



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038101

(51)^{2006.01} C09K 11/61; C09K 11/66

(13) B

- (21) 1-2019-03698 (22) 12/12/2017
(86) PCT/US2017/065795 12/12/2017 (87) WO2018/111861 21/06/2018
(30) 62/433,358 13/12/2016 US; 15/829,878 02/12/2017 US
(45) 25/01/2024 430 (43) 25/12/2019 381A
(73) CURRENT LIGHTING SOLUTIONS, LLC (US)
1975 Noble Rd, Building 338, Nela Park, East Cleveland, Ohio 44112, United States of America
(72) MURPHY, James, Edward (US); SISTA, Srinivas, Prasad (US); CAMARDELLO, Samuel, Joseph (US).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT PHÁT QUANG PHA TẠP Mn^{+4}

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất phát quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I

$$A_x[MF_y]:Mn^{+4}$$

I

bao gồm việc kết hợp dung dịch thứ nhất chứa nguồn A và dung dịch thứ hai chứa H_2MF_6 với sự có mặt của nguồn Mn, để tạo ra chất phát quang pha tạp Mn^{+4} ; trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc kết hợp của chúng;

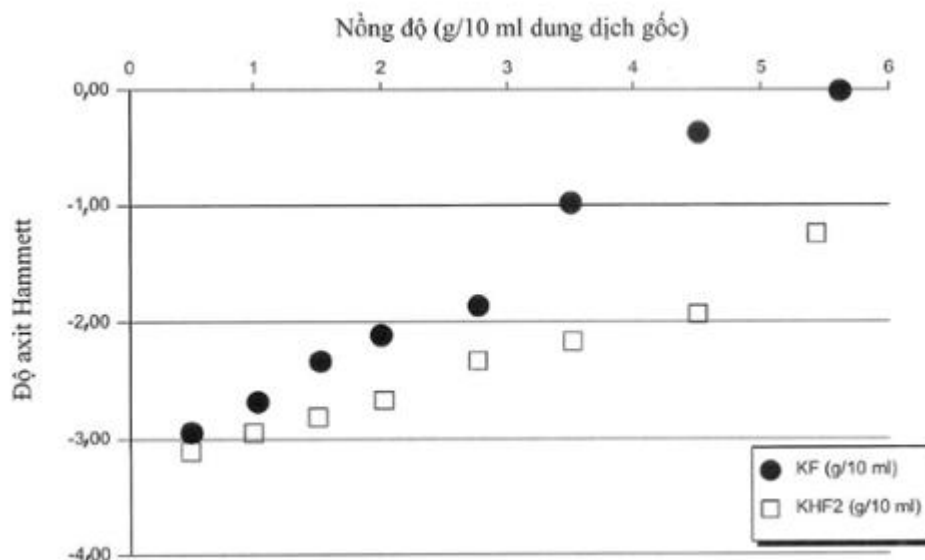
M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

trong đó trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,9.

Các hạt được tạo ra bằng quy trình này có thể có sự phân bố kích thước hạt với kích thước hạt D_{50} nhỏ hơn 10 μm .



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất phát quang pha tạp Mn^{4+} , chất phát quang được tạo ra bằng quy trình này, thiết bị chiếu sáng, thiết bị đèn nền, và thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp chứa chất phát quang này, và phương pháp vi nhũ tương để điều chế chất phát quang được phủ.

