



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00459

(22) Data de depozit: 28/07/2022

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• LAZĂU RADU IOAN, STR. PANSELELOR
NR. 36, TIMIȘOARA, TM, RO;
• IANOȘ ROBERT GABRIEL,
STR.AURELIANUS BL.G25, ET.3, AP.302,
TIMIȘOARA, TM, RO;

• PĂCURARIU CORNELIA SILVIA,
STR.SUCEAVA, NR.30, AP.5, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• CĂPRARU DIANA AYLIN, STR.NERA
BL.36, SC.A, ET.2, AP.5, LUGOJ, TM, RO;
• PERDIVARĂ CRISTINA ALINA,
STR.VASILE GOLDIȘ NR.3, SC.B, ET.3,
AP.7 A, TIMIȘOARA, TM, RO;
• CORNEA VLAD MIHAI, STR.TUDOR
VLADIMIRESCU BL.36, AP.13, PETRILA,
PETROȘANI, HD, RO

(54) PIGMENȚI FOSFORESCENȚI PE BAZĂ DE $SrAl_2O_4$ DOPAT
CU Eu^{2+} ȘI Dy^{3+} ȘI PROCEDUL DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la pigmenți fosforescenți pe bază de $SrAl_2O_4$ dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} cu foarte bune proprietăți optice și la un procedeu de obținere a acestora. Pigmenții conform invenției sunt obținuți din soluții precursore cu următoarele rețete:

a) 11,4561 g carbonat de stronțiu $SrCO_3$, 13,5652 g hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$, 54,26 ml acid percloric $HClO_4$ 70% și 50 ml apă distilată, respectiv

b) 0,3569 g azotat de europiu hexahidrat $[Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 0,7017 g azotat de disprosiu pentahidratat $[Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, cu 38...58 g de uree (CH_4N_2O), 10,6766 g glicină ($C_2H_5NO_2$), 0,5904 g acid boric (H_3BO_3) și 50 ml apă distilată. Procedul de obținere conform invenției constă în amestecarea omogenă într-o capsulă de porțelan tehnic a celor două soluții precursore preparate după rețetele prezentate mai sus, introducerea capsulei într-un cuptor electric preîncălzit la $500^\circ C$ pentru inițierea reacției de combustie care durează între 60...90 secunde, apoi produsul de reacție este lăsat să se răcească liber la temperatura camerei, după care este mojarat până la transformarea lui într-o pulbere fină, proprietățile structurale și fotoluminescente ale pigmentului obținut ca

produs final, fără tratament termic suplimentar de condiționare, putând fi ajustate prin dozarea în exces între 25...50%, respectiv între 38...58 g de uree în a doua soluție precursore.

Revendicări: 4

Figuri: 9

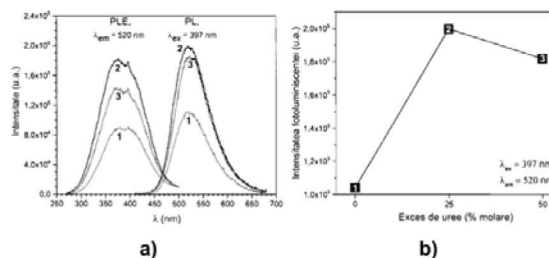


Fig. 7

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 0459
Data depozit	28-07-2022

1

19

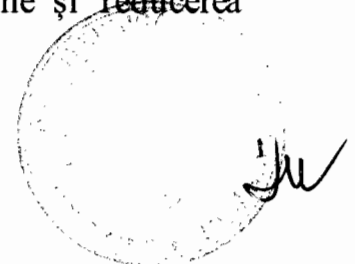
Pigmenți fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} și procedeu de obținere

Invenția se referă la pigmenți fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} , cu foarte bune proprietăți optice și la un procedeu rapid de obținere a acestor pigmenți, cu proprietăți structurale și fotoluminiscente ce pot fi ajustate prin modificarea condițiilor de preparare, conform specificațiilor procedurii propus.

SrAl_2O_4 monoclinic se distinge din seria aluminaților de stronțiu cu diverse stoichiometrii, fiind o rețea-gază excelentă pentru doparea cu pământuri rare în scopul obținerii de materiale fosforescente. SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} , Dy^{3+} în special dezvoltă o emisie caracteristică de culoare verde cu o foarte bună intensitate a emisie luminoase și timpi de stingere lungi, ceea ce îl recomandă pentru diverse aplicații ca: marcaje de siguranță [1], marcaje rutiere [2,3] sau elemente de siguranță pentru documente și bancnote [4].

În cadrul acestor aplicații sunt exploatate proprietățile optice ale pigmenților pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} , Dy^{3+} asociate cu prezența Eu^{2+} , care este responsabil de emisia de culoare verde de lungă durată. În acest context, în prezent există un mare interes pentru dezvoltarea acestor pigmenți prin diferite metode, dintre care cea mai utilizată este metoda reacțiilor în stare solidă [5-9], dar și metode alternative, cum ar fi: metoda hidrotermală [10,11], sol-gel [12,13], piroliza în flacără [14-16], metoda sărurilor topite [13,17] sau a micelilor inverse [18].

Toate aceste metode necesită însă tratamente termice la temperaturi peste 1200 °C, cu un consum mare de energie și în atmosferă reducătoare de H_2 , CO și/sau cărbune activ, care să faciliteze dezvoltarea rețelei cristaline și reducerea europiului la cifra de oxidare Eu^{2+} .



