



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00260**

(22) Data de depozit: **13/04/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2019 BOPI nr. **10/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ȚUCUREANU VASILICA,
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȚÎNCU BIANCA CĂTĂLINA,
SAT APĂ ASĂU, COMĂNEȘTI, BC, RO;**
• **AVRAM MARIOARA, STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 8133461 (B2); EP 0353926 A2

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A GRANATULUI DE ITRIU
ȘI ALUMINIU DOPAT CU CERIU ȘI MODIFICAT
CU NANOPARTICULE DE AUR**



RO 133670 B1

1 Inventția se referă la un procedeu pe cale umedă de obținere a fosforului de granat
2 de itriu și aluminiu dopat cu ceriu ($(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ sau YAG:Ce) și modificarea suprafeței prin
3 folosirea nanoparticulelor de aur. Funcționalizarea suprafeței de YAG:Ce are drept scop
4 îmbunătățirea proprietăților morfologice și optice ale fosforului destinat aplicațiilor din
5 domeniul optoelectronicii emise, ecranelor de protecție etc.

6 Granatul de itriu și aluminiu a căpătat un interes din ce în ce mai mare în ultimii 20
7 de ani ca urmare a folosirii fosforului ca matrice pentru realizarea de laseri (prin dopare cu
8 ioni de Nd^{3+} și Er^3 , LED-urilor cu emisie de lumină albă (prin dopare cu ioni de Ce^{3+}), ecrane
9 de protecție etc. Se cunosc o largă varietate de metode pentru sinteza granatului de itriu și
10 aluminiu dopat cu ceriu în vederea integrării în aplicații din domeniul optoelectronicii emise.
11 Cele mai cunoscute metode sunt: reacția în fază solidă (singura metodă aplicabilă la scară
12 industrială), metodele de tip sol-gel (exemplu: metoda Pechini, sol-gel prin combustie etc),
13 metode de (co)precipitare (clasică, hidrotermală, glicotermală, solvotermală), dry-spraying
14 etc. În practică, s-a constatat că selecția metodei de obținere este deosebit de importantă,
15 jucând un rol determinant în ceea ce privește proprietățile morfologice, structurale și optice.
16 Tipul de proces utilizat fiind un factor determinant pentru forma, dimensiunea, distribuția,
17 nivelul de aglomerare, omogenitate, puritate, inserția dopantului în matrice etc.

18 Este cunoscut din brevetul **US8133461 (B2)** un procedeu de obținere, prin co-
19 precipitare într-un mediu omogen fosforul de granat de itriu și aluminiu, cunoscut sub numele
20 de YAG:Ce (atunci când este activat de ceriu trivalent), este un fosfor binecunoscut folosit
21 pe așa-numită piață comercială „LED alb”, ”. YAG - ul are o eficiență relativ mare de
22 absorbție a radiației de excitare de culoare albastră, eficiență, stabilitate bună într-un mediu
23 cu temperatura ridicată și umiditate ridicată și un spectru larg de emisii.

24 De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **EP0353926 (A2)** o metodă de
25 producere a particulelor fine de granat de itriu și aluminiu care cuprinde reacția unui prim
26 material selectat dintre sărurile de itriu și hidrolizate ale compușilor de itriu și un al doilea
27 material selectat dintre sărurile de aluminiu și hidroliza compușilor de aluminiu, într-o soluție
28 apoasă alcalină având o valoare a pH-ului de nu mai mică de 10.

29 Se cunosc diferite procedee în fază solidă de obținere a granatului de itriu și aluminiu
30 dopat cu ceriu, care în general presupun etape de tratamente termice îndelungate la
31 temperaturi de peste $1600^\circ C$, în aer sau atmosferă controlată, și etape de mojarări succesive
32 între principalii constituenți cu folosirea de diferite adaosuri (organice sau anorganice,
33 exemplu: poliacrilat de amoniu, carboximetil celuloză, H_3BO_3 etc) sau diferite tipuri de
34 tratamente suplimentare (exemplu: RF plasmă) în vederea scăderii temperaturii de
35 sinterizare. Dezavantajele unor astfel de procedee sunt reprezentate de temperatură de
36 proces prea mare, de prezența etapelor intermediare de mojarare și nu în ultimul rând de
37 costul de producție ridicat. S-a găsit că anumite tipuri de adaosuri pot induce o deplasare
38 spectrală către lungimi de undă mai mici conducând la o calitate inferioară a fosforului.

