumină albă este ca domeniul de absorbtie al acestuia să se găsească în domeniul de emisie a diodei și mai precis să se încadreze în domeniul spectral ultraviolet apropiat, 360- 470 nm.

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

Silicatul de ytriu face parte dintre materialele luminescente de interes care se poate 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 obține materiale cu proprietăți variate, cu aplicații în optoelectrică, markeri biologici, senzori sau dispozitive de iluminat. De exemplu, în patentul WO2012009844A1 se prezintă silicati dopați cu terbiu și argint ca fiind luminofori cu eficiență cuantică la excitare cu radiații UV, de mare interes pentru confecționarea de tuburi de raze catodice. Doparea silicatului de ytriu cu terbiu, ceriu, europiu și/sau gadoliniu conduce la un material cu utilizare în dispozitive de emisie în câmp așa cum este prezentat în patentul US 6,544,437 B2.

Dimensiunea și forma particulelor de silicat de ytriu, depind puternic de metoda specifică 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 silicatului de ytriu.

Majoritatea luminoforilor pe bază de silicat de ytriu existenți pe piață sunt preparați prin metoda ceramică care constă în calcinarea unui amestec omogen de oxid de ytriu și

dioxid de siliciu la temperaturi ridicate. Principalele dezavantaje ale metodei ceramice sunt temperatura 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, precipitarea 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 îndelungată. De exemplu, în patentul US 6544437B2, se menționează o metodă de precipitare cu acid oxalic, care este urmată de multiple etape de tratament termic la temperaturi ridicate iar produsul final necesită cernere și condiționare. În patentul WO 2012009844 A1, este descrisă o metodă de preparare a unor silicați dopați cu ceriu, terbiu și argint în care sinteza implică o etapă de precalcinare pentru prepararea aerogelului de siliciu după care acesta este omogenizat cu celelalte săruri de ytriu, ceriu, terbiu urmat de calcinare în condiții reducatoare și timp îndelungat.

*Problema tehnică, pe care o rezolvă prezenta inventie*, constă în stabilirea condițiilor de lucru care să permită obținerea de silicat de ytriu dopat cu ioni de pamanturi rare (ceriu, terbiu, europiu) cu caracteristici granulometrice și fotoluminescente compatibile cu utilizarea pentru dispozitive de iluminat, de exemplu diodele emițătoare de lumină. În comparație cu alte metode, procedeul de preparare conform inventiei utilizează un regim termic de preparare mai bland iar condițiile de sinteză sunt sigure și realizate într-un timp scurt.

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

Prin inventia de față se propune un procedeu de preparare a silicatului de ytriu dopat cu ioni de pamânturi rare folosind metoda de combustie asistată de microunde pentru prepararea unui gel, urmată de conversia acestuia în cenușă prin combustie la temperatură joasă asistată de microunde. Pulberea de luminofor de silicat de ytriu dopat cu ioni de pamânturi rare se obține prin tratament termic al cenușilor la  $1000\ldots1500^{\circ}\text{C}$ , în aer, un timp suficient de îndelungat pentru formarea rețelei cristaline.

Conform datelor din literatura de specialitate, prezentate în patentul CN1730606A, metoda combustiei folosită în mod curent pentru prepararea de silicat de ytriu folosește ca și combustibil glicina iar combustia are loc la între  $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$ . Avantajele în inventia de față se referă la utilizarea microundelor în timpul combustiei, ceea ce conduce la scurtarea dramatică a timpului de obținere a gelului precum și 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 constanța 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  $x = 0.03 \dots 0.06$ ;  $y = 0.01 \dots 0.24$ ;  $z = 0 \dots 0.24$ ) 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 cenusii la  $1000 \dots 1500^{\circ}C$  în atmosferă de aer. (A) Gelul se obține prin gelificarea la  $60 \dots 90^{\circ}C$  timp de  $15 \dots 60$  min a unui amestec format dintr-o soluție de azotați metalici (care conține ca ioni metalici ytriu, ceriu, și/sau terbium și/sau europiu), tetraetilortosilicat ca sursă de siliciu și acid aspartic ca și 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  $100 \dots 300^{\circ}C$  sub acțiunea microundelor timp de  $1 \dots 3$  min; (C) Sinteza termică a cenușii se desfășoară la  $1000 \dots 1500^{\circ}C$ , timp de  $1 \dots 5$  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 între  $1.5 \mu m$  și  $4.5 \mu m$ . 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  $\sim 397$  nm;  $544$  nm și respectiv  $612$  nm.

Procedeul de preparare al 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 pamânturi 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.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de realizare a procedeului 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 înveției.

*(A) Prepararea asistată de microunde a gelului în mediu apă*

Se cântăresc la balanță 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  $HNO_3$  și 21 mL apă demineralizată. Procesul de dizolvare al oxidului de ytriu are loc la cald și sub continuă agitare. Când soluția devine limpă, se adaugă 0.112 g azotat de ceriu hexahidratat și 0.113 g azotat de terbiu pentahidratat continuându-se agitarea până la dizolvarea azotatilor. După dizolvarea azotatilor se mai adaugă 2.299 g acid aspartic iar după dizolvarea completă a acestuia, soluția este perfect limpă. Se adaugă în continuare 1.93 mL tetraetilortosilicat și 8.6 mL alcool etilic. Soluția astfel obținută se introduce în cuptorul de microunde (MILESTONE flexiWAVE) la o putere de 1000 W unde se menține la  $80^{\circ}C$  timp de 20 minute sub agitare continuă până la formarea unui gel transparent cu aspect sticlos.

