



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253027

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04. 09. 85
(21) PV 6336-85

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 11/71
C 09 K 11/01

(40) Zveřejněno 12. 03. 87

(45) Vydáno 16. 05. 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., KAPLANOVÁ MARIE RNDr. CSc., PARDUBICE

(54) Luminofor

Řešení se týká luminoforu na bázi cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého obsahujícího cer a mangan jako aktivátory. Jejich obsah je 0,05 až 15,082 hmot. dílů ceru a 0,0096 až 7,65 hmot. dílů manganu na 100 hmot. dílů cyklofosforečnanu. Luminofor se připraví z dihydrogenfosforečnanu vápenatého nebo odpovídající směsi oxidu či uhličitanu vápenatého a kyseliny fosforečné spolu s oxidy či dalšími sloučeninami ceru a manganu tím způsobem, že při kalcinaci ze dostatečné teploty vodní páry vzniká, za teploty do 350 až 500 °C, cyklo-tetrafosforečnan divápenatý, který se další kalcinací při 890 °C nekongruentně roztaví. Po zchladnutí získaný sklovitý meziprodukt se opětovným zahřevem na 550 až 890 °C zrekrytalizuje na cyklo-tetrafosforečnan, v jehož struktuře jsou účinně zachyceny ionty ceru a manganu jako aktivátory. Luminofor vykazuje intenzivní emisi modrého a žlutého záření. Řešení může mít použití v chemické technologii luminoforů a v elektrotechnice při konstrukci např. fluorescenčních lamp.

Vynález se týká luminoforu na bázi cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého a obsahem ceru a manganu jako aktivátorů.

V technické praxi je známé použití některých fosforečnanů jako luminoforů, které patří do skupiny krystalofosforů. V řadě ortofosforečnanů alkalických zemin je známé použití jednoduchého fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a dále jsou známé luminofoxy, jejichž základem jsou ortofosforečnany, obsahující vedle vápenatých iontů také ionty dalších alkalických zemin (Mg, Ba, Sr) nebo ionty alkalických kovů (Na, Li). Existují také luminofoxy na základě některých kondenzovaných fosforečnanů vápenitých; je to difosforečnan divápenatý - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - a dále ve skupině tzv. polyfosfátových skal to jsou vyšší lineární fosforečnany vápenaté. K aktivátorům luminiscence krystalofosforů patří mangan a cer. Jsou proto známé také luminofoxy na bázi fosforečnanů vápenatých, aktivovaných těmito prvky - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, směsné ortofosforečnany vápenato-alkalické i $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aktivované manganem; stejně tak je známý luminofor $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aktivovaný cerem a různé luminofoxy směsných ortofosforečnanů Ca, Mg, Sr aktivované současně cerem a manganem. Luminofor na bázi cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého s obsahem ceru či manganu jako aktivátorů není dosud znám.

Použití cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého jako základu luminoforu má, oproti luminoforům založeným na druhých typech fosforečnanů vápenatých, různé výhody (resp. odstraňuje některé jejich nevýhody), jak v oblasti technologie přípravy a tepelné mechanických vlastností produktu, tak v jeho kvalitě z hlediska vlastních luminiscenčních schopností a v účinnosti vnešení, zachycení i využití aktivátorů. Cyklo-tetrafosforečnan divápenatý je velmi stabilní látkou a pro použití jako luminiscenční pigment má dobré fyzikálně-chemické vlastnosti. Je zcela stálý až do teploty tání 890°C , odolává působení vody a vlhkosti, kyslíku, běžných plynných zplodin i působení zředěných minerálních kyselin za horka.

Jeho mikrokrystalky mají mechanickou pevnost, tvrdost, hustotu a měrný povrch vhodné pro pigmentářské použití (např. pro zabudování luminoforu do polystyrenové fólie). Fosforečná složka cyklo-tetrafosforečnanu je v podobě makroaniontu tvořeného čtyřmi tetraedry (PO_4) vzájemně spojenými do kruhu. Tento objemný aniont pak umožňuje účinnější vnašení příměsí - aktivátorů, do struktury luminoforu. Trojnásobně zvýšený obsah fosforečnanových aniontů (poměr $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$) oproti jednoduchému ortofosforečnanu, kdy činí pouze 0,33 poskytuje, vedle zvýšení hodnoty luminiscence základního neaktivovaného produktu (způsobované pouze fosforečnými ionty), především možnost vnesení zvýšeného množství aktivátorů do jeho struktury (vztaženo na obsah kationtu Ca). Technologie přípravy luminoforu na bázi cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého, spočívající podle vynálezu v přetevení výchozí sloučeniny či směsi spolu s přísadami aktivátorů a v rekrystalizaci zchladlé taveniny, umožňuje účinnější a prakticky bezztrátové vnašení aktivátorů do struktury cyklo-tetrafosforečnanu. Z taveniny lze potom také přímo odlévat vrstvy či povlaky (v případě potřeby splikace luminoforu v této formě), jejichž tvar i soudržnost zůstanou zachovány i po jejich rekrystalizaci kalcinací na konečný produkt.