39 Se cunosc procedee pe cale umedă pentru obținerea precursorului de fosfor folosind
40 precursori de tipul oxizilor, azotaților, alcoxizilor etc, împreună cu un agent de
41 precipitare/chelare de tip acid oxalic, uree, acetil acetona etc urmat de tratamente termice
42 la temperaturi de peste $1000^\circ C$, în aer sau într-un mediu reducător (N_2 și H_2) sau folosind un
43 flux de AlF_3 , BaF_2 , H_3BO_3 etc. Procedeele prezintă dezavantajul unor materiale fluorescente
44 cu o tendință accentuată de aglomerare.

45 Se cunosc procedee de modificare a proprietăților optice prin substituția cationilor de
46 itriu, aluminiu sau a oxigenului din YAG astfel $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, X)_{12}:Ce$, unde A sunt cationii
47 de tipul Tb, Gd, Sm, La, Sr, Ba, Ca, Mg, care pot substitui ionii de Y, B sunt cationii de tipul
48 Si, Ge, B, P, Ga, ce pot substitui ionii de aluminiu, iar X cationii de tipul F, Cl, N, S ce pot

RO 133670 B1

substituii oxigenul. De asemenea, se cunosc procedee de modificare a suprafeței în vederea ancorării de biomolecule sau a altor compuși, procedee care presupun introducerea de grupări Si-O la suprafața particulelor de YAG. În acest sens putându-se folosi 3-aminopropiltrimetoxisilan sau 3-mercaptopropil trimetoxisilan. Indiferent de procedeul de modificare a suprafeței s-a constatat menținerea tendinței de aglomerare a particulelelor de fosfor. Unii substituienți conduc la deplasări spectrale către lungimi de undă mai mici decât ale fosforului nemodificat, afectând proprietățile optice ale fosforului.	1 3 5 7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicărilor constă în obținerea granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu cu randamente de reacție ridicate la temperaturi mai mici de sinterizare (de 1050°C în aer) și eliminarea posibilelor defecte de suprafață, datorate folosirii mojarării în mori de măcinare, prin introducerea ultrasonării în prezența solvenților organici DMSO și alcool etilic.	9 11
Procedeul conform invenției prezintă avantajul unor randamente de reacție ridicate la temperaturi mai mici de sinterizare (de 1050°C în aer) și eliminarea posibilelor defecte de suprafață, datorate folosirii mojarării în mori de măcinare, prin introducerea ultrasonării în prezența solvenților organici DMSO și alcool etilic.	13 15
Procedeul conform invenției înlătură problema aglomerării prin modificarea suprafeței particulelor de YAG:Ce. Aurul în stare naturală este considerat un metal inert pentru multe reacții chimice, dar prin nano structurare devine un metal cu proprietăți unice, dintre care rezonanța plasmonică de suprafață localizată în domeniul vizibil și o mare capacitate de reflectare a radiației electromagnetice cu diferite lungimi de undă sunt caracteristici care stau la baza procedeeului de modificare a proprietăților morfologice și optice ale fosforului. Conform invenției etapa de modificare a suprafeței fosforului cu nanoparticule de aur are la bază interacții de tip electrostatic între nanoparticulele de aur și particulele de fosfor. Procedeul conform invenției are ca principal avantaj scăderea tendinței de aglomerare a particulelor de fosfor concomitent cu o deplasare spectrală către lungimi de undă mai mari decât ale fosforului îmbunătățind proprietățile optice ale YAG:Ce.	17 19 21 23 25 27
Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- obținerea unor materiale fluorescente de tip YAG:Ce pentru aplicații în optoelectronică și termometrie de înaltă puritate în condiții avantajoase economic în principal datorită scăderii temperaturii de proces;	29 31
- modificarea suprafeței YAG:Ce a condus la scăderea tendinței de aglomerare;	
- modificarea suprafeței YAG:Ce a condus la îmbunătățirea proprietăților luminescente prin deplasarea maximului de emisie către lungimi de undă mai mari.	33
Procedeul conform invenției presupune parcurgerea etapelor:	35
- obținerea precursorului de fosfor;	
- tratamente termice;	37
- funcționalizarea cu nanoparticule de aur.	
Pentru obținerea granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și modificarea suprafeței cu nanoparticule de aur, care face obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică): azotat de itriu ($Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$), azotat de aluminiu ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), azotat de ceriu ($Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$), uree ($CO(NH_2)_2$), soluție de amoniac (NH_4OH), bromură de cetil-trimetil-amoniu ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, CTAB), dimetilsulfoxid (DMSO), etanol (C_2H_5OH), apa deionizată (ADI).	39 41 43 45
- obținerea precursorului de fosfor	
Procedeul conform invenției presupune obținerea fosforului folosind ca surse de cationi (M^{3+}) azotații într-un raport molar de Y:Al:Ce de 3-3x:5:3x ($x = 1-10\%$). Parametrii de proces conform invenției sunt utilizați pentru obținerea a 1 g fosfor de YAG:Ce.	47 49

