



H U 0 0 0 2 2 0 1 8 8 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 188 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 93 02190

(22) A bejelentés napja: 1993. 07. 28.

(30) Elsőbbségi adatok:
92/09355 1992. 07. 29. FR(51) Int. Cl.⁷

C 01 B 25/37

C 01 F 17/00

(40) A közzététel napja: 1995. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 11. 28.

(72) Feltaláló:

Braconnier, Jean-Jacques, Lagord (FR)

(73) Szabadalmas:

Rhône-Poulenc Chimie, Courbevoie (FR)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás lantán-cérium-terbium-foszfátok,
valamint e foszfátokon alapuló zöld luminoforok előállítására

KIVONAT

A találmány szerinti eljárással előállított zöld luminofor $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{(1-x-y)}\text{PO}_4$ általános képletű vegyes lantán-cérium-terbium-foszfáton alapszik, amely képletben x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám, $x+y$ értéke 0,8-nél nagyobb szám.

A találmány szerinti eljárással vegyes lantán-cérium-terbium-foszfátot úgy állítanak elő, hogy a lantán, cérium és terbium vízoldható sóit és adott esetben a vegyes lantán-cérium-terbium-foszfátot adalékoló, egyéb

ritkaföldfémek, alkálifémek, tórium és bór közül választott elem legalább egy vízoldható sóját szokásos mennyiségben tartalmazó első vizes oldatot keverés közben folyamatosan foszfátionokat tartalmazó, 2-nél kisebb kezdeti pH-jú második vizes oldatba vezetik be, a kapott csapadékképző közeg pH-ját csapadékképződés közben bázikus vegyület hozzáadása útján 2-nél kisebb, állandó névleges értékre szabályozzák, a kapott csapadékot elkülönítik, és adott esetben hőkezelik.

A találmány tárgya eljárás $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{(1-x-y)}\text{PO}_4$ általános képletű vegyes lantan-cérium-terbium-foszfáton alapuló zöld luminoforok előállítására, ahol a képletben x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám, $x+y$ értéke 0,8-nél nagyobb szám.

A találmány a zöld luminofor alapját képező vegyes lantan-cérium-terbium-foszfát előállítási eljárására is vonatkozik.

A vegyes ritkaföldfém-foszfátok, különösen a lantan, cérium és terbium foszfátjai előnyös lumineszcenciás tulajdonságaik következtében ismertek.

Az 1970-es évek óta számos, a lantánt, cériumot és terbiumot különböző koncentrációkban tartalmazó (szokásosan LaCeTb -foszfátoknak nevezett) vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátot fejlesztettek ki, amelyek ezenkívül adott esetben bizonyos adalékelemeket (Na, Li, K, Th, B és hasonló) tartalmazhatnak a lumineszcenciás tulajdonságok biztosítására és/vagy további javítására.

Az ezen termékek némelyikén alapuló luminoforok már elterjedt ipari alkalmazásra találtak, különösen a kisnyomású higanylámpák területén.

Az irodalomban számos eljárást ismertettek LaCeTb -foszfátok előállítására. A javasolt eljárásokat két fő csoportba sorolhatjuk be, nevezetesen az úgynevezett „száraz” kezelésem, illetve az úgynevezett „nedves” kezelésem alapuló eljárásokhoz.

A száraz kezelésem alapuló eljárásnál a különböző ritkaföldfémek oxidjainak keverékét képezik, vagy egy további változatként a ritkaföldfémek vegyes oxidjából indulnak ki, és az oxidok ezen keverékét vagy ezt a vegyes oxidot diammónium-foszfát jelenlétében végzett kalcinálás útján foszfátalják [WO 82/04438 számú nemzetközi közrebocsátási irat, a 62 007785, 62 089 790, 59 179 578 és 62 000 579 számú japán szabadalmi leírás].

Ezek a műveletek számos óvintézkedést és viszonylag hosszú kezeléseket igényelnek, tekintettel arra, hogy a lehető legtisztább és ezért maximális emissziós hatásfokot mutató luminofor előállításához a foszfátos kitermelésének meg kell közelítenie a 100%-ot.

A nedves kezelésem alapuló eljárás során közvetlenül a vegyes ritkaföldfém-foszfátot vagy ritkaföldfém-foszfátok elegyét szintetizálják cseppfolyós közegben, ehhez általában ritkaföldfémeket tartalmazó szilárd vegyületet (karbonátot és/vagy oxidot) foszforsavoldattal reagáltatnak a megfelelő foszfátok kicsapására [57 023 674, 60 090 287 és 62 218 477 számú japán szabadalmi leírások]. Megjegyezzük, hogy a foszfátokat közvetlenül oldható ritkaföldfém-sók oldatából is ki lehet csapni. A 3 507 804 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás így eljárást ismertett kettős, lantan-terbium-foszfát előállítására, amely abban áll, hogy ezen elemek nitrátjainak oldatából foszfátot csapnak ki, és foszforsavat adagolnak az oldathoz. Egyéb nehézségek mellett a kapott foszfátot vagy foszfátokat nagyon nehéz szűrésem elkülöníteni. Az EP 489 689 számú európai szabadalmi bejelentés eljárást ismertett vegyes ritkaföldfém-foszfát szintéziséhez, amely eljárásban oldható lantan-, cérium- és terbium-sók oldatát foszfátionokkal keverik, ennek során a csapadékképző

közeg pH-ját 2-t meghaladó állandó értéken tartják, majd az így kapott csapadékot érlelik. Bár – egyéb előnyök mellett – az ismertetett eljárás lehetővé teszi, hogy a közvetlen csapadékképzést (nagyon nehezen kiszűrhető gélek vagy csapadékok előállítását) alkalmazó hagyományos eljárásokkal járó szűrési nehézségeket eredményesen leküzdjék, az eljárás azonban olyan termékeket eredményez, amelyeknek méreteloszlása még nem kielégítő, minthogy mind a vegyes foszfát-prekursor, mind az abból előállított luminofor diszperziós indexe nagyobb, mint 0,5. A dokumentumban közölt 2. példa szerinti termék diszperziós indexe 1,5.

