



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00623

(22) Data de depozit: 07/09/2017

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• SECU MIHAIL, STR.NERVA TRAIAN,
NR.23-25, BL.M71, SC.2, AP.61, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SECU ELISABETA CORINA,
STR.NERVA TRAIAN, NR.23-25, BL.M71,
SC.2, AP.61, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI
 LaOCl:RE^{3+} (RE=Ce, Tb, Eu)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a luminoforului LaOCl dopat cu pământuri rare: Ce, Tb Eu. Procedeu conform invenției constă în reacția sol-gel dintre acetat de lantan și acetat de europiu, ceriu și terbiu, într-o soluție de alcool etilic și alcool izopropilic, cu adăugare de acid tricloracetic și apă în raport molar 1:0,75:0,2:0,8, solul transparent rezultat se amestecă la temperatura camerei timp de 2 h, după care solul lichid se evaporă și se lasă la uscat la

temperatura de 60°C, timp de 24 h; xerogelul pulbere se calcinează la temperatura de 500°C, timp de 1 h, rezultând o matrice cristalină de LaOCl dopată cu ceriu, erbiu și europiu, cu proprietăți de luminofor pentru radiațiile X.

Revendicări: 5
Figuri: 2



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 0623
Data depozit 07-09-2017

PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI LaOCl:RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Ce, Tb, Eu}$)

Mihail Secu, Corina-Elisabeta Secu

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a luminoforului LaOCl dopat cu pământuri rare (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) sub formă de pulbere microcristalină.

Oxiclorura de lantan (LaOCl) are o structură tetragonală de tip PbFCl și aparține clasei oxicompușilor de pământuri rare, cu formula generală $(\text{REO})_n\text{X}$ cu $\text{RE}=\text{pământ rar}$ din seria lantanidelor iar $\text{X}=\text{Cl, Br}$ sau I . Acești compuși sunt printre cei mai folosiți ca matrici gazdă pentru luminofori cu eficiența luminoasă ridicată aceasta fiind datorată prezenței unităților structurale foarte rigide și stabile $[(\text{REO})_n]^{n+}$ [1]. Din acest motiv oxiclorurile și oxibromurile de ytriu, lantan, gadoliniu și lutețiu dopați cu ioni trivalenți de Ce^{3+} și alte pământuri rare au fost studiați ca luminofori în diverse aplicații precum: ecrane catodoluminescente și intensificatoare de radiații X [2-5], scintilatori [6], și ecrane cu emisie de câmp (FED) [7]. În cazul compusului LaOCl ionul La^{3+} are cea mai mare rază ionică din seria ionilor lantanidelor și poate fi cu ușurință substituit de alți ioni luminescenți din aceeași serie fără a afecta puternic rețeaua cristalină.

Până acum s-au obținut pulberi microcristaline de LaOCl dopate cu pământuri rare (ca de ex. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}) folosind în principal metode bazate pe: calcinarea oxizilor precursori de lantan și pământuri rare la temperatura de 600°C folosind clorura de amoniu (NH_4Cl) în exces ca agent de clorurare urmată de recristalizare la 1000°C [5,7,9] sau calcinarea în aer în mai multe etape până la 1000°C a clorurii de lantan și a dopantului [10] cu varianta folosind sinteza în stare lichidă ce implica dizolvarea oxizilor precursori în soluție de acid clorhidric urmată de uscarea pulberii rezultate și calcinare la 600°C [11].

Metodele de mai sus prezintă o serie de dezavantaje printre care (a) necesitatea calcinării în mai multe etape, ultima la temperaturi mari (1000°C) deoarece răspunsul luminescent poate fi neuniform sau apare fenomenul de hidroliză [10] (b) manipularea cu atenție în timpul sintezei folosind acidul clorhidric (c) reacția puternic exotermă și explozivă dintre oxidul de lantan și clorura de amoniu.



Problema rezolvată de invenție constă în folosirea metodei sol-gel pentru obținerea de pulberi microcristaline de LaOCl dopate cu Ce^{3+} , Tb^{3+} sau Eu^{3+} . În cazul de față această metodă sol-gel prezintă o serie de avantaje: temperatura de sinteza scăzută și în atmosferă obișnuită, controlul compoziției, o bună omogenitate a reactanților la nivel molecular.