O metodă mai eficientă din punct de vedere energetic este metoda combustiei, în care datele din literatură menționează utilizarea azotaților metalici și a unor combustibili ca ureea și/sau glicina [19-23], însă și în acest caz sunt raportate ca fiind necesare tratamente termice suplimentare, de condiționare a produsului final [24, 25].

Pigmenții fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} obținuți pe baza rețetei conform invenției prezintă proprietăți foto-luminescente apropiate sau chiar superioare produselor similare de pe piață iar procedeului de preparare propus conform invenției înlătură dezavantajele soluțiilor prezentate mai sus prin aceea că:

- folosește metoda combustiei, prin inițierea reacției în cuptor la $500\text{ }^\circ\text{C}$, și nu mai sunt necesare tratamente termice suplimentare pentru atingerea caracteristicilor finale ale produsului,
- proprietățile structurale și fotoluminescente ale pigmentului pot fi ajustate prin modificarea condițiilor de preparare conform specificațiilor procedeului propus, în funcție de conținutul de uree dozat în exces,

Pigmenții fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} obținuți pe baza rețetei și procedeului de fabricare propus conform invenției oferă următoarele avantaje:

- manifestă un răspuns rapid la iradierea (activarea) cu lumină albă,
- după activare, au o emisie caracteristică de culoare verde, cu o foarte bună intensitate a emisiei luminoase și timp de stingere lung,
- pot fi folosiți sub formă pulverulentă pentru prepararea unor pelicule stabile, care păstrează în timp proprietățile pigmentilor, cu fosforescență mai accentuată dacă sunt aplicate pe suport alb care contribuie la iradierea suplimentară a pigmentilor prin reflexia luminii.

Procedeul de obținere a pigmentilor fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} are următoarele avantaje:

- folosește o variantă îmbunătățită a metodei combustiei, ușor de aplicat, cu costuri de producție reduse și pentru a cărei aplicare nu sunt necesare echipamente performante și costisitoare,
- se bazează pe o reacție de combustie care utilizează perclorați de stronțiu și aluminiu, într-o incintă preîncălzită în care accesul oxigenului este limitat,
- utilizează un amestec de combustibili format din glicină și uree dozată în exces,
- nu necesită tratamente termice suplimentare, pentru condiționarea produsului.

În continuare sunt descrise trei exemple de realizare a invenției (probe) care diferă prin raportul între agenții oxidanți (perclorați/ azotați) și combustibili (uree și glicină), mai precis prin cantitatea de uree în exces utilizată în scopul de a realiza o atmosferă cât mai reducătoare in-situ, în legătură cu figurile:

- figura 1, care reprezintă Imagini cu cele două soluții omogene de precursori înainte de inițierea reacției;
- figura 2, care reprezintă Imagine cu cuptorul electric utilizat pentru inițierea reacției;
- figura 3, care reprezintă Imagine ilustrativă cu o probă obținută conform protocolului pentru obținerea probelor 1, 2 și 3;
- figura 4, care reprezintă Spectrele de difracție de raze X ale probelor 1, 2 și 3 obținute prin metoda combustiei;
- figura 5, care reprezintă Evoluția suprafeței specifice a probelor 1, 2 și 3, în funcție de excesul de uree utilizat;
- figura 6, care reprezintă Variația temperaturii în timpul reacțiilor de obținere ale probelor 1, 2 și 3 prin metoda combustiei;
- figura 7, care reprezintă Caracteristici foto-luminiscente ale pigmentilor fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} : a. Spectrele de excitație-

- emisie ale probelor 1, 2 și 3 obținute prin metoda combustiei; b. Raportul intensităților maxime de emisie ale probelor 1, 2 și 3, în funcție de excesul de uree utilizat la preparare;
- figura 8, care reprezintă Imagini ale pigmentilor fosforescenți obținuți, sub lumină albă, respectiv la întuneric la diferite intervale de timp (0-9 minute) după încetarea iluminării;
 - figura 9, care reprezintă Imagini ale peliculelor de test preparate cu pigmentii fosforescenți obținuți, sub lumină albă, respectiv la întuneric.

Materiile prime utilizate în vederea obținerii pigmentilor fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} , Dy^{3+} sunt: carbonatul de stronțiu (SrCO_3 , $M = 147,63$ g/mol, Sigma-Aldrich), hidroxidul de aluminiu ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $M = 78,00$ g/mol, Alfa Aesar), acidul percloric (HClO_4 , 70%, $\rho = 1,68$ g/cm³, $M = 100,46$ g/mol, Merck), azotatul de europiu hexahidrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 446,07$ g/mol, Acros Organics), azotatul de disprosiu pentahidrat ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 438,59$ g/mol, Alfa Aesar), uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $M = 60,06$ g/mol, Merck), glicină ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $M = 75,07$ g/mol, Fluka), acid boric (H_3BO_3 , $M = 61,83$ g/mol, Merck) și apă distilată. Reacțiile de combustie au fost inițiate prin introducerea amestecurilor de materii prime într-un cuptor electric preîncălzit la 500 °C, iar camera de ardere a fost închisă, cu excepția unui orificiu pentru exhaustarea gazelor, pentru a limita accesul oxigenului din exterior.

Tabelul 1 prezintă sintetic rapoartele molare utilizate în vederea obținerii celor trei probe detaliate în continuare sub forma Exemplelor 1 - 3, care diferă între ele prin cantitatea de uree utilizată raportat la cea stoichiometric necesară în reacția de combustie.