Az EP 524 034 számú európai szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárásban a pH értékét nem tartják állandó értéken, így az 1. példa szerinti eljárás végén a közeg pH-értéke 7. Az eljárással kapott terméket a dokumentum 2. oldalának 50. és 51. soraiban közöltek szerint a 0,5–0,8 tartományban levő diszperziós index jellemzi, a példákban bemutatott termékek diszperziós indexe 0,6 és 1 közötti érték.

Az előzőekben ismertetett valamennyi eljárás – alapuljon a száraz vagy nedves kezelésem – fő közös hátránya az, hogy szabályozatlan részecskeméretű vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátokat eredményez, különösen a részecskék méreteloszlása nem szűk vagy nem eléggé szűk. Egységes és szűk tartományként meghatározott méretű monodiszperz részecskék termelése fontos igényként merül fel hatásos luminoforok ezt követő gyártása tekintetében. Ezek a luminoforok egyrészt könnyen alkalmazhatók lámpákban vagy televíziók képernyőjén (vékony, homogén réteggé kialakított bevonatok), másrészt optimális lumineszcenciás tulajdonságokat, különösen fényességet mutatnak. Más szavakkal és egyszerűbben kifejezve megállapítást nyert, hogy a végső luminofor minősége alapvető és döntő módon a kiindulási prekursor minőségétől függ.

Az előzőeken túl további nehézséget jelent az a körülmény, hogy a jelenleg ismert foszfátokat luminoforokká történő alakításukhoz magas hőmérsékleten kell hőkezelnie, és ezt a műveletet folyósítószerrel használva 1200 °C körüli hőmérsékleten és redukáló atmoszférában kell lefolytatni. Ezen utóbbi követelmény azért szükséges, hogy a kapott LaCeTb -foszfát tényleges luminofor jellegének biztosítására a cérium és terbium elemeket 3+ oxidációs számú állapotba hozzák és/vagy ebben az állapotban tartásák. Ezek a kezelésesek – eltekintve attól, hogy hosszadalmasak, költségesek és lefolytatásuk bonyolult – a kiindulási prekursor eleve nem kielégítő részecskeméretét még egyenlőtlenebb eloszlásúvá teszik, és így inhomogén méretű luminofor részecskéket eredményeznek, amelyek különösen a folyósítószer használatából adódóan ráadásul kisebb-nagyobb mennyiségű szennyeződések tartalmazhatnak, és végül a lumineszcencia tekintetében vett alkalmasságuk, különösen csillogásuk a kívánt felhasználások számára nem kielégítő.

A találmány feladata a tárgyalta hátrányok kiküszöbölése.

Közelebbről a találmány feladata a következő jellemzők biztosítása egyenként vagy egyidejűleg:

- hőkezelések útján zöld lumenforokat eredményező vegyes LaCeTb-foszfátok előállítására, amelyek nem teszik szükségessé folyósítószer és redukáló atmoszféra használatát,
- javított tulajdonságú, különösen javított részecskeméretű és csillogású zöld lumenforok előállítására alkalmas vegyes LaCeTb-foszfátok előállítására,
- vegyes LaCeTb-foszfátokon alapuló, javított részecskeméretű, különösen javított méreteloszlású lumenforok előállítására,
- vegyes LaCeTb-foszfátokon alapuló, a lumineszcencia és különösen a csillogás tekintetében javított lumenforok előállítására, és
- szintetikus eljárások biztosítása, amelyek lehetővé teszik az előzőekben ismertetett különböző termékek egyszerű, gazdaságos, reprodukálható és szabályzott módon való előállítását.

Megállapítottuk, hogy a találmány megoldja a feladatot. A fentiek alapján a találmány új eljárás vegyes lantan-cérium-terbium-foszfát előállítására. Az eljárás során úgy járunk el, a lantan, cérium és terbium vízoldható sóit és adott esetben a vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátot adalékoló, egyéb ritkaföldfémek, alkálifémek, tórium és bór közül választott elem legalább egy vízoldható sóját szokásos mennyiségben tartalmazó első vizes oldatot keverés közben folyamatosan foszfátionokat tartalmazó, 2-nél kisebb kezdeti pH-jú második vizes oldatba vezetjük be, a kapott csapadékképző közeg pH-ját csapadékképződés közben bázikus vegyület hozzáadása útján 2-nél kisebb, állandó névleges értékre szabályozzuk, a kapott csapadékot elkülönítjük, és adott esetben hőkezeljük.

Ily módon előállíthatunk olyan $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{(1-x-y)}\text{PO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ általános képletű vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátokat

- a képletben
- x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám,
- x+y értéke 0,8-nél nagyobb szám,
- z értéke 0-tól 2-ig terjedő szám –,

amelyeknek átlagos részecskemérete 1 és 15 μm között van, diszperziós indexe kisebb, mint 0,5, és amelyek adott esetben a foszfátból készített zöld lumenfor lumineszcenciás tulajdonságait javító legalább egy fenti adalékelemet tartalmaznak.