*(B) Combustia asistată de microunde a gelului,*

Se îndepărtează magnetul din pahar, apoi paharul se acoperă cu o pâlnie aşezată invers și se introduce din nou în stația de sinteză cu microunde fixând parametrii de funcționare la o putere de 1000W și un timp de 150 secunde la temperatura de  $250^{\circ}C$ . Combustia se declanșează la  $180^{\circ}C$  formându-se cenușă printr-o reacție foarte rapidă.

*(C) Sinteză termică a cenușii*

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 alumina pentru a fi calcinată la  $1400^{\circ}C$ , timp de 4 ore, în atmosferă de aer. Creuzetul se răcește lent și se scoate din cuptor după 24 de ore.

Se obțin ~2.5g pulbere de luminofor de culoare alb-crem, fluidă, cu o suprafață specifică de circa  $1.3 m^2/g$ , specifică materialelor microcristaline.

Pulberea, este formată din aglomerate de granule de  $4.5 \mu m$  cu aspect spongios alcătuite la rândul lor din particule primare, sferice, cu dimensiuni de  $\sim 1 \mu m$ . Silicatul de ytriu cristalin are o structură monoclinică tip  $X_2-Y_2SiO_5$ , cu dimensiuni ale cristalitelor de  $\sim 123 nm$  determinate prin difracție de raze X. Pulberea prezintă fotoluminescență de culoare alb-verde 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 365 nm prezintă maxime de emisie situate la 397nm și 423nm specifice tranzițiilor electronice din ionii de ceriu și o serie de alte maxime specifice ionilor de terbiu (Fig.1)



**REVENDICĂRI**

1. Procedeu de obținere a silicatului de ytriu dopat cu ioni de pamânturi rare, prin combustie asistată cu microunde, metodă caracterizată prin aceea că, într-o primă etapă, se prepară un gel la temperatura de  $60.....90^{\circ}\text{C}$ , dintr-un amestec stoichiometric, omogen de soluții de azotat de ytriu, azotat de ceriu, azotat de terbiu, tetraetiletoxisilan și acid aspartic, care se procesează în a doua etapă sub acțiunea iradierii cu microunde de  $500.....1600\text{ W}$  timp de  $1....5$  minute pentru a se transforma în cenusă, care în a treia etapa este tratată termic la  $1000.....1500^{\circ}\text{C}$ , rezultând o pulbere cristalină monofazică de silicat de ytriu de culoare alb-crem, cu luminescență alb-verde sub acțiunea radiației ultraviolete.



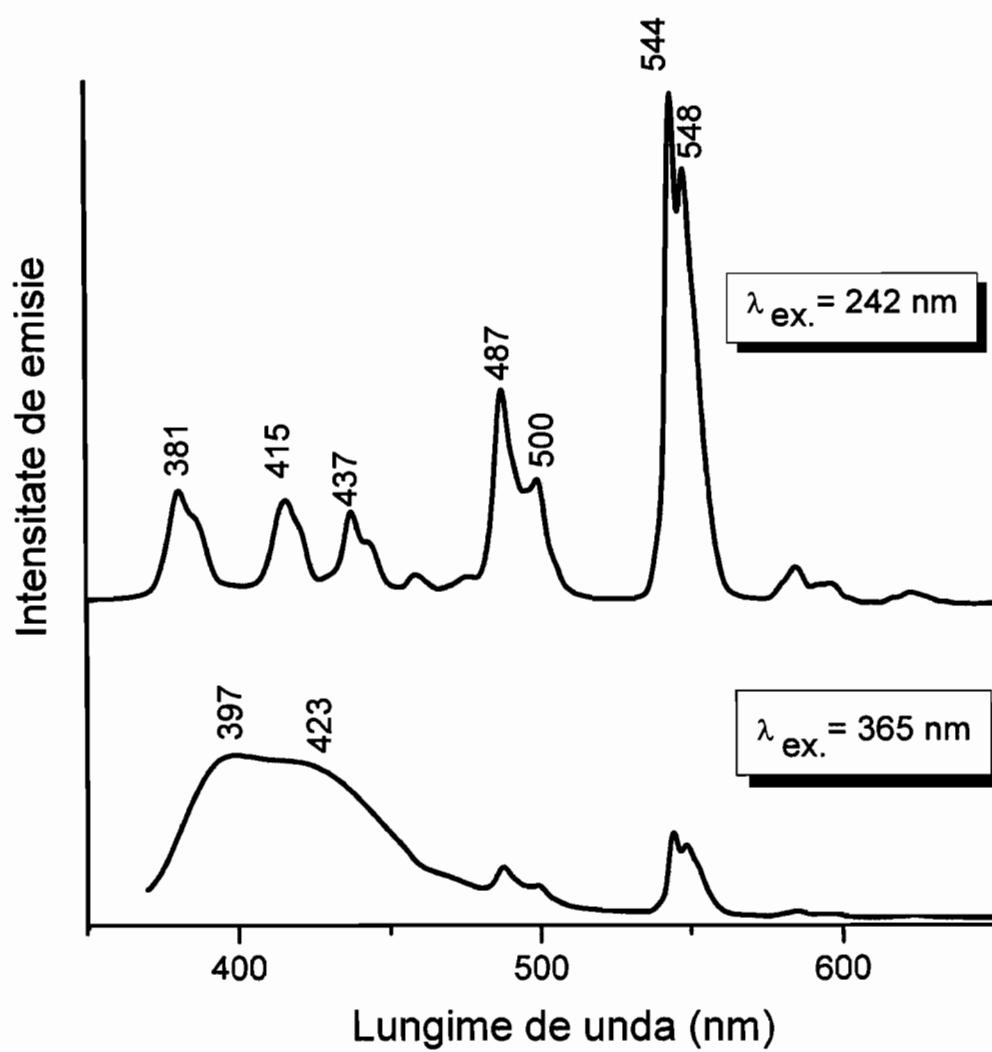


Fig. 1



AM  
AN