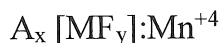
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất phát quang phát xạ ánh sáng đỏ dựa trên các vật liệu florua dạng phức được hoạt hóa bằng Mn^{4+} , như các vật liệu được mô tả trong US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng kết hợp với chất phát quang phát xạ ánh sáng vàng/xanh lá như YAG:Ce để thu được ánh sáng trắng ấm (CCT < 5000 K trên vị trí vật thể đen, chỉ số hoàn màu (color rendering index-CRI) > 80) từ LED màu xanh dương, tương đương với CRI được tạo ra bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện hành. Các vật liệu này hấp thụ ánh sáng màu xanh dương một cách mạnh mẽ và phát xạ một cách hiệu quả ở bước sóng nằm trong khoảng từ 610nm đến 658nm với sự phát xạ đỏ hơi đậm/hồng ngoại gần. Do đó, hiệu quả phát sáng được tối đa hóa so với chất phát quang đỏ mà có khả năng phát xạ đáng kể trong vùng màu đỏ đậm hơn tại đó độ nhạy của mắt là thấp. Hiệu suất lượng tử có thể lớn hơn 85% dưới sự kích thích màu xanh dương (440-460nm). Ngoài ra, việc sử dụng các chất phát quang đỏ này cho các thiết bị hiển thị có thể tạo ra gam màu và hiệu quả cao.

Các quy trình điều chế các vật liệu đã được mô tả trong patent và các tài liệu khoa học là có khả năng tạo ra các hạt có kích thước hạt lớn hơn 10 μm , thường có sự phân bố kích thước hạt rộng. Các ví dụ bao gồm Paulusz, A.G., J. Electrochem. Soc., 942-947 (1973), US 7,497,973, và US 8,491,816. Sự tổng hợp các thanh nano $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được mô tả trong Cryst Eng Comm, 2015,17, 930-936, DOI: 10.1039/C4CE01907E, được công bố trực tuyến ngày 26 tháng mười một năm 2014. Tuy nhiên, các vật liệu như các thanh nano có tỷ lệ hình dạng cao có thể gây ra các vấn đề trong quá trình sản xuất gói LED. Ngoài ra, hiện tượng phản xạ toàn phần bên trong hạt có tỷ lệ hình dạng cao có thể làm giảm hiệu quả. US 20160244663 bộc lộ các hạt $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ có kích thước hạt D_{50} nằm trong khoảng từ 10 μm đến 40 μm và biên độ nhỏ hơn 1,1. Vẫn có nhu cầu về các quy trình điều chế chất phát quang florua dạng phức mà có thể thu được sản phẩm có kích thước hạt nhỏ hơn 10 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 5 μm , với sự phân bố kích thước hạt tương đối hẹp, có hiệu năng tuyệt vời trong các ứng dụng chiếu sáng và hiển thị.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Ngắn gọn là, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình điều chế chất phát quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I



I

bao gồm việc kết hợp dung dịch thứ nhất chứa nguồn A và dung dịch thứ hai chứa H_2MF_6 với sự có mặt của nguồn Mn, để tạo ra chất phát quang pha tạp Mn^{+4} ;

trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[\text{MF}_y]$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

trong đó trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,9.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất các chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I ở dạng tập hợp các hạt cùng kích cỡ có kích thước hạt D_{50} nhỏ hơn 10 μm , đặc biệt là nhỏ hơn 5 μm , và tỷ lệ hình dạng khoảng 3/1 hoặc nhỏ hơn.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp vi nhũ tương để điều chế chất phát quang được phủ có lõi chứa chất phát quang có công thức I và vỏ không chứa mangan chứa hợp chất florua kim loại được bố trí trên lõi. Phương pháp này bao gồm việc kết hợp vi nhũ tương thứ nhất chứa chất phát quang có công thức I với vi nhũ tương thứ hai chứa tiền chất đối với hợp chất florua kim loại, và tách chất phát quang được phủ này.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh, và ưu điểm này và khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả chi tiết sau có dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó các ký hiệu giống nhau biểu thị các bộ phận giống nhau trong toàn bộ các hình vẽ, trong đó:

FIG. 1 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG. 2 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án khác của sáng chế;

FIG. 3 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án khác nữa của sáng chế;

FIG. 4 là hình phối cảnh cắt trích của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG. 5 là hình phối cảnh dưới dạng giản đồ của LED đèn nền của thiết bị được gắn vào bề mặt (surface-mounted device - SMD).