Ezenkívül ezek a vegyes foszfátok szükség esetén alkalmas hőkezelési műveletekkel zöld lumenforra alakíthatók. Az adott esettől függően ezt a műveletet lefolytathatjuk folyósító anyagokkal vagy azok nélkül, redukáló atmoszférában vagy annak biztosítása nélkül. A kapott lumenfor anyagokat alapvetően az jellemzi, hogy a kiindulási vegyes foszfátok kitűnő méreteloszlását megtartják, azaz átlagos részecskeméretük 1 és 15 μm között van, diszperziós indexük pedig kisebb, mint 0,5. Ezen lumenfor anyagok a fentiekben túl javított, ténylegesen kivételes fényességet mutatnak (a fényességet a leírás további részében meghatározott átalakítási hatások mérésénél jellemezzük).

A találmány további sajátosságai, szempontjai és előnyei világosan kitűnnek az alábbi részletes ismertetésből.

A leírás könnyebb érthetősége érdekében elsőként az új LaCeTb-foszfátok szintézisére irányuló eljárást foglaljuk össze.

- 5 A találmánynak megfelelően közvetlenül vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátot csapatunk ki szabályzott pH-érték mellett, ehhez lantan, cérium és terbium vízoldható sóit tartalmazó első vizes oldatot, amelyben ezek az elemek a kívánt képletű termékhez szükséges sztöchiometrikus arányban vannak jelen, egy foszfátionokat tartalmazó második vizes oldattal reagáltatunk.

- 10 A találmány szerinti eljárás első fontos ismérvének megfelelően a reagensek beadagolásának bizonyos sorrendjét be kell tartani, közelebbről a ritkaföldfém(ek) vízoldható sóinak oldatát fokozatosan és folyamatosan kell a foszfátionokat tartalmazó oldathoz adni.

- 15 A találmány szerinti eljárás második lényeges ismérve szerint a foszfátionokat tartalmazó oldat kezdeti pH-értékének 2-nél kisebbnek, előnyösen 1 és 2 közötti értéknek kell lennie.

- 20 A találmány szerinti eljárás harmadik lényeges ismérve értelmében a csapadékképző közeg pH-ját 2-nél kisebb, előnyösen 1 és 2 közötti értékre kell szabályozni.

- 25 A „szabályzott pH” kifejezésen azt értjük, hogy a csapadékképző közeg pH-ját egy bizonyos állandó vagy állandó névleges értéken tartjuk azáltal, hogy a foszfátionokat tartalmazó oldathoz bázikus vegyületet vagy pufferoldatot adunk, és ezt a vízoldható ritkaföldfém-sókat tartalmazó oldat beadagolásával egyidejűleg adjuk a foszfátionokat tartalmazó oldathoz. Ezt a műveletet úgy végezzük, hogy a közeg pH-ja 0,5 pH-egységnél, előnyösebben 0,1 pH-egységnél nagyobb mértékben ne térjen el a kívánt névleges értéktől. A kívánt névleges érték előnyösen a foszfátionokat tartalmazó oldat (2-nél kisebb) kezdeti pH-jának felel meg.

- 30 A találmánynak megfelelően a pH szabályzását bázikus vegyület hozzáadása útján érjük el az alább ismertetett módon.

- 35 A csapadékképzést vizes közegben folytatjuk le, ennek során a hőmérséklet értéke nem kritikus, az előnyös hőmérséklet szobahőmérséklet (15–25 °C) és 100 °C között van. A csapadékképződés közben a reakcióelegyet keverjük.

- 40 A ritkaföldfém-sók koncentrációja az első oldatban széles határok között változhat. A ritkaföldfémek összkoncentrációja így lehet 0,01 mol/l és 3 mol/l között.

- 45 A találmány szempontjából azok a ritkaföldfém-sók alkalmasak, amelyek vizes közegben oldódnak, így a nitrátok, kloridok, acetátok és karboxilátok vagy ezek keverékei. A találmány értelmében előnyösen nitrátokat használunk.

- 50 Megjegyezzük, hogy a lantan, cérium és terbium sóinak oldata ezenkívül tartalmazhat egyéb fém-sókat, így egyéb ritkaföldfémek, egyéb alkálifémek, tórium, bór és hasonló elemek sóit egyéb elemekkel adalékolt LaCeTb-foszfátok előállítására céljából, amint ez a technika állása szerint ismert.

- 55 A ritkaföldfém-sók oldatával reagáló foszfátionokat biztosíthatjuk tiszta vegyületek vagy oldatban lévő vegyületek, így foszforsav, alkálifém-foszfátok vagy egyéb fém-sók foszfátjai útján, amelyek a ritka-

földfémhez kapcsolódó anionokkal vízdíszítható vegyületet adnak.

A találmány szerinti eljárás előnyös változatának megfelelően a foszfátionokat ammónium-foszfátok alakjában adagoljuk, minthogy az ammóniumkation a későbbi kalcinálás során elbomlik, ezáltal nagy tisztaságú ritkaföldfém-foszfátot kapunk. Az ammónium-foszfátok közül a diammonium- és monoammónium-foszfátok előnyösek a találmány szerinti eljárás lefolytatása szempontjából.

A foszfátionok olyan mennyiségben vannak jelen, hogy a két oldat összetétele alapján a PO_4 /ritkaföldfém mólarány nagyobb, mint 1, előnyösen 1,1 és 3 között van.

Amint az előzőekben hangsúlyoztuk, a foszfátionokat tartalmazó oldat pH-ja kezdetben (azaz a ritkaföldfém-sók oldatának bevezetése előtt) 2-nél kisebb, előnyösen 1 és 2 között legyen. Ezért ha a használt oldat pH-ja eredetileg nem esik ebbe a tartományba, azt (foszforsavból készített kiindulási oldat esetén) bázis, így ammóniaoldat, (diammonium-foszfátból készített kiindulási oldat esetén) sav, így salétromsav hozzáadása útján szabályozzuk a kívánt értékre.

