



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00623**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/01/2022** BOPI nr. **1/2022**

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

(73) Titular:
• **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, ET.6, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JPS 61207483 A; KR 100268723 B1;
US 4297584 (A)**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI LaOCI
DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE**



RO 132582 B1

1 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.

3 Oxiclorigura de lantan (LaOCl) are o structură tetragonală de tip PbFCl și aparține
clasei oxicompușilor de pământuri rare, cu formula generală $(REO)_nX$ cu RE = pământ rar
5 din seria lantanidelor iar X = Cl, Br sau I. Acești compuși sunt printre cei mai folosiți ca
matrici gazdă pentru luminofori cu eficiența luminoasă ridicată aceasta fiind datorată pre-
7 zenței unităților structurale foarte rigide și stabile $[(REO)_n]^{n+}$ [1]. Din acest motiv oxiclorigurile
și oxibromurile de ytriu, lantan, gadolinu și lutețiu dopați cu ioni trivalenți de Ce^{3+} și alte
9 pământuri rare au fost studiați ca luminofori în diverse aplicații precum: ecrane catodolu-
minescente și intensificatoare de radiații X [2-5], scintilatori [6], și ecrane cu emisie de câmp
11 (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
13 fără a afecta puternic rețeaua cristalină.

Până acum s-au obținut pulberi microcristaline de LaOCl dopate cu pământuri rare
15 (ca de exemplu: 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 $600^\circ C$
17 folosind clorura de amoniu (NH_4Cl) în exces ca agent de clorurare urmată de recristalizare
la $1000^\circ C$ [5, 7, 9] sau calcinarea în aer în mai multe etape până la $1000^\circ C$ a clorurii de
19 lantan și a dopantului [10] cu varianta folosind sinteza în stare lichidă, ce implică dizolvarea
oxizilor precursori în soluție de acid clorhidric urmată de uscarea pulberii rezultate și
21 calcinare la $600^\circ C$ [11].

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

27 Problema rezolvată de invenție constă în obținerea unui luminofor dopat cu pământuri
rare, și temperaturi mici pentru apariția uniformă a răspunsului luminescent.

29 Procedeu de obținere a luminoforului LaOCl dopat cu pământuri rare, Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}
constă în obținerea de LaOCl printr-o reacție sol-gel dintre $La(C_2H_3O_2)_3$ și $Eu(C_2H_3O_2)_3$,
31 $Ce(C_2H_3O_2)_3$ și $Tb(C_2H_3O_2)_3$ 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
33 amestecă la temperatura camerei timp de 2 h, după care solul lichid se evaporă și se lasă
la uscat la temperatura de $60^\circ C$, timp de 24 h; xerogelul pulbere rezultat se calcinează la
35 temperatura de $500^\circ C$, timp de 1 h, rezultând o matrice cristalină de LaOCl dopată cu ceriu,
erbiu și europiu.

37 În cazul de față această metodă sol-gel prezintă o serie de avantaje:

- 39 - temperatura de sinteză scăzută și în atmosferă obișnuită;
- controlul compoziției;
- o bună omogenitate a reactanților la nivel molecular.

41 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și
fig. 2 care reprezintă:

43 - fig. 1, difractograma LaOCl:Re³⁺ cu atribuirea maximelor de difracție
(JCCD 89-6883);

45 - fig. 2, spectrul de luminescență al luminoforului LaOCl:Re³⁺ sintetizat.

RO 132582 B1

Exemplu

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 pământ rar dopant: 0,029 g 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 0,121 g 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 apă (raport molar 1:0.75:0.2:0.8). După amestecare la temperatura camerei timp de 2 h se obține un sol transparent care se lasă la uscat până la evaporarea alcoolului. Xerogelul pulbere obținut se usucă în continuare la $60^\circ C$ pentru 24 h iar pentru obținerea de pulberi microcristaline de LaOCl dopat cu pământuri rare acesta se calcinează la $500^\circ C$ timp de 1 h.

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

Bibliografie

- [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 1602153: 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).
- [11] Seoung-Soo Lee, Ho-In Park, Chung-Hyung Joh, Song-Ho Byeon, Journal of Solid State Chemistry, 180 (2007), (3529-3534).