Potrivit invenției de față, s-au obținut pulberi microcristaline de LaOCl dopate cu Ce^{3+} , Tb^{3+} sau Eu^{3+} prin mojarare într-un mojar de agat a unui amestec de 3.056 g acetat de lantan ($La(C_2H_3O_2)_3$) împreună cu acetatul de pamant rar dopant: 0.029g acetat de europiu (III) ($Eu(C_2H_3O_2)_3$) sau acetat de ceriu (III) ($Ce(C_2H_3O_2)_3$); 2.963 g ($La(C_2H_3O_2)_3$) sau 0.121g acetat de terbiu (III) ($Tb(C_2H_3O_2)_3$). Ulterior amestecul a fost dizolvat într-o soluție de alcool etilic, alcool izopropilic, cu adăugare de acid tricloracetic și apa (raport molar 1:0.75:0.2:0.8). După amestecare la temperatura camerei timp de 2h se obține un sol transparent care se lasă la uscat până la evaporarea alcoolului. Xerogelul pulbere obținut se usucă în continuare la 60°C pentru 24h iar pentru obținerea de pulberi microcristaline de LaOCl dopat cu pământuri rare acesta se calcinează la 500°C timp de 1h.

Măsurătorile de difracție de radiații X obținute în urma calcinării xerogelului sintetizat conform invenției au confirmat prezența fazei cristaline de LaOCl (Figura 1) iar spectrele de fotoluminescență prezintă maximele de luminescență ale ionilor dopanți de Ce^{3+} , Tb^{3+} și Eu^{3+} (Figura 2)

Referinte

- [1] G. Blasse, A. Bril, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5139.
- [2] R.A. Buchanan, T.G. Maple, A.F. Sklensky, I. Lockheed, Missiles & Space Company, US Patent No. 1,602,153: Lockheed Missiles & Space Company, Inc., (1978)
- R.A. Buchanan, T.G. Maple, A.F. Sklensky, I. Lockheed, Missiles & Space Company, US Patent No. 4,297,584: Lockheed Missiles & Space Company, Inc., (1981), pp. 65–80
- [3] J. Rabatin, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1552.
- [4] D. Starick, S.I. Golovkova, A.M. Gurvic, J. Lumin. 40-41 (1988) 199.
- [5] Yetta D.Eagleman, Edith Bourret-Courchesne, Stephen E. Derenzo Journal of Luminescence 131 (2011) 669–675
- [6] Guogang Li, Chunxia Li, Zhiyao Hou, Chong Peng, Ziyong Cheng and Jun Lin December 15, 2009 / Vol. 34, No. 24 / OPTICS LETTERS 3833



- [7] Zhiguo Xia, Jing Li, Yi Luo, Libing Liao J. Am. Ceramic Soc 95(10) 3229-3234 (2012)
- [8] Guogang Li, Chunxia Li, Cuimiao Zhang, Ziyong Cheng, Zewei Quan, Chong Peng and Jun Lin J. Mater. Chem., 2009, 19, 8936–8943
- [9] Sangmoon Park, So-Hye Cho, J. Lumin 153 (2014) 90–95
- [10] F. E. Swindells, J. Electrochem. Soc. 101, 415, (1954)
- [10] Seung-Soo Lee, Ho-In Park, Chung-Hyung Joh, Song-Ho Byeon Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) (3529–3534)



REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a luminoforului ce se realizează în două etape distincte: obținerea xerogelului uscat urmată în etapa a doua de calcinarea acestuia ce conduce la formarea matricii cristaline de LaOCl: RE^{3+} (RE^{3+} : Eu, Ce, Tb) ce conferă compusului rezultat proprietățile de luminofor pentru radiațiilor X

2. Procedeu conform revendicării 1 caracterizat prin faptul că LaOCl se obține printr-o reacție sol-gel dintre acetat de lantan ($\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) și acetat de europiu, ceriu și terbiu ($\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, $\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$), într-o soluție de alcool etilic și alcool izopropilic, cu adăugare de acid tricloracetic și apa (raport molar 1:0.75:0.2:0.8).