Ezt követően a ritkaföldfém-sókat tartalmazó oldat bevezetése során a csapadékképző közeg pH-ja fokozatosan csökken, ezért a találmány szerinti eljárás egyik lényegi ismérve alapján a csapadékképző közeg pH-ját a kívánt állandó – 2-nél kisebb, előnyösen 1 és 2 közötti – értéken tartjuk azáltal, hogy egyidejűleg bázist adunk ehhez a közeghez.

A találmány szempontjából alkalmas bázikus vegyületeként említhetők a fém-hidroxidok (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$) vagy ammónium-hidroxid vagy bármilyen egyéb bázikus vegyület, feltéve, hogy azok alkotói nem képeznek csapadékot a reakció közegében jelen lévő alkotókkal a közeghez adagolásuk során, és amelyek alkalmasak a csapadékképző közeg pH-jának szabályzására.

A találmány szerinti eljárás előnyös változatában ez a bázikus vegyület előnyösen könnyen eltávolítható a csapadékképző közeg folyékony fázisával együtt, majd azt követően a csapadék mosása útján vagy pedig a egyes foszfát kalcinálása során bekövetkező hőbomlás révén.

A találmány értelmében ezért a bázikus vegyület előnyösen ammónia, amelyet vizes oldat alakjában használunk.

A csapadékképzési művelet végén közvetlenül vegyes LaCeTb-foszfátot kapunk, amely adott esetben adalékként egyéb elemeket is tartalmaz. A ritkaföldfémek összkoncentrációja a csapadékképző közegben a művelet végén előnyösen meghaladja a 0,25 mol/l értéket. A foszfátcsapadékot bármilyen ismert eljárással elkülöníthetjük, különösen alkalmas az egyszerű szűrés. A találmány szerinti eljárás viszonyai között ténylegesen nem gélesedő, könnyen szűrhető LaCeTb-foszfát képződik csapadékként. Az elkülönített csapadékot a szennyeződések, különösen az adszorbeált nitrát- és/vagy ammóniumionok eltávolítására moshatjuk, ehhez alkalmazhatunk vizet. A terméket végül hőkezelhetjük. A hőkezelés körülményeit alapvetően a kívánt végtermék átalakí-

tási fokával összhangban (a kristályos fázis természete, a hidratálás foka, tisztaság, a lumineszcencia mértéke és hasonló) választjuk meg, amint azt a következőkben részletesen tárgyaljuk. Függetlenül attól, hogy a csapadékot hőkezeljük-e vagy sem, megjegyezzük, hogy a találmány szerinti eljárás mindig kisméretű és rendkívül szűk méreteloszlású terméket eredményez.

A fenti eljárásnak megfelelően kapott új, vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátokat az alábbiakban részletesen ismertetjük.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátok $La_xCe_yTb_{(1-x-y)}PO_4 \cdot zH_2O$ általános képletében

x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám,

x+y értéke 0,8-nél nagyobb szám,

z értéke 0-tól 2-ig terjedő szám,

azok 1 és 15 μm közötti, előnyösen 2 és 6 μm közötti átlagos méretű, 0,5-nél kisebb, előnyösen 0,4-nél kisebb diszperziós indexű részecskékből állnak.

A részecskék méreteloszlása monodiszperz, és az átlagérték körüli rendkívül szűk tartományban van. Ezt az eredményt ilyen típusú terméknél korábban nem sikerült elérni.

A részecskék átlagos átmérőjét CILAS HR 850 típusú lézeres szemcseméret-meghatározó berendezéssel mérjük.

Az I diszperziós indexet az alábbi képlettel definiáljuk:

$$I = \frac{\sigma_{84} - \sigma_{16}}{2\sigma_{50}}$$

a képletben

– σ_{84} jelentése az a részecskeátmérő, amelynél a részecskék 84%-ának átmérője kisebb,

35 – σ_{16} jelentése az a részecskeátmérő, amelynél a részecskék 16%-ának átmérője kisebb, és

– σ_{50} jelentése a részecskék átlagos átmérője.

Ezek a LaCeTb-ortofoszfátok lehetnek hexagonális vagy monoklin típusú kristályos alakban, alapvetően az előállításuk során uralkodó hőmérsékletviszonyoktól függően.

A hexagonális alak közelebből olyan foszfátoknak felel meg, amelyeket az előállítást követően vagy nem hőkezeltünk (így a csapadékképzés nyersteleme), vagy hőkezeltünk ugyan, azonban általában 600 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten. A monoklin alak olyan egyes foszfátoknak felel meg, amelyeket a hexagonális kristályos fázis tiszta monoklin fázissá alakítása céljából legalább 600 °C-ot meghaladó, előnyösen 700 és 1000 °C közötti hőmérsékleten hőkezeltünk.

A nem hőkezelt termékek általában hidratáltak. Egyszerű, így 60 és 100 °C közötti hőmérsékleten lefolytatott szárítási műveletek azonban elégségesek ezen visszamaradó víz nagyobb hányadának eltávolítására és alapvetően vízmentes LaCeTb-foszfátok előállítására. A visszamaradó víz kisebbik hányadát 400 °C-ot meghaladó hőmérsékleteken végzett kalcinálási műveletekkel távolítjuk el.

Az előzőeken túl a találmány szerinti eljárással előállított vegyes foszfátok kivételes jellemzője, hogy cé-

rium(IV)- és terbium(IV)-koncentrációjuk még levegőn, magas hőmérsékleten végzett kalcinálás után is nagyon csekély.