Luminofor podle vynálezu se vyznačuje tím, že je tvořen cyklo-tetrafosforečnanem divápenatým, obsahující jako aktivátory cer a mangan, v množství 0,05 až 15,082 s výhodou 1 až 5,03 hmot. dílů ceru a 0,0096 až 7,65 s výhodou 1,435 až 2,87 hmot. dílů manganu na 100 hmot. dílů cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého. Luminofor vykazuje za normální teploty emisi v modré a žluté oblasti spektra. Při excitačním záření s vlnovou délkou 350 nm, to je široký emisní pás s maximem v rozmezí 435 až 450 nm a při excitačním záření 300 nm emisní pás s maximem v oblasti 360 až 365 nm; žlutý až žlutozelený emisní pás má maximum při 560 nm a pro jeho výtěžek je optimální excitační záření s vlnovou délkou 300 nm. Možnost volby obsahu aktivátorů ceru a manganu a jejich vzájemného poměru v širokém rozsahu vede k řadě luminoforů s převládající emisí v modré oblasti spektra, nebo se současnou modrou a žlutozelenou emisí, nebo s převládající emisí ve žluté až žlutozelené oblasti. S rostoucím obsahem ceru ve výhodném rozmezí

podle ~~vynálezu~~ intenzita emisních pásů v modré oblasti vzrůstá. Dalším zvyšováním obsahu ceru však postupně nastává zhášení modré emise. Mangan, jako aktivátor, způsobuje vznik žlutého až žlutozeleného emisního pásu, jehož intenzita s obsahem manganu vzrůstá. Příliš vysoký obsah manganu však postupně vede ke "zhášení" modré emise, stejně jako vyšší obsah ceru ke "zhášení" emise ve žlutozelené oblasti spektra.

Luminofor podle vynálezu se dále vyznačuje tím, že se připraví ze 100 hmot. dílů dihydrogenfosforečnanu vápenatého, s výhodou ve formě monohydrátu, nebo z odpovídajícího množství směsi tvořené oxidem vápenatým, či uhličitánem vápenatým s kyselinou fosforečnou a obsahující vápník a oxid fosforečný v molárním poměru 1:0,8 až 1,2 s výhodou 1:1,0,95 až 1,05, jež se spolu s přídavkem oxidu ceru, nebo sloučeniny, která ho kalcinací poskytuje, v množství odpovídajícím 0,05 až 15, s výhodou 1 až 5 hmot. dílům oxidu ceričitého a dále s přídavkem oxidu manganatého, nebo sloučeniny, která ho kalcinací poskytuje, v množství odpovídajícím 0,01 až 8 s výhodou 1,5 až 3 hmot. dílům oxidu manganatého, kalcinují rychlostí 1 až 50 °C. min⁻¹ s výhodou 10 až 20 °C. min⁻¹ na teplotu vyšší než 890 °C, s výhodou na teplotu 930 až 980 °C tím způsobem, že se do teploty alespoň 350 °C, s výhodou až do teploty 500 °C udržuje v prostoru kalcinace tenze vodní páry alespoň 20 kPa, s výhodou 50 až 100 kPa. Výchozí dihydrogenfosforečnan vápenatý lze použít jako bezvodý či, s výhodou v podobě monohydrátu, kdy se do prostoru kalcinace uvolní více vodní páry, která má příznivé účinky. Jednodušší je však vycházet ze směsi oxidu vápenatého či uhličitanu vápenatého s kyselinou fosforečnou v molárním poměru odpovídajícím, či alespoň blízkém dihydrogenfosforečnanu, jehož mikrokrystalky se v této směsi pozvolna vytvářejí. Jako oxid ceru do výchozí směsi může být použit oxid ceričitý i oxid ceritý a ze sloučenin ceru poskytujících oxid kalcinací to mohou být např. uhličitán, štavelan a dusičnan ceritý. Množství, ve kterých se použijí ~~do směsi~~ se vztahují na čistý oxid ceričitý. Z manganatých sloučenin poskytujících kalcinací oxid manganatý lze do výchozí směsi použít např. uhličitán a hydroxid manganatý. Jejich množství se opět vztahují na čistý oxid manganatý. Při kalcinaci směsi dochází nejprve k uvolňování případné krystalové vody z dihydrogenfosforečnanu či vody ze směsi vápenaté a fosforečné složky a také ev. krystalové vody i jinak vázané vody ze sloučenin ceru a manganu.