RO 133670 B1

1 Procedeul conform invenției presupune solubilizarea azotaților în ADI și formarea
2 unei soluții de azotați de concentrație 50 mM. Din uree se prepară o soluție de concentrație
3 0,2 M. Într-un pahar Berzelius se prepară 50 ml soluție de 10% DMSO în ADI (soluția este
4 adusă la 60-70°C și agitată continuu) și se adaugă soluție amoniacală de 1 M până la pH de
5 10-11. La această soluție se adaugă simultan soluția de azotați (30 ml) și soluția de uree (20
6 ml) cu o viteză de circa 3 ml/min. Procedeul conform invenției presupune adăugarea în etapa
7 următoare a unei soluții de CTAB 1 mM (10 ml) și continuarea agitării pentru încă 10 min.
8 Având în vedere natura materiilor prime pentru favorizarea coprecipitării, procedeul conform
9 invenției presupune aducerea pH-ului la 8-9 cu soluția amoniacală de 1 M, soluție adăugată
10 cu o viteză de 0,2 ml/min. Procedeul conform invenției presupune continuarea agitării, la
11 60-70°C în condiții de reflux timp de 3 h, urmată de o etapă de maturare de minimum 12 h.

12 Precursorul astfel obținut este filtrat sub vid și spălat cu 50 ml soluție 1% DMSO în
13 ADI.

- *tratamente termice*

14 Procedeul conform invenției presupune realizarea etapelor termice fără introducerea
15 de gaze în cuptorul de calcinare, toate etapele termice se realizează în aer.

16 Etapa de presinterizare, conform invenției, presupune descompunerea azotaților și
17 a compușilor organici prin încălzire foarte lentă de la 25°C și până la 500°C după cum
18 urmează: (i) 25-250°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de
19 ore, urmată de (ii) creșterea temperaturii până la 500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului
20 de 7°C/min și menținerea timp de ore. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă să se
21 răcească proba treptat, odată cu răcirea cuptorului. Procedeul conform invenției presupune
22 adăugarea peste pulberea de fosfor astfel obținută a unui amestec de DMSO:Etanol = 5:2,
23 se agită amestecul prin ultrasonare timp de 2 h. Raportul dintre pulberea de fosfor și
24 amestecul de DMSO este de 1:5.

25 Etapa de sinterizare 1 presupune încălzirea lentă a probei după cum urmează: (i) 25-
26 250°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, (ii) 250-
27 500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, urmată
28 de (iii) creșterea temperaturii până la 900°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min
29 și menținerea timp de 6 h. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă să se răcească proba
30 treptat, odată cu răcirea cuptorului. Procedeul conform invenției presupune adăugarea peste
31 pulberea de fosfor astfel obținută a unui amestec de DMSO:Etanol = 5:2, se agită amestecul
32 prin ultrasonare timp de 2 h. Raportul dintre pulberea de fosfor și amestecul de DMSO este
33 de 1:5.