Ezen két anyag csekély arányát kolorimetriás vizsgálattal igazolhatjuk, melynek során egy test jellemző színkoordinátáit a CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) rendszerben határozzuk meg, amelyet a nemzetközi világításügyi bizottság (International Commission on Illumination) határozott meg az AFNOR X08-012 (1983) francia szabvány szerint. Ezeket a koordinátákat a Pacific Scientific cég által forgalmazott koloriméterrel határozzuk meg.

A találmány szerinti eljárással előállított LaCeTb-foszfátok 700 °C hőmérsékleten levegőn végzett kalcinálás után 98%-ot meghaladó, előnyösen 99–99,99 L^* fényességet mutatnak.

Az L^* koordináta ilyen értékei mellett lehetséges a termék fehér színe, amely közvetlenül összefügg a termékben lévő színes anyagokkal, így a meghatározandó, 4+ oxidációs számú állapotban lévő cériummal és/vagy terbiummal.

A találmány szerinti eljárással előállított termékek a^* és b^* színkoordinátái $-0,5$ és $+0,5$, előnyösen $-0,25$ és $+0,50$ közötti értékűek.

Az L^* fényesség és az a^* , b^* színkoordináták ilyen kitűnő értékeit kapjuk 700 °C és 900 °C közötti hőmérsékleteken végzett kalcinálás esetén is. Ez a találmány szerinti eljárással előállított vegyületek nem redukáló atmoszférában mutatott kivételes stabilitását jelzi.

A 4+ oxidációs számú állapotban lévő cérium és/vagy terbium jelenlétét vagy hiányát az irodalomban ismertetett, úgynevezett XPS-módszerrel is megvizsgálhatjuk [PRALINE és munkatársai: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 21 17–30 és 31–46 (1981)].

Ily módon igazoltuk, hogy a találmány szerinti eljárással előállított termékek a 3+ oxidációs számú állapotot jelző, a cérium 3b elektronjainak megfelelő két duplett jelenléte és az első csúcstól 32,7 eV távolságban a 4+ oxidációs számú állapotot jelző csúcs hiánya jellemző.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyes foszfátok tehát a 3+ oxidációs számú állapotban stabilizált cérium- és terbiumatomokat tartalmaznak, ami lehetővé teszi, hogy a kalcinálás során bármilyen atmoszférát, azaz redukáló vagy nem redukáló atmoszférát, különösen oxidáló atmoszférát, így levegőt használjunk. A kalcinált termék 3+ oxidációs számú állapotban lévő cériumot és terbiumot fog tartalmazni, 4+ oxidációs számú állapotban lévő cérium és terbium nem vagy pedig csak nyomokban lesz jelen. Ezenkívül – minthogy a cérium és terbium a 3+ oxidációs számú állapotban van jelen – a találmány szerinti eljárással előállított vegyes foszfátok lehetővé teszik kiváló lumineszcenciás tulajdonságú zöld lumenoforok előállítását.

A kalcinálás hőmérsékletétől függően a találmány szerinti eljárással előállított foszfátok kisebb vagy nagyobb mennyiségű visszamaradó ammóniumiont tartalmazhatnak. Kalcinálás előtt vagy 500 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten végzett kalcinálás után a termé-

kek általában legfeljebb 5 tömeg%, előnyösen legfeljebb 2 tömeg% ammóniumiont tartalmaznak. Magasabb, így 600 °C-ot meghaladó hőmérsékleteken végzett kalcinálási műveletek során lejátszódó hőbomlás vagy párolgás révén ezek az ammóniumionok minden esetben eltávolíthatók.

A találmány szerint előállított vegyes foszfátok fajlagos felülete szintén változik a kalcinálási hőmérséklettől függően. A fajlagos felület a kalcinálási hőmérséklet függvényében monoton csökken. Így 600 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten végzett hőkezelés után a foszfátok fajlagos felülete legalább 30 m²/g, 800 °C hőmérsékleten végzett kalcinálás után annak értéke 10 m²/g nagyságrendű, 900–1000 °C hőmérsékleten végzett kalcinálás után pedig általában 5 m²/g alá csökken.

Az előzőekben tárgyalt fajlagos felületet az úgynevezett BET eljárással határoztuk meg nitrogén adszorpciója révén az ASTM D3663-78 számú amerikai egyesült államokbeli szabvány előírásai szerint, irodalmi adatoknak megfelelően [Brunauer-Emmett-Teller: The Journal of The American Society 60, 309 (1938)].

A találmány szerinti eljárással előállított vegyes foszfátoknak ezenkívül az a figyelemre méltó és előnyös tulajdonsága van, hogy kalcinálás során nem sülnék össze, azaz az anyagot alkotó részecskék nem hajlamosak az agglomerálódásra, és ezért nem hajlamosak arra, hogy 0,1 mm és néhány mm közötti méretű nagy granulátumok végső alakját öltse. Ezért nincs szükség a porok előzetes őrlésére, mielőtt a végső lumenofor termék előállítására szolgáló hagyományos műveleteket elvégezzük.

Az előzőek értelmében végül a találmány szerint előállított LaCeTb-foszfátok egyéb elemeket is tartalmazhatnak, amelyek a lumineszcenciás tulajdonságokat hagyományosan javítják, vagy a Ce és Tb elemek oxidációfokát stabilizálják. Ilyen adalékelemként említhetők különösen az alkálifémek (így Li, Na, K), a tórium és a bór.