RO 132582 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a luminoforului LaOCl dopat cu pământuri rare, Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , **caracterizat prin aceea că**, are loc obținerea de LaOCl printr-o reacție sol-gel dintre $La(C_2H_3O_2)_3$ și $Eu(C_2H_3O_2)_3$, $Ce(C_2H_3O_2)_3$ și $Tb(C_2H_3O_2)_3$ 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 $60^\circ C$, timp de 24 h; xerogelul pulbere rezultat se calcinează la temperatura de $500^\circ C$, timp de 1 h, rezultând o matrice cristalină de LaOCl dopată cu ceriu, erbiu și europiu.

11

2. Procedeu de obținere a luminoforului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se realizează în două etape distincte: obținerea xerogelului uscat urmată în etapa a doua de calcinarea acestuia care conduce la formarea matricei cristaline de $LaOCl:Re^{3+}$, $Re^{3+}:Eu$, Ce , Tb care conferă compusului rezultat proprietățile de luminofor pentru radiațiile X.

13

15

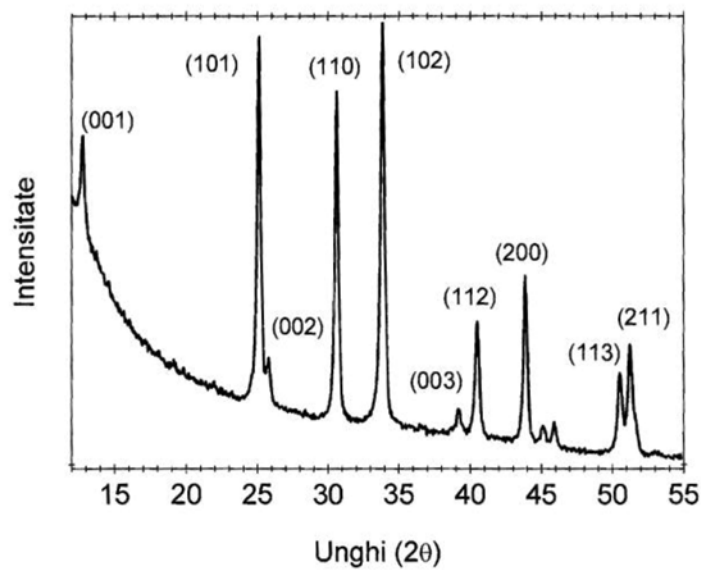


Fig. 1

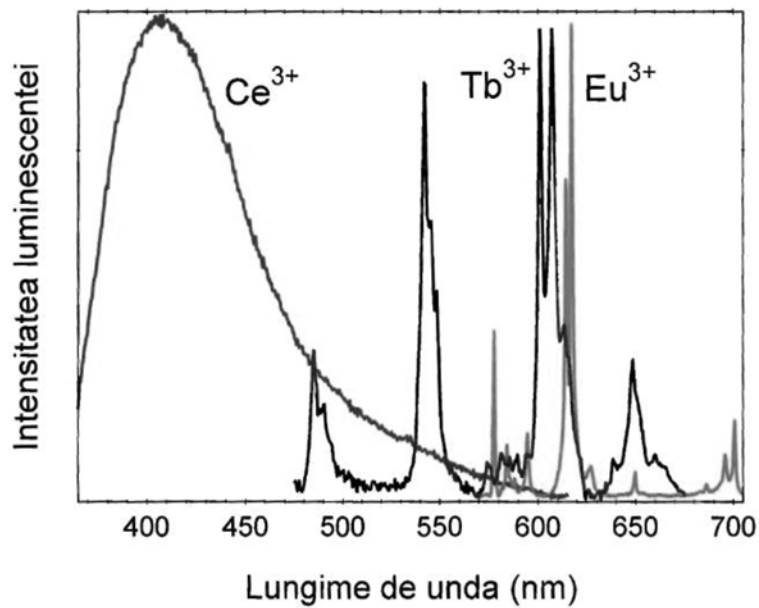


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 21/2022