34 Etapa de sinterizare 2 presupune încălzirea lentă a probei după cum urmează: (i) 25-
35 500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, (ii)
36 creșterea temperaturii până la 900°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și
37 menținerea timp de o oră, (iii) creșterea temperaturii până la 1000°C cu o viteză de încălzire
38 a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de 8 h. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă
39 să se răcească proba treptat, odată cu răcirea cuptorului.

40 - *funcționalizarea cu aur*

41 Procedeul conform invenției presupune ancorarea *in situ* a nanoparticulelor de aur
42 la suprafața particulelor de fosfor. Funcționalizarea cu nanopartiule de aur conform invenției
43 presupune folosirea unei soluții de acid cloroauric (HAuCl₄) de concentrație 50 mM, a unei
44 soluții de citrat de sodiu (C₆H₅O₇Na₃) de concentrație 50 mM și a pulberii de fosfor de granat
45 de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce) preparat anterior.

RO 133670 B1

Conform invenției, etapa de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața YAG.Ce	1
presupune introducerea într-un pahar Berzelius a soluției de acid cloroauric și a pulberii de	
fosfor, într-un raport de 11:1. Se așează pe o plită preîncălzită și se aduce soluția la fierbere,	3
se acoperă paharul și se lasă la fierbere 5 min. Peste această soluție se adaugă citratul de	
sodiu în raport molar $\text{HAuCl}_4:\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ de 1:8 și se lasă să fiarbă până soluția devine roșu	5
rubiniu ca urmare a formării nanoparticulelor de aur. Procedeu conține o etapă de maturare,	
care presupune oprirea încălzirii și lăsarea soluției să se răcească la temperatura camerei	7
și menținerea agitării la temperatura camerei pentru circa 24 h. Îndepărtarea aurului neatașat	
la suprafața fosforului și a produșilor secundari de reacție se face prin diluare cu apă,	9
centrifugare la 4500 rpm timp de 15 min, îndepărtarea prin decantare a unei părți din	
supernatant și redispersarea în apă (nu trebuie îndepărtată complet componenta lichidă). Se	11
repetă de minimum 5 ori succesiunea proceselor de diluare, centrifugare, decantare,	
redispersare. Nanoparticulele de YAG:Ce-Au rămân suspendate în apă în care s-a adăugat	13
o soluție diluată de citrat de sodiu (1%) pentru stabilizarea nanoparticulelor și evitarea	
aglomerării. Soluția astfel obținută se depozitează în frigider la 4°C.	15
Calitatea și compoziția granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și funcționalizat	
cu nanoparticule de aur a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (fig. 1),	17
difracție de raze X (fig. 2) și spectrometrie de fotoluminescență (fig. 3), unde s-a observat	
formarea unor nanoparticule cu diametru mai mic de 40 nm, cu tendință de aglomerare	19
scăzută, lipsa impurităților și îmbunătățirea proprietăților luminescente ale granatului prin	
modificarea suprafeței.	21

RO 133670 B1

Revendicări

1

3

1. Procedul de sinteză a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce) folosind ca surse de cationi azotații de ceriu, aluminiu și itriu și modificare a suprafeței cu nanoparticule de aur, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5

- obținerea precursorului de fosfor prin coprecipitarea cationilor cu uree în prezență de DMSO (dimetilsulfoxid) și CTAB (bromura de cetil-trimetil-amoniu) la pH bazic, urmată de maturare, filtrare, spălare cu soluție de dimetilsulfoxid în apă deionizată;

7

9

- presinterizare la 500°C;

- sinterizare 1 la 900°C și respectiv sinterizare 2 la 1000°C, cu etape intermediare de ultrasonare a pulberilor sub un amestec de dimetilsulfoxid:etanol;

11

- ancorarea *in situ* la suprafața fosforului a nanoparticulelor de aur folosind soluție de acid cloroauric de concentrație 50 mM, soluție de citrat de sodiu de concentrație 50 mM și YAG:Ce obținut după tratamentul termic la 1000°C.