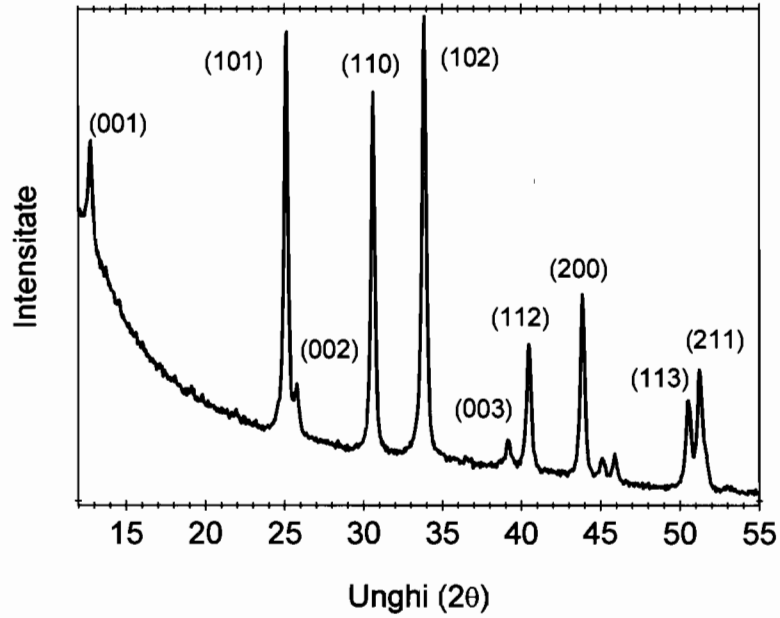
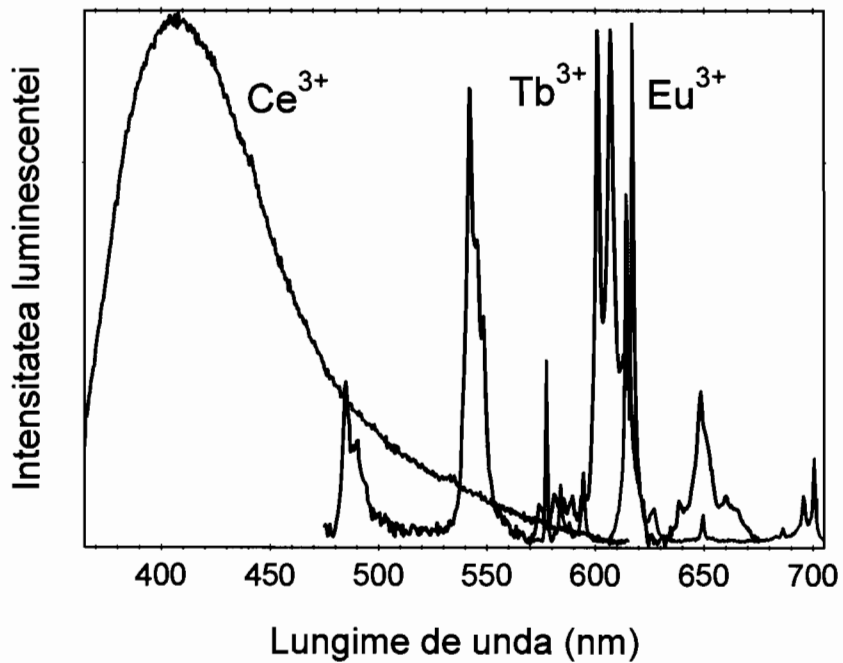
3. Procedeu conform revendicării 1 și 2 caracterizat prin aceea că solul transparent obținut se amestecă la temperatura camerei, timp de 2h.

4. Procedeu conform revendicării 1, 2 și 3 caracterizat prin aceea că solul lichid obținut se lasă la temperatura camerei până la evaporarea alcoolului iar xerogelul pulbere obținut se usucă la 60°C pentru 24h.

5. Procedeu conform revendicării 1, 2, 3 și 4 caracterizat prin aceea că xerogelul uscat obținut se calcinează la 500°C timp de 1h în aer.



Desene

Figura 1. Difractograma LaOCl:RE^{3+} cu atribuirea maximelor de difracție (JCCD 89-6883)Figura 2. Spectrul de luminescență al luminoforului LaOCl:RE^{3+} sintetizat