Tabelul 1. Rapoarte molare de reactanți utilizate pentru obținerea probelor din Exemplele 1-3.

Reactant	Proba 1	Proba 2	Proba 3
Sr(ClO ₄) ₂ (preparat)	11,64	11,64	11,64
Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Acros Organics)	0,12	0,12	0,12
Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (Alfa Aesar)	0,24	0,24	0,24
C ₂ H ₅ NO ₂ (Fluka)	33,26	33,26	33,26
Al(ClO ₄) ₃ (preparat)	24,00	24,00	24,00
CH ₄ N ₂ O (Merck)	78,11	97,64	117,17

Exemplul 1.

11,4561 g carbonat de stronțiu (SrCO₃, M = 147,63 g/mol, Sigma-Aldrich), 13,5652 g hidroxid de aluminiu (Al(OH)₃, M = 78,00 g/mol, Alfa Aesar), 0,3569 g azotat de europiu hexahidrat (Eu(NO₃)₃·6H₂O, M = 446,07 g/mol, Acros Organics), 0,7017 g azotat de disprosiu pentahidrat (Dy(NO₃)₃·5H₂O, M = 438,59 g/mol, Alfa Aesar), **38,4384 g uree** (CH₄N₂O, M = 60,06 g/mol, Merck) - **raport stoichiometric**, 10,6766 g glicină (C₂H₅NO₂, M = 75,07 g/mol, Fluka) și 0,5904 g acid boric (H₃BO₃, M = 61,83 g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. Într-un pahar Berzelius de 800 mL au fost introduși carbonatul de stronțiu și hidroxidul de aluminiu dozate, care au fost umezite cu 50 mL apă distilată. Peste acestea s-a adăugat 54,26 mL acid percloric (HClO₄, 70%, ρ = 1,68 g/cm³, M = 100,46 g/mol, Merck), în picături și sub agitare magnetică. Amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică (Fig. 1a). În paralel, azotații de europiu și disprosiu, împreună cu ureea, glicina și acidul boric au fost dizolvate în 50 mL apă distilată, sub agitare magnetică, într-un pahar Berzelius de 250 mL. Și în acest caz amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică (Fig. 1b). Când ambele soluții au devenit limpezi, acestea au fost unificate în paharul mare și menținute sub agitare energetică timp de 10 minute. Apoi amestecul omogen rezultat a fost transferat într-o capsulă din porțelan tehnic și introdus în cuptorul electric preîncălzit la 500 °C (Fig. 2) pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost unul extrem de energetic, însoțit

de flăcări, incandescență puternică și degajarea unui volum mare de gaze. Durata procesului de combustie a fost de aproximativ 90 de secunde. După încheierea reacției, capsula cu produsul de reacție a fost scoasă din cuptor și lăsată să se răcească liber până la temperatura camerei. Produsul de reacție, sub forma unui material spongios și friabil de culoare albă (Fig. 3), a fost apoi mojarat manual și transformat într-o pulbere fină, denumită în continuare **proba 1**.

Exemplul 2.

11,4561 g carbonat de stronțiu (SrCO_3 , $M = 147,63$ g/mol, Sigma-Aldrich), 13,5652 g hidroxid de aluminiu (Al(OH)_3 , $M = 78,00$ g/mol, Alfa Aesar), 0,3569 g azotat de europiu hexahidrat ($\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 446,07$ g/mol, Acros Organics), 0,7017 g azotat de disprosiu pentahidrat ($\text{Dy(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 438,59$ g/mol, Alfa Aesar), **48,0480 g uree** ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $M = 60,06$ g/mol, Merck) – **masă în exces 25%**, 10,6766 g glicină ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $M = 75,07$ g/mol, Fluka) și 0,5904 g acid boric (H_3BO_3 , $M = 61,83$ g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. Într-un pahar Berzelius de 800 mL au fost introduși carbonatul de stronțiu și hidroxidul de aluminiu dozate, care au fost umezite cu 50 mL apă distilată. Peste acestea s-a adăugat 54,26 mL acid percloric (HClO_4 , 70%, $\rho = 1,68$ g/cm³, $M = 100,46$ g/mol, Merck), în picături și sub agitare magnetică. Amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică, similar cu proba 1. În paralel, azotații de europiu și disprosiu, împreună cu ureea, glicina și acidul boric au fost dizolvate în 50 mL apă distilată, sub agitare magnetică, într-un pahar Berzelius de 250 mL. Și în acest caz amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică, similar cu proba 1. Când ambele soluții au devenit limpezi, acestea au fost unificate în paharul mare și menținute sub agitare energetică timp de 10 minute. Apoi amestecul omogen rezultat a fost transferat într-o capsulă din porțelan tehnic și introdus în cuptorul electric preîncălzit la 500 °C, similar cu proba 1, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost unul extrem de energetic, însoțit de flăcări, incandescență puternică și degajarea unui

volum mare de gaze. Durata procesului de combustie a fost de aproximativ 90 de secunde. După încheierea reacției, capsula cu produsul de reacție a fost scoasă din cuptor și lăsată să se răcească liber până la temperatura camerei. Produsul de reacție, sub forma unui material spongios și friabil de culoare albă, a fost apoi mojarat manual într-un mojar cu pistil și transformat într-o pulbere fină, denumită în continuare **proba 2**.