FIG. 6 là đồ thị của trị số hàm độ axit Hammett của các dung dịch KF và KHF_2 trong axit flohydric 48% trọng lượng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I là các vật liệu florua dạng phức, hoặc các hợp chất phối trí, chứa ít nhất một tâm phối trí, được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò làm các phối tử, và được bù điện tích bằng các ion đối nếu cần. Ví dụ, trong $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tâm phối trí là Si và ion đối là K. Florua dạng phức đôi khi được viết dưới dạng kết hợp của các florua đôi, đơn, nhưng sự đại diện này không chỉ ra số phối trí cho các phối tử xung quanh tâm phối trí. Dấu ngoặc vuông (đôi khi được bỏ đi cho đơn giản) chỉ ra rằng ion phức này mà chúng bao hàm là một loại hóa chất mới, khác với ion florua đơn. Ion hoạt hóa (Mn^{4+}) cũng đóng vai trò làm tâm phối trí, thay thế một phần các tâm của mạng chủ, ví dụ, Si. Mạng chủ (bao gồm các ion đối) có thể biến đổi thêm các đặc tính kích thích và phát xạ của ion hoạt hóa.

Theo các phương án cụ thể, tâm phối trí của chất phát quang, nghĩa là M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc kết hợp của chúng. Cụ thể hơn, tâm phối trí có thể là Si, Ge, Ti, hoặc kết hợp của chúng. Ion đối, hoặc A trong công thức I, có thể là Na, K, hoặc kết hợp của chúng, đặc biệt hơn là K. Các ví dụ về các chất phát quang có công thức I bao gồm $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Na}_2[\text{ZrF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{BiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{YF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{LaF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{GdF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{NbF}_7]:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3[\text{TaF}_7]:\text{Mn}^{4+}$. Theo các phương án cụ thể, chất phát quang có công thức I là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Lượng mangan trong các chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể nằm trong khoảng từ 1,2%mol tính theo tổng số mol của Mn và Si (khoảng 0,3% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất phát quang) đến khoảng 21%mol (khoảng 5,1% trọng lượng), đặc biệt là nằm trong khoảng từ 1,2%mol (khoảng 0,3% trọng lượng) đến

khoảng 16,5%mol (khoảng 4% trọng lượng). Theo các phương án cụ thể, lượng mangan có thể nằm trong khoảng từ 2%mol (khoảng 0,5% trọng lượng) đến 13,4%mol (khoảng 3,3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 12,2%mol (khoảng 3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 11,2%mol (khoảng 2,76% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 10%mol (khoảng 2,5% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 5,5%mol (khoảng 1,4% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 3,0%mol (khoảng 0,75% trọng lượng).

Chất phát quang pha tạp Mn^{+4} theo sáng chế chứa tập hợp các hạt cùng kích cỡ có kích thước hạt D_{50} nhỏ hơn 10 μm , đặc biệt là nhỏ hơn 5 μm , đặc biệt hơn là nhỏ hơn 1 μm , đặc biệt hơn nữa là nhỏ hơn 200 nm, và đặc biệt hơn nữa là nhỏ hơn 50 nm. Các hạt này có tỷ lệ hình dạng nhỏ hơn hoặc bằng 3/1. Tỷ lệ hình dạng là tỷ lệ giữa chiều lớn nhất của hạt và chiều nhỏ nhất trực giao với nó. Tỷ lệ hình dạng của các hạt phát quang theo sáng chế có thể thay đổi từ nhỏ hơn hoặc bằng 3/1, đến gần đồng nhất đối với hạt có dạng khối lập phương hoặc khối mười hai mặt. Ngoài ra, chất phát quang này có thể không chứa các nhóm hydroxit (OH) hoặc cacbon, hoặc không chứa cả nhóm hydroxit lẫn cacbon. Sự có mặt của các nhóm OH hoặc vật liệu hữu cơ mà chứa liên kết C-H có thể được phát hiện bằng FT-IR. Theo một số phương án, biên độ của sự phân bố kích thước hạt là nhỏ hơn 1,1.