A találmány szerint előállított vegyes LaCeTb-foszfátok általában 600 °C-ot meghaladó, előnyösen 700 és 1000 °C közötti hőmérsékleten végzett hőkezelés után – 254 nm hullámhosszúságú sugarakkal megvilágítva – ugyan az 550 nm hullámhosszúságnál (azaz a zöld tartományban) lumineszcenciás tulajdonságokat mutatnak, lehetségesnek vagy akár szükségesnek bizonyulhat ezen lumineszcenciás tulajdonságok további javítása. Ezt a terméket különböző utókezelésével érhetjük el, amit a kívánt berendezésben közvetlenül használható igazi lumenofor anyag elérésére végzünk el. Egy, a találmány szerint előállított LaCeTb-foszfát és egy, a találmány szerint előállított lumenofor anyag közötti határvonal a végső vizsgálatok során természetesen önkényes, és csak attól a lumineszcencia-küszöbértéktől függ, amelytől kezdve a termék a felhasználó számára elfogadható módon közvetlenül felhasználhatónak tekinthető.

Jelen esetben a találmány szerint előállított LaCeTb-foszfátokat 1000 °C-ot meghaladó hőmérsékleten végzett hőkezelés nélkül lumenofor prekurzornak tekinthetjük, minthogy ezek a termékek általában (az alábbiakban tárgyalt) 60%-nál kisebb átalakítási hatás-

fokot mutatnak. Ennek alapján azokat olyan termékeknek minősíthetjük, amelyek bármely további átalakítás nélkül közvetlenül felhasználható ipari luminoforok csillogására vonatkozó alsó határértéket nem teljesítik. Ezzel szemben a vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátok, amelyek – szükség esetén alkalmas kezelések után – kielégítő, azaz legalább 60%-os átalakítási hatásfokot mutatnak, a találmány értelmében luminoforoknak minősíthetők.

A találmány szerint előállított vegyes LaCeTb-foszfátokat a találmánynak megfelelően az előzőekben részletesen ismertetett sajátos hőkezeléseknek alávetve LaCeTb-foszfátokon alapuló zöld luminoforokat kapunk, amelyek egyrészt javított részecskemérettel és különösen javított méreteloszlással rendelkeznek, másrészt pedig kivételes csillogást mutatnak.

A vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátokon alapuló ezen új zöld luminoforok előállítására szolgáló, találmány szerinti eljárás első változatának megfelelően a vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátokat (prekurzorokat) „folyósítószer” használata mellett hőkezelhetjük. Megjegyezzük, hogy az ilyen kezelés önmagában ismert és az alapvető luminofor anyagok előállítása során hagyományosan használatos, különösen ha azokat adaptálni kell a kívánt felhasználáshoz (így a részecskék morfológiája, felületi állapota vagy fényessége szempontjából).

Alkalmas folyósítószerként különösen a lítium-fluorid, lítium-klorid, kálium-klorid, ammónium-klorid, bór-oxid és ammónium-foszfát; ez a felsorolás azonban nem korlátozó jellegű. A folyósítószerrel elkeverjük a kezelendő vegyes foszfáttal, majd az elegyet 1000 °C-ot meghaladó, általában 1000 és 1200 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, szükségszerűen redukáló atmoszférában. A kezelés után a terméket nem agglomerált állapotú, a lehető legtisztább luminofor anyag előállítására mossuk, majd öblítjük.

A találmány szerinti eljárás második változatának megfelelően a vegyes LaCeTb-foszfátokat folyósítószer nélkül egyszerűen 1000 °C-ot meghaladó, általában 1000 és 1200 °C közötti hőmérsékleten hőkezeljük. Előnyösen az eljárás ezen második változatát használjuk, a folyósítószer használatának elhagyásán túl megállapítottuk ugyanis, hogy ebben az esetben a kalcinálást egyaránt lefolytathatjuk redukáló vagy nem redukáló atmoszférában, különösen oxidáló atmoszférában, így levegőn. Az utóbbi körülmény különösen fontos előny a LaCeTb-foszfátokon alapuló zöld luminoforok előállítási eljárása szempontjából, minthogy a hagyományos eljárások szükségszerűen redukáló és ezért költséges atmoszférát alkalmaznak. Bár kevésbé gazdaságos, természetesen az eljárás második változata esetén is alkalmazhatunk redukáló atmoszférát (így hidrogént) vagy semleges atmoszférát (így argont), vagy azok alkotta elegyet.

Tekintet nélkül arra, hogy a fenti módszerek közül melyiket használtuk, végül mindig olyan monoklin típusú, kristályos szerkezetű, LaCeTb-foszfát alapú luminofor anyagot kapunk, amelynek átlagos szemcsemérete 1 és 15 µm, előnyösen 2 és 6 µm között van, diszperzi-

ós indexe pedig nagyon kicsi, így 0,5-nél, előnyösen 0,4-nél kisebb.

A részecskék átlagos méretét és diszperziós indexét az előzőekben ismertetett módszerekkel határoztuk meg.

5 Ha a luminofort az úgynevezett folyósítószer alkalmazásával kaptuk, megállapítottuk, hogy a fenti terméket alkotó részecskék mindegyike egyetlen, általában sokszög alakú monokristályból áll.

Egyébként ezek a részecskék gömb alakúnak látszanak, és 100–300 nm közötti átlagos méretű kis kristályok aggregátumaiból állnak.

Amint a leírásban már említettük, a találmány szerint előállított új luminoforok a lumineszcencia szempontjából kivételes csillogást mutatnak. Ezt a csillogást objektív mérésekkel határoztuk meg, a luminofor átalakítási hatásfokát pedig meghatározott összehasonlító mintákhoz viszonyítva fejeztük ki.