Exemplul 3.

11,4561 g carbonat de stronțiu (SrCO_3 , $M = 147,63$ g/mol, Sigma-Aldrich), 13,5652 g hidroxid de aluminiu (Al(OH)_3 , $M = 78,00$ g/mol, Alfa Aesar), 0,3569 g azotat de europiu hexahidrat ($\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 446,07$ g/mol, Acros Organics), 0,7017 g azotat de disprosiu pentahidrat ($\text{Dy(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 438,59$ g/mol, Alfa Aesar), **57,6576 g uree** ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $M = 60,06$ g/mol, Merck) – **exces 50% masă**, 10,6766 g glicină ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $M = 75,07$ g/mol, Fluka) și 0,5904 g acid boric (H_3BO_3 , $M = 61,83$ g/mol, Merck) au fost dozate la balanța analitică cu precizia de 0,0001 g. Într-un pahar Berzelius de 800 mL au fost introduși carbonatul de stronțiu și hidroxidul de aluminiu dozate, care au fost umezite cu 50 mL apă distilată. Peste acestea s-a adăugat 54,26 mL acid percloric (HClO_4 , 70%, $\rho = 1,68$ g/cm³, $M = 100,46$ g/mol, Merck), în picături și sub agitare magnetică. Amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică, similar cu proba 1. În paralel, azotații de europiu și disprosiu, împreună cu ureea, glicina și acidul boric au fost dizolvate în 50 mL apă distilată, sub agitare magnetică, într-un pahar Berzelius de 250 mL. Și în acest caz amestecul a fost adus la fierbere folosind o plită vitroceramică, similar cu proba 1. Când ambele soluții au devenit limpezi, acestea au fost unificate în paharul mare și menținute sub agitare energetică timp de 10 minute. Apoi amestecul omogen rezultat a fost transferat într-o capsulă din porțelan tehnic cu capacitate de 1 L și introdus în cuptorul electric preîncălzit la 500 °C, similar cu proba 1, pentru inițierea reacției de combustie. Procesul de combustie a fost unul extrem de energetic, însoțit de flăcări, incandescență puternică

și degajarea unui volum mare de gaze. Durata procesului de combustie a fost de aproximativ 60 de secunde. După încheierea reacției, capsula cu produsul de reacție a fost scoasă din cuptor și lăsată să se răcească liber până la temperatura camerei. Produsul de reacție, sub forma unui material spongios și friabil de culoare albă, a fost apoi mojarat manual și transformat într-o pulbere fină, denumită în continuare **proba 3**.

Evoluția temperaturii în timpul reacțiilor de combustie a fost măsurată cu ajutorul unei camere în infraroșu FLIR T 640; în acest caz, pentru monitorizarea în timp real a temperaturii, Fig. 6, inițierea reacțiilor s-a făcut prin amplasarea capsulelor pe un cuib electric preîncălzit la 500 °C.

Compoziția fazală a probelor sintetizate în cuptor s-a stabilit prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Rigaku ULTIMA IV, radiația $\text{CuK}\alpha$, Fig. 4. Dimensiunea medie a cristalitelor, D_{RX} , s-a calculat prin metoda Scherrer.

Izotermele de adsorbție-desorbție de azot s-au înregistrat cu un aparat Micromeritics ASAP 2020, la temperatura azotului lichid. În prealabil probele au fost degazate timp de 5 ore, la temperatura de 400 °C și un vid înaintat, de 6 μm Hg. Suprafața specifică, S_{BET} , a pulberilor s-a calculat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller).

Măsurătorile de luminescență la temperatura camerei au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru de luminescență FLS-980 Edinburgh Instruments cu sursă de Xe (450 W) și detector PMT Hamamatsu R928P.

Testarea probelor obținute prin metoda combustiei optimizată s-a realizat într-un lac epoxidic bicomponent (rășină epoxidică pe bază de bisfenol A/F întărită cu cicloamină alifatică), în care adausul de pigment fosforescent a fost de 33,33% și care a fost aplicată pe cartoane standard de test alb/negru, cu grosime în ud de 600 μm , folosind un aplicator automat BEVS1811.

Proprietățile foto-luminescente ale probelor obținute și peliculelor în care acestea au fost testate au fost evaluate vizual după iradiere timp de 5 minute cu lumină

albă neutră având temperatura de culoare 4000 K, folosind o sursă de 8000 lm și 100 W.

Spectrele de difracție înregistrate pe probele rezultate din reacțiile de combustie conțin maxime înguste și intense, care sugerează faptul că faza cristalină principală este aluminatul de stronțiu (SrAl_2O_4), Fig. 4, ceea ce confirmă posibilitatea preparării acestora prin metoda combustiei. Dimensiunea medie a cristalitelor de SrAl_2O_4 dopat (D_{RX}) în cele trei probe este de ordinul zecilor de nanometri și variază într-un interval îngust de $67 \div 69$ nm, cu mențiunea că pe măsură ce crește excesul de combustibil utilizat, se înregistrează o ușoară scădere a cristalinității probelor (Tabelul 2).

Suprafața specifică a probelor obținute conform procedeelelor detaliate în exemplele 1, 2 și 3 de aplicare a invenției este foarte redusă fiind situată între 0,8 și 1,3 m^2/g , Fig. 5, și este marcată de o ușoară creștere care însoțește creșterea conținutului de uree utilizată în exces în probele 2 și 3, raportat la proba 1.