Za teploty okolo 200 °C nastává první kondenzační reakce, vzniku dihydrogendifosforečnanu vápenatého - $\text{CaH}_2\text{F}_2\text{O}_7$. Je důležité, aby tato reakce, proběhla s dostatečným výtěžkem, bez vedlejší reakce spojené s odštěpením části fosforečné složky. Proto je třeba volit omezenou rychlost ohřevu, s výhodou 10 až 20 °C/min⁻¹ a tenzi vodní páry v prostoru kalcinace udržovat alespoň 20 kPa. Jinak by se meziprodukt štěpil za vzniku difosforečnanu - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a difosforečné kyseliny $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, která by dále při rostoucí teplotě kondenzovala samostatně na vyšší polyfosforečné kyseliny. Ty by ze směsi při teplotách nad 800 až 850 °C vytěkávaly, což by snižovalo výtěžek konečného produktu. Při teplotě 300 až 400 °C (podle rychlosti ohřevu) nastává druhá kondenzační reakce vzniku cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého - $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Zde je opět nutné dodržovat rychlost ohřevu i tenzi vodní páry podle vynálezu, aby reakce probíhala s maximální výtěžností. Dalším zvyšováním teploty až nad teplotu tání (890 °C) $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ roztaje. V tavenině přitom dochází ke štěpení tetrafosforečnanových cyklů, které se rozpadají na jednotlivé fosforečnanové anionty, v níž se pohybem iontů účinně rozptylují vnesené příměsi ceru a manganu. Teplotu je třeba volit na příliš vyšší než je teplota tání cyklo-tetrafosforečnanu, aby nedocházelo k nežádoucímu tákání fosforečné složky z taveniny. Přítomnost vodní páry při těchto teplotách, alespoň ve stopových množstvích, účinně podporuje štěpení tetrafosforečnanových cyklů v tavenině. Tavenina se dále podle vynálezu ochladí, s výhodou prudce, např. vlitím do vody. Přitom dojde k opětné kondenzaci fosforečnanových aniontů, tentokrát za vzniku vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých. Ochlazení taveniny za tvorby tohoto sklovitého meziproduktu je třeba s výhodou provést co nejrychleji, aby kondenzace fosforečnanových aniontů na vyšší lineární fosforečnany proběhla kvantitativně a zabránilo se případnému částečnému zpětnému vzniku cyklo-tetrafosforečnanu, které by v této fázi přípravy luminoforu bylo nežádoucí.

Mikrokrystaliky $\text{c-Ce}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ by totiž touto cestou vznikely při chlazení už v okolí teploty odpovídající teplotě tání, která je podstatně vyšší než teploty tuhnutí sklovitého meziproduktu vyšších lineárních fosforečnanů. Tím by se příměsí vydělovaly z této části produktu do části níže tuhnoucí taveniny sklovité fáze a vznikaly by nežádoucí nerovnoměrnosti v rozložení příměsí ve struktuře luminoforu. Získaný tuhý sklovitý meziprodukt se dále podle vynálezu, s výhodou po rozemletí, kalcinuje na teplotu vyšší než 550°C , s výhodou vyšší než 650°C , ale menší než 890°C . Zahřeje se tak na teplotu rekrystalizace sklovitého meziproduktu, kdy dojde ke zpětnému vzniku mikrokrystalického cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého, v jehož struktuře jsou účinně zachyceny příměsí aktivátorů ceru a manganu.

Je-li sklovitý meziprodukt před závěrečnou kalcinací rozemlet, proběhne rekrystalizace rychleji a za nižší teploty (550°C). Kalcinační teplota však nesmí překročit teplotu tání $\text{c-Ce}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (890°C), kdy by opět došlo k roztavení produktu za štěpení tetrafosforečnanových cyklů. Po zchlazení se produkt podle vynálezu případně rozele a vylouží minerální kyselinou koncentrace 1 až 50 hmot. % s tím, že loužení se provádí při teplotách od 60°C do teploty varu použité kyseliny. Loužením se odstraní možné zbytky sloučenin ceru a manganu, nebo podíly jiných typů kondenzovaných fosforečnanů, které by mohly ve směsi vznikat vedle cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého, při dodržení výhodných podmínek podle vynálezu. Při použití luminoforu v podobě tenkých vrstev či povlaků, např. na kovových podložkách, lze taveninu sklovitého meziproduktu přímo na potřebné podložky odlévat. Po rekrystalizaci, kalcinaci povlaku spolu s podložkou, na ní luminofor zůstává v podobě dobře lepicí kompaktní vrstvy.