Az átalakítási hatásfok a luminofor által kibocsátott fotonok számának és a gerjesztést végző sugárban lévő fotonok számának viszonya.

Az átalakítási hatásfokot az elektromágneses spektrum látható tartományában végzett méréssel határozzuk meg, ennek során megmérjük a luminofor emisszióját 254 nm hullámhosszúságú monokromatikus gerjesztés hatására. A kapott csillogás (a 380 és 780 nm között integrált emissziós intenzitás) értékét egy referencia luminofor, nevezetesen mangánal adalékolt Zn₂SiO₄ értékéhez hasonlítjuk, amelynek ismert hatásfoka 65%. A referencia luminofor NBS 1028 hivatkozási számon rendelhető meg az USA Szabványügyi Hivatalánál (National Bureau of Standards).

A találmány szerinti eljárással előállított luminoforok átalakítási hatásfoka legalább 70% amely kivételesen magas értéket ilyen típusú termékkel tudomásunk szerint még nem értek el. Megjegyezzük, hogy ebben az esetben a luminoforban a terbium moláris adatokkal kifejezett tartalma a ritkaföldfémek összmenyiségén belül legalább 13% ($x+y < 0,87$).

Megfigyeltük továbbá, hogy a folyósítószer alkalmazásával kaptunk luminoforok csillogása az idő függvényében kitűnő stabilitást mutat. Ezek a tulajdonságok jelentősen meghaladják az ismert vegyes LaCeTb-foszfátokon alapuló luminoforok megfelelő értékeit. Ez a stabilitás vizsgálható hagyományos öregítő vizsgálatok (lámpában történő viselkedés szimulálása) útján, amelyek a luminofor szakterületen „sütési vizsgálat” néven ismertek. Ez a vizsgálat abban áll, hogy egy inert hordozóra (üvegre) hagyományos kötőanyaggal felvitt luminofor vékony rétegét 10 percen át 600 °C hőmérsékleten levegőn kalcinálják, és megméri az így kezelt luminofor új átalakítási hatásfokát. A találmány szerint előállított luminoforok átalakítási hatásfokának csökkenése relatív értékben kifejezve nem haladta meg az 1%-ot.

A leírásban már említették értelmében a találmány szerinti eljárással előállított luminoforok végül bizonyos adalékelemeket, így alkálifémeket (többek között lítiumot, nátriumot és káliumot), tóriumot vagy bört is tartalmazhatnak.

A következőkben a találmányt nem korlátozó jellegű példákkal szemléltetjük.

1. példa

500 ml 1,5 mol/l összkonzentrációjú ritkaföldfém-nitrát-oldatot, amely 0,825 mol/l $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -ot, 0,45 mol/l $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -ot és 0,225 mol/l $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ -ot tartalmaz, egy órán keresztül 500 ml foszforsavoldathoz adunk, amelynek pH-ját ammóniaoldat hozzáadásával 1,4-re állítottuk be, és amelyet 60 °C-ra melegítettünk.

A foszfát/ritkaföldfém mólarány 1,15. A pH értékét a csapadék képződése közben ammóniaoldat hozzáadása útján 1,4-re szabályozzuk.

A csapadékképzési művelet végén a reakcióközeget további egy órán át 60 °C hőmérsékleten tartjuk.

Ezt követően a csapadékot szűrővel könnyen elkülönítjük, vízzel mossuk, majd 60 °C hőmérsékleten levegőn szárítjuk. A termék ekkor (a talkum látható textúrájára emlékeztető) fehér por alakját ölti, amely 3–6 µm nagyságú részecskékből (agglomerátumokból) áll, amelyek tömör, megközelítőleg 250 nm méretű, 30–150 nm méretű elemi kristályokból felépülő aggregátumokból állnak. A port ezután 900 °C hőmérsékleten levegőn hőkezeljük. Röntgendiffrakciós elemzés alapján a termék monoklin kristályszerkezetű LaCeTb-ortofoszfát. A termék tömör, megközelítőleg 250 nm méretű szemcsékből agglomerálódott gömb alakú, 3–6 µm méretű részecskékből áll. Az agglomerátumok ultrahanggal végzett rövid idejű aprítását követően CILAS típusú szemcseméret-meghatározó berendezéssel végzett vizsgálata szerint a ϕ_{50} értéke 4,5 µm nagyon szűk eloszlás mellett, minthogy a diszperziós index értéke csak 0,4.

2. példa

2,5 mol/l összkonzentrációjú ritkaföldfém-nitrát-oldathoz, amely ezeket az elemeket az 1. példában használt oldatban lévő moláris arányban tartalmazza, egy órán keresztül monoammónium-foszfát-oldatot adunk, amelyet előzőleg salétromsav hozzáadásával 1,5 pH-ra savanyítottunk és 60 °C-ra melegítettünk. A foszfát/ritkaföldfém mólarány 1,1. A pH értékét a csapadék képződése közben ammóniaoldat hozzáadása útján 1,4-re szabályozzuk. A csapadékképzési művelet végén a reakcióközeget további egy órán át 60 °C hőmérsékleten tartjuk.

Ezt követően a csapadékot szűrővel könnyen elkülönítjük, vízzel mossuk, majd 60 °C hőmérsékleten levegőn szárítjuk. A termék (talkum megjelenéséhez hasonló) fehér por alakját ölti, ami hexagonális kristályszerkezetű, hidratált LaCeTb-ortofoszfátnak felel meg. Illékony anyagot 30 tömeg% mennyiségben tartalmaz.