Evoluția reacțiilor în toate cele trei cazuri este extrem de rapidă, durata proceselor de combustie fiind între 56 și 90 de secunde, iar temperaturile dezvoltate depășesc 1700 °C (Fig. 6 și Tabelul 2), probele fiind în bună măsură sinterizate, ceea ce justifică valorile reduse ale suprafețelor specifice, compoziția fazală și cristalinitatea probelor.

Tabelul 2. Proprietăți ale pigmentilor fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 , Eu^{2+} și Dy^{3+} preparați prin metoda combustiei îmbunătățită conform invenției.

Probă	Exces uree utilizat (% masă)	Durată reacție (secunde)	Temperatură generată (°C)	D_{RX} (nm)	S_{BET} (m^2/g)
1	0 (raport stoichiometric)	90	1752	69	0,8
2	25	84	1725	68	0,9
3	50	56	1732	67	1,3

JW

Evoluția intensității de emisie a pigmentilor fosforescenți obținuți, în funcție de conținutul de uree utilizată în exces raportat la proba stoichiometrică, este prezentată în Figura 7a. Se remarcă dublarea intensității de emisie în cazul probei 2, preparată cu un exces de 25% uree față de proba 1, stoichiometrică. Și în cazul probei 3, preparată cu un exces de 50% uree, intensitatea de emisie este semnificativ mai mare decât în cazul probei 1 stoichiometrice, însă într-o măsură mai mică decât în cazul probei 2 (Fig. 7b). Toți pigmentii obținuți manifestă un răspuns rapid la iradierea cu lumină albă și o emisie de durată (Fig. 8).

Peliculele aplicate cu pigmentii preparați păstrează proprietățile pigmentilor aflați în stare pulverulentă și raportul între acestea (Fig. 9.). Se remarcă faptul că fosforescența este accentuată de aplicarea pe suport alb care contribuie la iradierea suplimentară a pigmentilor prin reflexia luminii.

Bibliografie

1. D. Poelman, D. Van der Heggen, J. Du, E. Cosaert, P.F. Smet, Persistent phosphors for the future: Fit for the right application, *Journal of Applied Physics* 128 (2020) 240903. <https://doi.org/10.1063/5.0032972>
2. J. Nance, T.D. Sparks, From streetlights to phosphors: A review on the visibility of roadway markings, *Progress in Organic Coatings* 148 (2020) 105749. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105749>
3. B. Shan, X. Yang, X. Cao, M. Deng, B. Tang, Preparation of High-Luminescent Materials and Application of Luminescent Coatings in Road Engineering, *Journal of Materials in Civil Engineering* 34 (2022) 04022159. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004305](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004305)
4. N. Katumo, K. Li, B.S. Richards, I.A. Howard, Dual-color dynamic anti-counterfeiting labels with persistent emission after visible excitation allowing smartphone authentication, *Sci Rep.* 12 (2022) 2100. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05885-6>
5. B.C. Jamalajah, M. Jayasimhadri, Tunable luminescence properties of SrAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors for LED applications, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 394-400. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.060>
6. Z. Li, S. Hao, W. Ji, L. Hao, L. Yin, X. Xu, S. Agathopoulos, Mechanism of long afterglow in SrAl₂O₄:Eu phosphors, *Ceram. Int.* 47 (2021) 32947–32953. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.193>
7. Y. Kohara, G. Okada, I. Tsuyumoto, E. Kusano, H. Nanto, Radiation-induced reduction of Eu³⁺ doped in SrAl₂O₄, *Mater. Lett.* 303 (2021) 130502. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130502>
8. V. Liepina, D. Millers, K. Smits, A. Zolotarjovs, I. Bite, X-ray excited luminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy at low temperatures, *J. Phys. Chem. Solids* 115 (2018) 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.12.040>
9. H.-W. Tseng, W.-C. Tzou, S. Wei, P.-Y. Lin, C.-F. Yang, Effects of synthesis temperature and Eu₂O₃ concentration on the crystalline phases and photoluminescence properties of SrAl₂O₄ phosphors, *J. Mater. Res. Technol.* 9(6) (2020) 14051–14060. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.003>
10. M. Sera, M. Yamamoto, K. Tomita, Y. Yabara, S. Izawa, M. Hiramoto, T. Nakanishi, K. Yoshida, K. Nishiyama, Morphology control and synthesis of afterglow materials with a SrAl₂O₄ framework synthesized by Surfactant-Template and hydrothermal methods, *Chem. Phys. Lett.* 780 (2021) 138916. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138916>
11. B.Y. Geng, J.Z. Ma, F.M. Zhan, A solution chemistry approach for one-dimensional needle-like SrAl₂O₄ nanostructures with Ln (Ce³⁺, Eu²⁺ and Tb³⁺) as activator/dopant, *J. Alloy. Compd.* 473 (2009) 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.014>
12. H. Du, W. Shan, L. Wang, D. Xu, H. Yin, Y. Chen, D. Guo, Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors through sol-gel process, *J. Lumin.* 176 (2016) 272–277. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.003>
13. G.J. Hernández-Alvarado, Sagrario M. Montemayora, I. Moggioa, E. Ariasa, E. Trujillo-Vázquez, J.A. Díaz-Guillén, C.A. Ávila-Orta, O.S. Rodríguez-Fernández, Synthesis at room atmosphere conditions of phosphorescent emitter SrAl₂O₄:Eu,Dy, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12789–12796. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.085>