Chất phát quang pha tạp Mn^{+4} theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách kết hợp dung dịch thứ nhất chứa nguồn A và dung dịch thứ hai chứa H_2MF_6 với sự có mặt của nguồn Mn. Trị số của hàm độ axit Hammett H_0 của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,9, đặc biệt là ít nhất -0,5. Hàm độ axit Hammett xác định thang đo độ axit của các axit mạnh, đặc biệt là HF, sử dụng nồng độ được xác định bằng quang phổ của chất chỉ thị. Trị số của hàm độ axit Hammett được tính theo biểu thức (1):

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (1)$$

trong đó

[B] là nồng độ của bazơ yếu B;

[BH⁺] là nồng độ của axit liên hợp của bazơ yếu B; và

pK_{BH^+} là hằng số phân ly của axit liên hợp.

Các ví dụ về các bazơ yếu chỉ ra mà có thể được sử dụng để đo trị số của hàm độ axit Hammett của các dung dịch được dùng trong các quy trình theo sáng chế bao gồm các chất chỉ thị là bazơ được nêu trong bảng A.

Bảng A	
Chất chỉ thị là bazơ	Cường độ bazơ (pK_{BH^+})
4-Phenylazoanilin	2,8
4-(Phenylazo)diphenylamin	1,5
4-Nitroanilin	1,1
2-Nitroanilin	-0,2
4-Clo-2-nitroanilin	-0,9
4-Nitrodiphenylamin	-2,4
2,4-diclo-6-nitroanilin	-3,2
4-Nitroazobenzen	-3,3
2,6-Dinitro-4-metylanilin	-4,3
2,4-Dinitroanilin	-4,4
Dung dịch N,N-dimetyl-2,4,6-trinitroanilin trong H_2SO_4 đặc	-4,7
Chalcon	-5,6
2-Benzoylnaphtalen	-5,9
4-Benzoylbiphenyl	-6,2
2-Bromo-4,6-dinitroanilin	-6,6
Anthraquinon	-8,1
2,4,6-Trinitroanilin, dung dịch trong H_2SO_4 đặc	-9,3

Các phương pháp xác định trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch nước HF là đã biết. Ví dụ, trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch nước HF đặc đã được xác định bởi Hyman và các đồng tác giả (J. Am. Chem. Soc., 1957, 79 (14), pp 3668–3671).

Nồng độ của nguồn A trong dung dịch thứ nhất có thể là ít nhất 6M, đặc biệt là ít nhất 7,8M. Dung môi đối với các dung dịch thứ nhất và thứ hai có thể là nước HF, ví dụ, HF 48% trong nước. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất không chứa HF. Trong các dung dịch không chứa HF, dung môi có thể là nước, phi dung môi hoặc đối dung môi đối với sản phẩm chất phát quang, hoặc kết hợp của chúng. Nguyên liệu thích hợp mà là phi dung môi hoặc đối dung môi bao gồm axeton, axit axetic, isopropanol, etanol, metanol, axetonitril, dimetyl formamit, và kết hợp của chúng.

Tỷ lệ mol của A và M có thể là ít nhất 5/1, và theo các phương án cụ thể, có thể là ít nhất 7/1, hoặc ít nhất 8/1, hoặc ít nhất 9/1. Tức là tỷ lệ của tổng số mol của nguồn A trong dung dịch thứ nhất và tổng số mol của H_2MF_6 trong dung dịch thứ hai có thể là ít nhất 5/1, và theo các phương án cụ thể, có thể là ít nhất 7/1, 7/1, hoặc ít nhất 8/1, hoặc ít nhất 9/1.