A csapadékot 900 °C hőmérsékleten levegőn hőkezeljük. Ez a kalcinálás monoklin kristályszerkezetű, összetételében LaCeTb-ortofoszfátnak megfelelő finom, fehér port eredményez, amely 3–6 µm méretű agglomerátumokból áll. Az agglomerátumok ultrahanggal végzett rövid idejű aprítását követően CILAS típusú szemcseméret-meghatározó berendezéssel végzett vizsgálata szerint a ϕ_{50} értéke 6 µm nagyon szűk eloszlás mellett, minthogy a diszperziós index értéke csupán 0,4.

3. példa

A 2. példában kapott vegyes LaCeTb-foszfát porát folyósítószer alkalmazó kalcinálási eljárással luminoforra alakítottuk.

5 Ebből a célból először 1 tömeg% mennyiségű lítiumfluoridot adunk ehhez a porhoz, majd TURBULA típusú keverőben homogén elegyet képeztünk. A kapott elegyet nagy tisztaságú timföldből készült zárt tégelybe vittük be. A kalcinálást 1000 °C hőmérsékleten 2 óra időtartamig és (1 térfogat%) hidrogént tartalmazó argonáramban végeztük. Ezt az agglomerátumok felapritása céljából 15 tömeg%-os salétromsavval 80 °C hőmérsékleten végzett mosás követte, majd vizes öblítés és szárítás következett.

15 Az eljárással zöld luminofort kaptunk, amelynek (CILAS típusú szemcseméret-meghatározó berendezéssel meghatározott) részecskemérete a következő adatokkal jellemezhető:

– ϕ_{50} : 7,7 µm

20 – diszperziós index I: 0,45.

E luminofor átalakítási hatásfoka (65%-os átalakítási hatásfokú, mangánnal adalékolt Zn_2SiO_4 összehasonlító mintához viszonyítva) nagyobb, mint 70%.

4. példa

Ebben a példában a 2. példa szerinti port folyósítószer alkalmazása nélkül alakítottuk át luminoforra.

30 A port a 3. példában alkalmazott tégelybe helyeztük, majd 2 órán át 1100 °C hőmérsékleten (1 térfogat%) hidrogént tartalmazó argonban kalcináltuk.

A kapott luminofor jellemzői a következők:

– ϕ_{50} : 6,2 µm

– diszperziós index I: 0,4

– átalakítási hatásfok: <70%.

5. példa

A 4. példában leírt eljárást ismételtük meg azzal az eltéréssel, hogy a kalcinálást levegőn végeztük.

40 A kapott luminofor jellemzői megegyeztek a 4. példa szerinti luminofor jellemzőivel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

45 1. Eljárás $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{(1-x-y)}\text{PO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ általános képletű vegyes lantán-cérium-terbium-foszfát zöld luminofor prekursor – a képletben

x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám,

x+y értéke 0,8-nél nagyobb szám,

50 z értéke 0-tól 2-ig terjedő szám –

előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a lantán, cérium és terbium vízdoldható sóit és adott esetben a vegyes lantán-cérium-terbium-foszfátot adalékoló, egyéb ritkaföldfémek, alkálifémek, tórium és bór közül választott elem legalább egy vízdoldható sóját szokásos mennyiségben tartalmazó első vizes oldatot keverés közben folyamatosan foszfátionokat tartalmazó, 2-nél kisebb kezdeti pH-jú második vizes oldatba vezetjük be, a kapott csapadékképző közeg pH-ját csapadék-képződés közben bázikus vegyület hozzáadása útján

2-nél kisebb, állandó névleges értékre szabályozzuk, a kapott csapadékot elkülönítjük, és adott esetben hőkezeljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezdeti pH-t 1 és 2 közötti értékre szabályozzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a csapadékképző közeg pH-ját 1 és 2 közötti állandó értékre szabályozzuk.

4. A 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a csapadékképző közeg pH-ját a kezdeti pH-val megegyező állandó értékre szabályozzuk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pH szabályozásához ammónium-hidroxidot használunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszfátionokat ammónium-foszfátok oldata alakjában használjuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ammónium-foszfátokként monoammónium-foszfátot és/vagy diammonium-foszfátot használunk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszfátionokat foszforsavoldat alakjában használjuk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy első oldatként 0,25–3 mol/l összkoncentrációjú ritkaföldfémeket tartalmazó oldatot használunk.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a ritkaföldfémek oldható sóiként nitrátokat, kloridokat, acetátokat és/vagy karboxilátokat használunk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a ritkaföldfémek oldható sóiként nitrátokat használunk.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy első oldatként vízoldható ritkaföldfém-sók mellett a vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátot adalékoló, egyéb ritkaföldfémek, alkálifémek, tórium és bór közül választott elem legalább egy vízoldható sóját tartalmazó oldatot használunk.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hőkezelést 1000 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten folytatjuk le.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hőkezelést levegőn folytatjuk le.

15. Eljárás $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_{(1-x-y)}\text{PO}_4$ általános képletű vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátion – a képletben x értéke 0,4-től 0,6-ig terjedő szám, $x+y$ értéke 0,8-nél nagyobb szám –

alapuló zöld luminofor előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított vegyes lantan-cérium-terbium-foszfátot 1000 °C-ot meghaladó hőmérsékleten hőkezeljük.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hőkezelést ismert folyósítószer jelenlétében és redukáló atmoszférában folytatjuk le.

17. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hőkezelést folyósítószer nélkül, redukáló vagy nem redukáló atmoszférában, különösen oxidáló atmoszférában folytatjuk le.

18. Eljárás lámpák bevonására, *azzal jellemezve*, hogy a 15–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított zöld luminofort használjuk.