JW

14. S. Gültekina, S. Yıldırma, O. Yılmaz, İ. Çetin Keskin, M. İsmail Katı, E. Çelik, Structural and optical properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺/Dy³⁺ phosphors synthesized by flame spray pyrolysis technique, *J. Lumin.* 206 (2019) 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.011>.
15. R.M. Calderón-Olvera, E.A. Albanés-Ojeda, M. García-Hipólito, J.M. Hernández-Alcántara, M.A. Álvarez-Perez, C. Falcony, O. Álvarez-Fregoso, Characterization of luminescent SrAl₂O₄ films doped with terbium and europium ions deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Ceram. Int.* 44 (2018) 7917–7925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.229>.
16. R.M. Calderon-Olvera, M. García-Hipolito, O. Alvarez-Fregoso, M.A. Alvarez-Perez, A. Baez-Rodriguez, F. Ramos-Brito, A.C. García-Velasco, C. Falcony, White, blue, violet, and other colors from Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped polymorph SrAl₂O₄ films, deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Opt. Mater.* 122 (2021) 111737. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111737>.
17. R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, A. Serrano, I. Hussainova, J.F. Fernandez, Boosting phosphorescence efficiency by crystal anisotropy in SrAl₂O₄:Eu,Dy textured ceramic layers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1677–1683. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.019>.
18. P. Arabkhani, S. Abedini-Khorrami, Synthesis of SrAl₂O₄ nanoparticles by reverse micelle method: An investigation of the effect of aging time, hydrophilic chain length and calcination temperature, *Nano-Struct. Nano-Objects* 17 (2019) 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.12.003>.
19. R. Ianoş, R. Istrate, C. Păcurariu, R. Lazău: Solution combustion synthesis of strontium aluminate, SrAl₂O₄, powders: single-fuel versus fuel-mixture approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1150–1157. <https://doi.org/10.1039/C5CP06240C>.
20. S. Singh, V. Tanwar, A.P. Simantilleke, Devender Singh, Structural and photoluminescent investigations of SrAl₂O₄:Eu²⁺,RE³⁺ improved nanophosphors for solar cells, *Nano-Struct. Nano-Objects* 21 (2020) 100427. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100427>.
21. E. Shafia, M. Bodaghi, S. Esposito, A. Aghaei, A critical role of pH in the combustion synthesis of nano-sized SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4697–4706. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.011>.
22. E. Shafia, M. Bodaghi, M. Tahriri, The influence of some processing conditions on host crystal structure and phosphorescence properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ nanoparticle pigments synthesized by combustion technique, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 596–600. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.07.028>.
23. R. Lazău, R. Ianoş, C. Păcurariu, A. Căpraru, Comparative study on SrAl₂O₄ formation using different approaches, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13271–13276. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.205>
24. R.W. Hyland, J.P. Quintenz, B.T. Dunville, G. Subrahmanyam, Photoluminescent alkaline earth aluminate and method for making the same, Patent No. US 6969475 B2, 2005.
25. B. Karasu, Long-lasting yellowish-green emitting phosphorescent pigments in the strontium aluminate [SrAl₂O₄] system, Patent No. WO 2016/200349 A1, 2016.

ju

REVENDICĂRI

1. Pigmenți fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} cu emisie caracteristică de culoare verde **caracterizați prin aceea că** se obțin dintr-un amestec de două soluții omogene de precursori, preparate prin amestecarea și aducerea la fierbere a: 11,4561 g carbonat de stronțiu (SrCO_3), 13,5652 g hidroxid de aluminiu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cu 54,26 mL acid percloric (HClO_4 , 70%) și 50 mL apă distilată, respectiv a 0,3569 g azotat de europiu hexahidrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,7017 g azotat de disprosiu pentahidrat ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cu 38 până la 58 grame de uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), 10,6766 g glicină ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), 0,5904 g acid boric (H_3BO_3) și 50 mL apă distilată.
2. Procedeu de obținere a pigmenților fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** cele două soluții de precursori, în amestec omogen într-o capsulă din porțelan tehnic, sunt introduse în cuptorul electric preîncălzit la 500 °C pentru inițierea reacției de combustie care durează 60 până la 90 de secunde, produsul de reacție este lăsat apoi să se răcească liber până la temperatura camerei după care este mojarat până la transformarea într-o pulbere fină.
3. Procedeu de obținere conform revendicării 2 a pigmenților fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** proprietățile structurale și fotoluminescente ale pigmentului obținut ca produs final (dimensiunea cristalitelor, suprafață specifică, emisie luminoasă și timp de stingere) fără tratament termic suplimentar de condiționare, pot fi ajustate prin dozarea în exces, între 25 și 50 % respectiv 38 până la 58 grame de uree în a doua soluția precursorare.