Příklad 1

100 g monohydrátu dihydrogenfosforečnanu vápenatého, 1,5 g oxidu ceričitého a 2 g uhličitanu manganatého bylo smícháno za sucha a kalcinováno rychlostí 20°C min na teplotu 930°C , přičemž byla v prostoru kalcinace udržována do teploty 500°C tenze vodní páry 60 kPa. Tavenina byla prudce ochlazena vlitím do vody, sklovitý meziprodukt rozemlet a kalcinován na teplotu 600°C . Po zchlazení byl získán luminiscenční pigment vykazující výraznou emisi v modré a žlutozelené oblasti spektra při excitačním záření o vlnové délce 300 nm; při excitačním záření 350 nm jsou hodnoty emisí nižší.

Příklad 2

10 g uhličitanu vápenatého a 23 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % bylo smíšeno s 0,4 g oxidu ceritého a 0,3 g uhličitanu manganatého a kalcinováno rychlostí $10^\circ\text{C min}^{-1}$ na teplotu 950°C , když v prostoru kalcinace byla do teploty 400°C udržována tenze vodní páry 80 kPa. Tavenina byla ochlazena vlitím do vody a získaný sklovitý meziprodukt byl kalcinován na teplotu 750°C , po zchlazení rozemlet a loužen při teplotě 80°C kyselinou chlorovodíkovou, koncentrace 10 hmot. %. Po promytí vodou a usušení při 105°C byl důkladně smíchán se 120 g práškovitého polystyrenu a 410 ml toluenu. Získaná suspenze byla lita štěrbinou na skleněnou desku a získané polystyrenová fólie s luminoforem. Ta vykazovala při excitačním záření o vlnové délce 350 nm, oproti příkladu 1 několikanásobně vyšší modrou emisi a naopak sníženou modrou emisi při excitačním záření o vlnové délce 300 nm; žlutozelená emise odpovídala příkladu 1.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1) Luminofor vyznačující se tím, že je tvořen cyklotetrafosforečnanem divápenatým, obsahující jako aktivátory cer a mangan, v množství 0,05 až 15,082 s výhodou 1 až 5,03 hmot. dílů ceru a 0,0096 až 7,65 s výhodou 1,435 až 2,87 hmot. dílů manganu na 100 hmot. dílů cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého.

2) Způsob výroby luminoforu podle bodu 1 vyznačující se tím, že se 100 hmot. dílů dihydrogenfosforečnanu vápenatého, s výhodou ve formě monohydrátu nebo odpovídající množství směsi tvořené oxidem vápenatým či uhličitánem vápenatým a kyselinou fosforečnou a obsahující vápník a oxid fosforečný v molárním poměru 1:0,8 až 1,2, s výhodou 1:0,95 až 1,05, jež se spolu s přídavkem oxidu ceru, nebo sloučeniny ceru, která ho kalcinací poskytuje, v množství odpovídajícím 0,05 až 15, s výhodou 1 až 5 hmot. dílů oxidu ceričitého a dále s přídavkem oxidu manganatého, nebo sloučeniny manganaté, která ho kalcinací poskytuje, v množství odpovídajícím 0,01 až 8, s výhodou 1,5 až 3 hmot. dílům oxidu manganatého, kalcinují rychlostí 1 až 50 °C. min⁻¹ s výhodou 10 až 20 °C.min⁻¹ na teplotu vyšší než 890 °C, s výhodou na teplotu 930 až 980 °C tím způsobem, že se do teploty alespoň 350 °C, s výhodou až do teploty 500 °C udržuje v prostoru kalcinace tenze vodní páry alespoň 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa, vzniklá tavenina se zchladí, s výhodou prudce a získaný tuhý produkt se dále, s výhodou po rozemletí, kalcinuje na teplotu vyšší než 550 °C, s výhodou vyšší než 650 °C ale nižší než 890 °C a po zchlazení se případně rozele a vylouží minerální kyselinou koncentrace 1 až 50 hmot. %, s tím že loužení se s výhodou provede při teplotách od 60 °C do teploty varu použité kyseliny.