13

15

2. Procedul de sinteză a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și modificat cu nanoparticule de aur conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, raportul molar al soluției de sinteză este $\text{HAuCl}_4:\text{YAGCe} = 11:1$, respectiv $\text{HAuCl}_4:\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ de 1:8.

17

(51) Int.Cl.

C09K 11/77 (2006.01),

C04B 35/44 (2006.01)

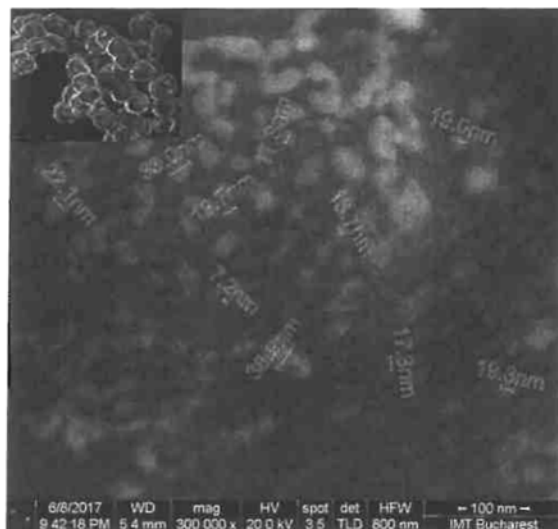


Fig. 1

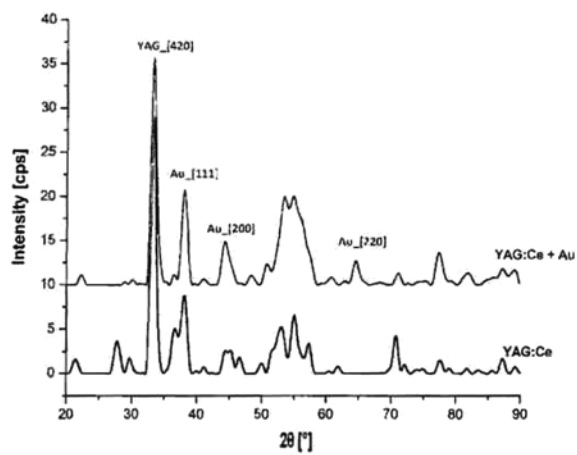


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C09K 11/77 (2006.01);

C04B 35/44 (2006.01)

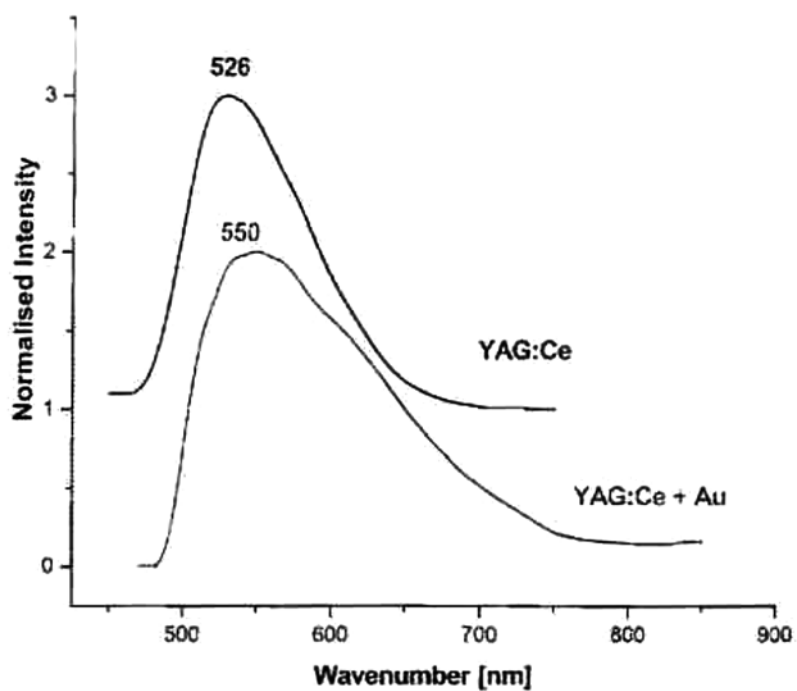


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 431/2022