4. Pigmenți fosforescenți pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} conform revendicării 1 obținuți prin aplicarea procedului conform revendicării 2 **caracterizați prin aceea că** pot fi folosiți sub formă pulverulentă pentru prepararea unor pelicule stabile, care păstrează în timp proprietățile pigmentilor, cu fosforescență remanentă mai accentuată dacă sunt aplicate pe suport alb care contribuie la iradierea suplimentară a pigmentilor prin reflexia luminii.

ju



a



b

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

[Handwritten signature]

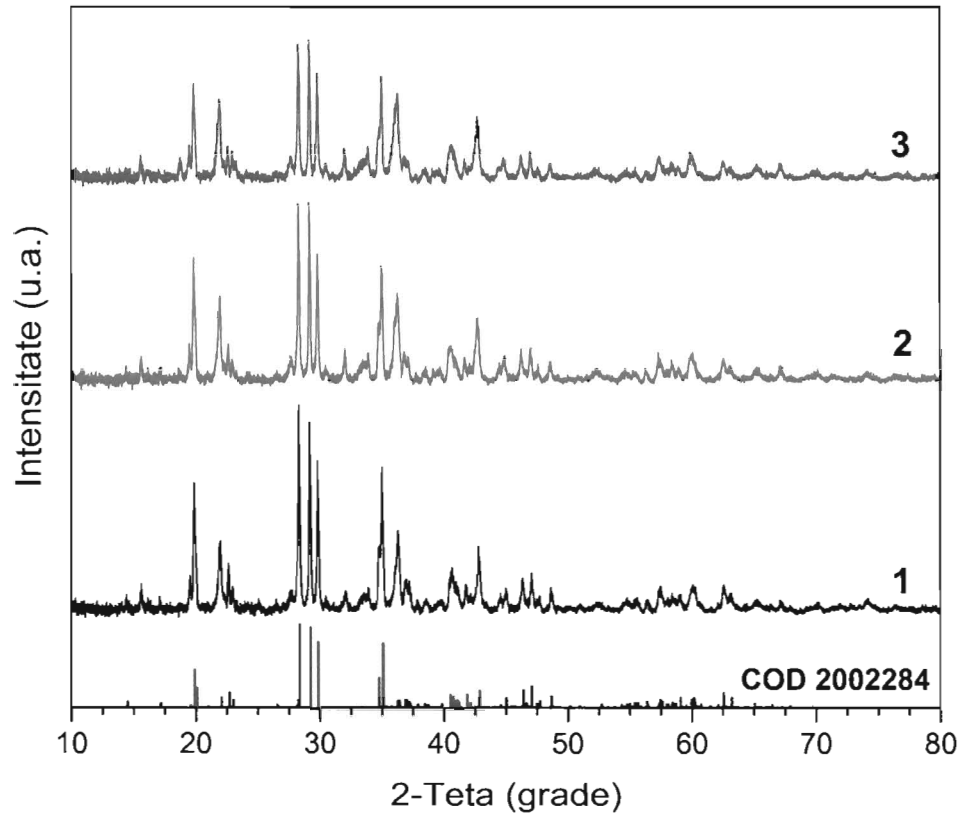


Fig. 4.

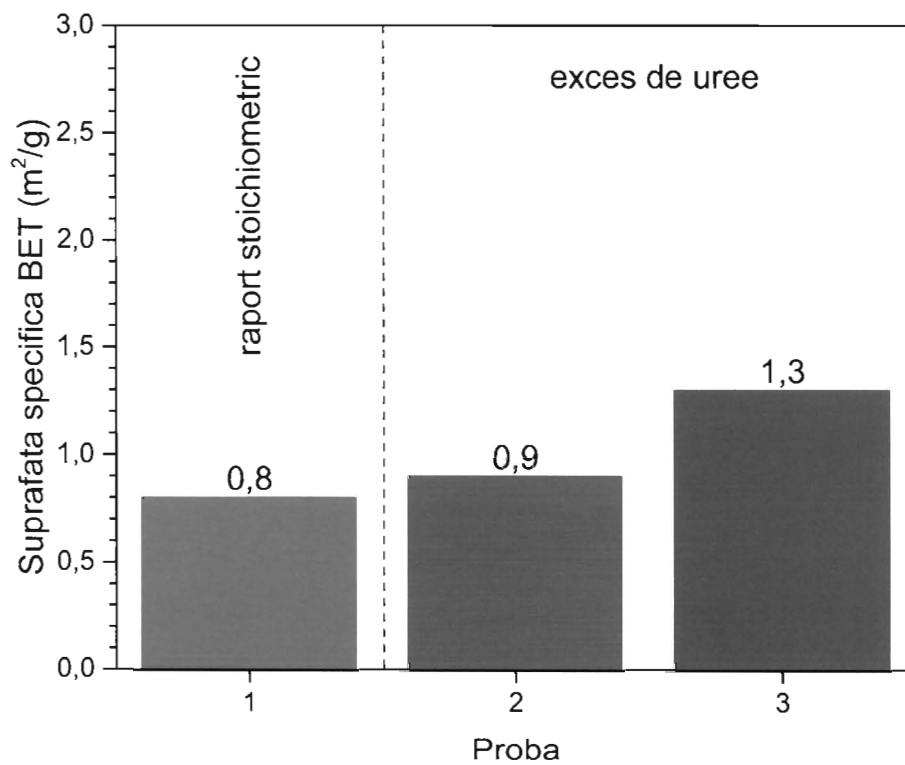


Fig. 5.

