



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251644

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 11/78

(22) Přihlášeno 04 12 84
(21) PV 9315-84

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

NEUMANOVÁ MILADA ing. CSc., PRAHA, BŘEZOVSKÝ JOSEF ing., VELVARY,
HOUŽVIČKOVÁ JAROSLAVA ing., PRAHA

(54) Směs k přípravě luminoforu pro nízkotlaké rtuťové výbojové zdroje světla

Řešení se týká směsi k přípravě luminoforu pro nízkotlaké výbojky - zářivky v červené oblasti viditelného spektra. Účelem je zvýšit světelnou účinnost. Podstata řešení spočívá v tom, že směs luminoforu sumárního vzorce X_2O_3/Eu_2O_3 , kde X je alespoň jeden z prvků lanthan, gadolinium, lutecium, yttrium a samarium, obsahuje koaktivátor obecného vzorce ZO_2 , kde Z je křemík a/nebo zirkonium v množství $4 \cdot 10^{-4}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních dílů a tavidlo je tvořeno směsí uhličitanu lithného a kyseliny trioxoborité.

Vynález se týká směsi k přípravě luminoforu pro nízkotlaké rtuťové výbojové zdroje světla v červené oblasti světelného spektra.

Dosud se pro nízkotlaké rtuťové výbojové zdroje světla - zářivky používají halofosfátové luminofoxy, které nemají dostatečnou tepelnou stabilitu a nelze je použít k pokrytí zářivkových trubic o menším průměru. K těmto účelům se používají tzv. třípásmové luminofoxy, které svítí v pásmu modrém ($\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$), žlutozeleném ($\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$) a červeném ($\lambda_{\max} = 611 \text{ nm}$) viditelného spektra. Modrý luminofox je chemicky hlinitan barnato-hořečnatý aktivovaný dvoumocným europiem a žlutozelené svíticím je hlinitan hořečnatý aktivovaný cerem a terbiem.

Červeně svíticím luminoforem je nejčastěji oxid yttritý aktivovaný europiem. Vyrábí se z oxidu yttritého a oxidu europitého jako aktivátoru, rozpuštěním v kyselině dusičné. Množství oxidu europitého činí cca 2,0 až 2,3 hmotnostních dílů. Po neutralizaci se provede odstranění nečistot a čisté roztoky dusičnanů se vysrážejí kyselinou šťavelovou na šťavelany. Ty se po filtraci a usušení žíhají buď samotný nebo za přídavku tavidel při teplotách do 1500°C .

Světelná účinnost těchto luminofoxů se zvyšuje přídavky koaktivátorů, sloučeninami vizmutu, rtuti a tavidel na bázi halogenidů, fosforečnanů, boritanů, křemičitanů, alkálií, či žíravých zemin. Podstatného zvýšení světelné účinnosti luminofoxu na bázi $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}$ se dosáhne přídavkem boraxu jako tavidla.

Lepší světelné účinnosti dosahuje luminofox pro nízkotlaké rtuťové výbojové zdroje světla vytvořený ze směsi sumárního vzorce $\text{X}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$, kde alespoň jeden z prvků lanthan, yttrium, gadolinium, lutecium, samarium nebo jejich směs, za přídavku tavidel a koaktivátorů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že koaktivátor tvoří látka obecného vzorce ZO_2 , kde Z značí zirkonium nebo křemík nebo jejich směs v množství $4 \cdot 10^{-4}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních dílů. Je účelné, jestliže luminofox podle vynálezu obsahuje organicky vázaný křemík, např. tetraetylester kyseliny tetraoxokřemičité. Dále je výhodné, je-li tavidlo tvořeno směsí uhličitánu lithného a kyseliny trioxoborité v poměru 1:(1,1 až 4,0), zejména v poměru 1:(3,0 až 3,5) v množství $1 \cdot 10^{-1}$ až $10 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů kyselin trioxoborité a $1 \cdot 10^{-2}$ až $6 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů uhličitánu lithného.

Tavidlo může být tvořeno rovněž tetraboritanem dilithným. Účinek lze zvyšovat i kombinací uvedených činidel. Důsledkem složení směsi k přípravě luminofoxu podle vynálezu je snížení žíhací teploty a vícenásobné žíhání lze nahradit jediným, což vede k energetickým úsporám. Luminofox vytvořený ze směsi podle vynálezu dosahuje o 3 až 7 % vyšší světelné účinnosti oproti dosud užívaným a rovněž je odstraněna nebezpečná práce se rtutí.

Vynález je blíže popsán pomocí pracovního postupu a několika příkladů výrobních receptur. Východzími surovinami jsou nejčastěji co nejčistší oxidy yttria, lanthanu, gadolinia, lutecia a samaria nebo jejich směsi. Europium ve všech případech přítomné v množství cca 2 hmotnostní díly slouží jako aktivační látka. Oxidy se rozpustí v nepatrném nadbytku kyseliny dusičné, přídavkem čpavku se neutralizují a přídavkem činidel se čistí od stop železa a těžkých kovů.

Po odfiltrování vysrážených nečistot se roztok zfiltruje a kationty vzácných zemin se vyloučí přídavkem roztoku kyseliny šťavelové. Po odsátí kapalně fáze se vysrážené šťavelany smísí s přídavkem malých množství sloučenin křemíku nebo zirkonia, případně jejich směsi a malého množství tavidla nejlépe na bázi tetraboritanu dilithného, směs se homogenizuje a vysuší při cca 160°C . Pak se žíhá v elektrické peci 1 h jednostupňově do 1300°C nebo po vychlazení se vzorek luminofoxu po nové homogenizaci žíhá podruhé při teplotě cca 1300°C po dobu 1 h.