Ju

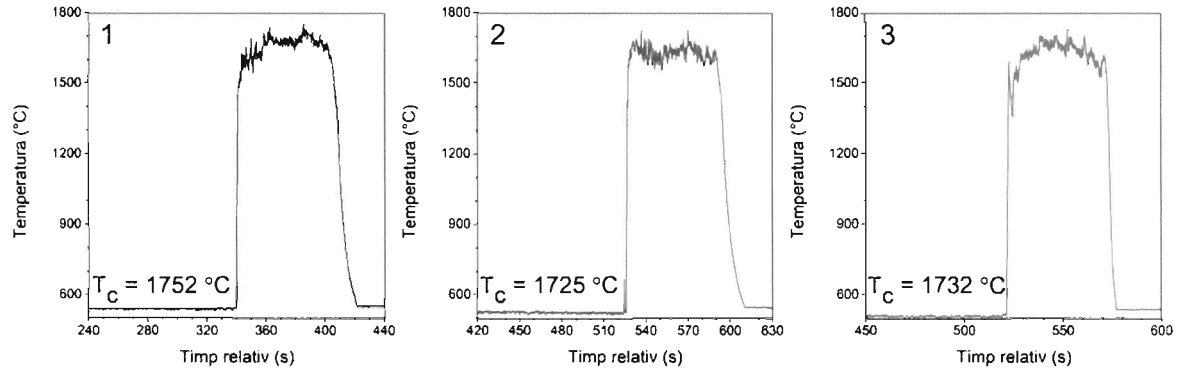


Fig. 6.

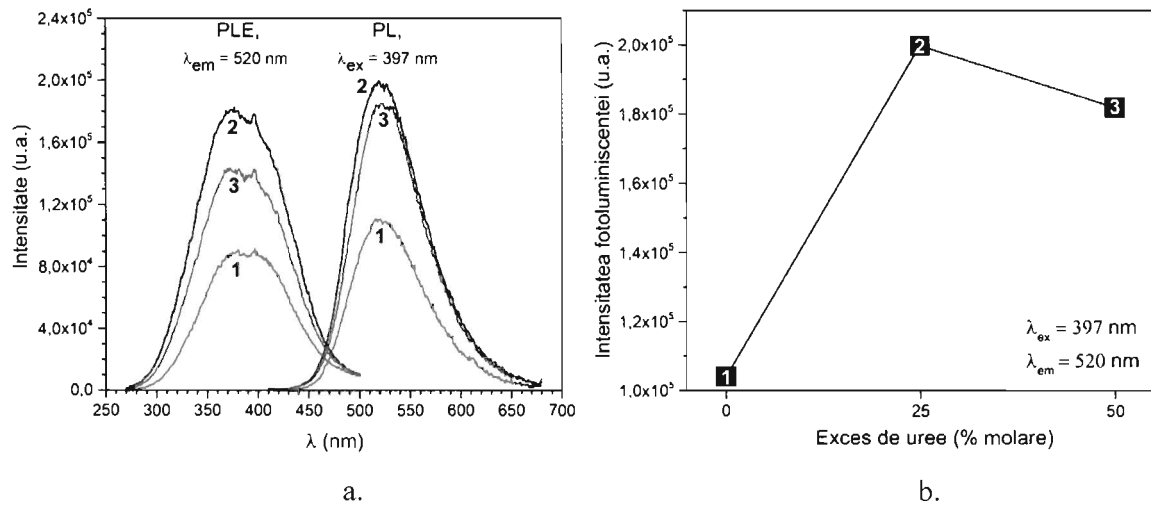


Fig. 7

Handwritten signature and a circular stamp.

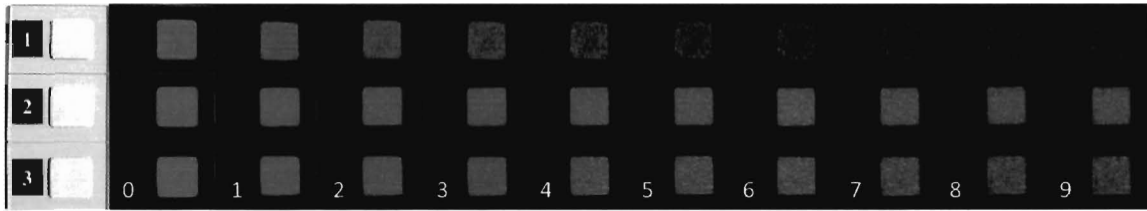


Fig. 8.

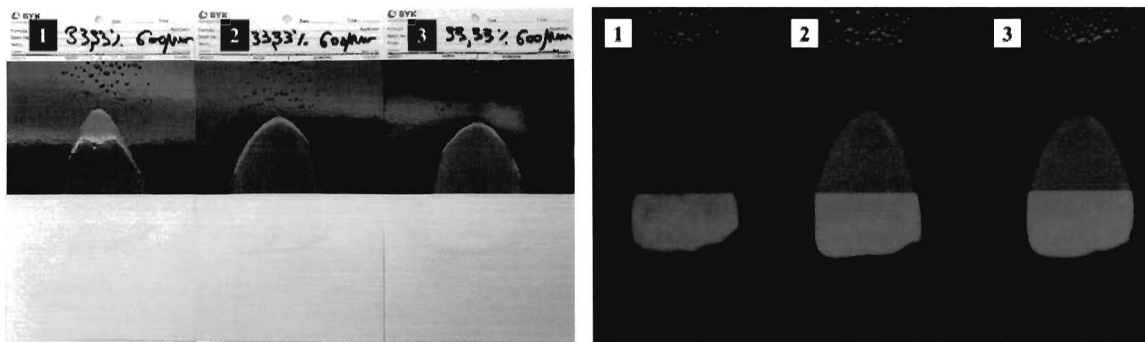


Fig. 9.

Handwritten signature and a circular stamp.