Vynález blíže vysvětlují příklady:

P ř í k l a d 1

Ze směsi 38,2 hmotnostních dílů oxidu yttritého a 2,0 hmotnostních dílů oxidu europitého je připravena shora popsaným způsobem směs šřavelanů. Přidá se roztok tetraetylesteru kyseliny tetraoxokřemičité v etanolu, obsahující $3,643 \cdot 10^{-3}$ hmotnostní díly tetraetylesteru kyseliny tetraoxokřemičité a 3,156 hmotnostní díly tetraetylesteru kyseliny tetraoxokřemičité a 3,156 hmotnostní díly etanolu, dále $6,6 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů kyseliny trioxoborité a $1,97 \cdot 10^{-1}$ hmotnostní díl uhličitanu lithného. Směs se zhomogenizuje a vysuší. Po vysušení se dvakrát žihá při výše uvedených teplotách. Po vyžhání se vzniklý luminoфор vyvaří třikrát se 400 ml destilované vody a vysuší se. Zvýšení jasu luminoforu je o 5 % ve srovnání s luminoforem vyrobeným za stejných podmínek bez tohoto koaktivátoru.

P ř í k l a d 2

Ze směsi 26,7 hmotnostních dílů oxidu yttritého, 16,5 hmotnostních dílů oxidu lanthanitého a 2,0 hmotnostních dílů oxidu europitého se opět připraví směs šřavelanů. Přidá se vodný roztok dusičnanu zirkoničitého složený ze $4,4 \cdot 10^{-4}$ hmotnostních dílů dusičnanu zirkoničitého a 19,5 hmotnostních dílů destilované vody. Směs se zhomogenizuje, vysuší a jedenkrát žihá při teplotě 1 000 °C. Vyžhaná látka se smísí s $6,6 \cdot 10^{-1}$ hmotnostními díly kyseliny trioxoborité a $1,973 \cdot 10^{-1}$ hmotnostním dílem uhličitanu lithného. Po vysušení se opět žihá 1 h při teplotě 1 300 °C. Pak se tavidlo opět vyluhuje trojnásobným vyvařením v destilované vodě. Zvýšení jasu je o 7 % vyšší oproti luminoforu bez tohoto koaktivátoru.

P ř í k l a d 3

Ze směsi 34,3 hmotnostních dílů oxidu yttritého, 6,1 hmotnostních dílů oxidu gadolinitého a 2,0 hmotnostních dílů oxidu europitého se připraví směs šřavelanů. Přidá se vodný roztok dusičnanu zirkoničitého složený ze $4,4 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních dílů dusičnanu zirkoničitého a 3,9 hmotnostních dílů destilované vody. Po homogenizaci se vysuší a žihá při teplotě 1 000 °C. Dále se zpracuje podle příkladu 2. Zvýšení jasu je o 4 % vyšší oproti luminoforu bez tohoto koaktivátoru.

P ř í k l a d 4

Ze směsi 30,5 hmotnostních dílů oxidu yttritého, 6,1 hmotnostních dílů oxidu gadolinitého, 5,5 hmotnostních dílů oxidu lanthanitého a 2,0 hmotnostních dílů oxidu europitého se připraví směs šřavelanů. Přidá se vodný roztok dusičnanu zirkoničitého složený ze $4,4 \cdot 10^{-4}$ hmotnostních dílů dusičnanu zirkoničitého a 19,5 hmotnostních dílů destilované vody, $6,6 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů kyseliny trioxoborité a $1,973 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů uhličitanu lithného. Žihá se při teplotě 1 100 °C. Pak se tavidlo trojnásobným vyvařením v destilované vodě odstraní. Zvýšení jasu je 6 % ve srovnání s luminoforem bez tohoto koaktivátoru.

Koaktivaci zirkoniem nebo křemíkem či jejich směsí v uvedených mezích lze kromě uvedeného uskutečnit dusičnanem zirkonylu, orthokřemičitanem zirkoničitým nebo šřavelanem či octanem zirkoničitým a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs k přípravě luminoforu pro nízkotlaké rtuťové výbojové zdroje světla sumárního vzorce X_2O_3/Eu_2O_3 , kde X je alespoň jeden z prvků lanthan, yttrium, gadolinium, lutecium, samarium, obsahující koaktivátor a/nebo tavidlo, vyznačující se tím, že sestává z 36,2 až 43,2 hmotnostních dílů X_2O_3 , kde X je alespoň jeden z prvků lanthan, yttrium, gadolinium, lutecium, samarium, 2,0 až 2,3 hmotnostních dílů oxidu europitého, $4 \cdot 10^{-4}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních dílů koaktivátoru, vybraného ze skupiny sloučenin, kterou tvoří sloučeniny obecného vzorce ZO_2 , kde Z značí zirkonium nebo křemík nebo jejich směs nebo dusičnan zirkoničitý a tetraetylester kyseliny tetraoxokřemičité a/nebo tavidla tvořeného směsí uhličitanu lithného a kyseliny trioxoborité v poměru 1:(1,1 až 4,0), zejména v poměru 1:(3,0 až 3,5) v množství $1 \cdot 10^{-1}$ až $10 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů kyseliny trioxoborité a $1 \cdot 10^{-2}$ až $6 \cdot 10^{-1}$ hmotnostních dílů uhličitanu lithného.

2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že koaktivátor je tvořen tetraetylesterem kyseliny tetraoxokřemičité.

3. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že koaktivátor je tvořen dusičnanem zirkoničitým.