Các quy trình theo sáng chế có thể là quy trình theo mẻ hoặc quy trình liên tục. Đối với quy trình theo mẻ, dung dịch thứ hai được kết hợp với ít nhất 50% thể tích của dung dịch thứ nhất, đặc biệt là ít nhất 75% thể tích, trong một khoảng thời gian ít hơn 30 giây, tốt hơn là ít hơn 10 giây, tốt hơn nữa là ít hơn khoảng 5 giây. Đối với quy trình liên tục, dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai được thêm dần dần vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn Mn để tạo ra dung dịch sản phẩm. Trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -1,3, của dung dịch thứ hai là ít nhất -3, và tỷ lệ thể tích của H_2SiF_6 35% và HF 49% trong dung dịch thứ hai là ít nhất 1:2,5. Cụ thể, tỷ lệ này là ít nhất 1:2,2. Trong quá trình bổ sung, dung dịch sản phẩm được xả dần dần ra khỏi thiết bị phản ứng đồng thời duy trì thể tích không đổi, đặc biệt là thể tích nhỏ hơn 100 ml. US 2016/0244663 mô tả các quy trình liên tục để điều chế các chất phát quang có công thức I. Theo một số phương án, thiết bị phản ứng này có thể được nạp trước nguyên liệu được chọn từ HF, nguồn A, các hạt phát quang pha tạp Mn^{+4} chế tạo sẵn hoặc nguyên liệu chủ không pha tạp, hoặc kết hợp của chúng.

Dung dịch thứ hai chứa nguồn M và có thể còn chứa nước HF. Nguồn M có thể là hợp chất chứa Si, có độ hòa tan tốt trong dung dịch, ví dụ, H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , SiO_2 hoặc kết hợp của chúng, đặc biệt là H_2SiF_6 . Việc sử dụng H_2SiF_6 là có lợi vì nó có mức độ hòa tan rất cao trong nước, và nó không chứa tạp chất là nguyên tố kim loại kiềm. Nguồn M có thể là hợp chất đơn hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Nồng độ HF trong dung dịch thứ nhất có thể là ít nhất 15% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 25% trọng lượng, đặc biệt hơn là ít nhất 30% trọng lượng. Nước có thể được bổ sung vào dung dịch thứ nhất, làm giảm nồng độ của HF, để làm giảm kích thước hạt và cải thiện hiệu suất sản phẩm. Nồng độ của nguyên liệu được sử dụng làm nguồn M có thể $\leq 25\%$ trọng lượng, đặc biệt là $\leq 15\%$ trọng lượng.

Dung dịch thứ hai cũng có thể chứa nguồn Mn, và có thể còn chứa nước HF làm dung môi. Các nguyên liệu thích hợp để sử dụng làm nguồn Mn bao gồm, ví dụ, K_2MnF_6 , KMnO_4 , K_2MnCl_6 , MnF_4 , MnF_3 , MnF_2 , MnO_2 , và kết hợp của chúng, và đặc biệt là K_2MnF_6 . Nồng độ của hợp chất hoặc các hợp chất được sử dụng làm nguồn Mn là không bị giới hạn; và thường được hạn chế bởi mức độ hòa tan của nó trong dung dịch. Nồng độ HF trong dung dịch thứ hai có thể ít nhất là 15% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 30% trọng lượng.

Lượng nguyên liệu thô được sử dụng thường tương ứng với các lượng của mỗi thành phần trong chế phẩm mong muốn, ngoại trừ việc lượng dư của nguồn A có thể có mặt. Tốc độ dòng có thể được điều chỉnh sao cho các nguồn M và Mn được bổ sung theo tỷ lệ tỷ lệ lượng thô trong khi nguồn A là nhiều hơn lượng tỷ lệ. Trong nhiều

phương án, nguồn A được bổ sung với lượng dư mol nằm trong khoảng từ 150% đến 300%, đặc biệt là với lượng dư mol nằm trong khoảng từ 175% đến 300%. Ví dụ, trong K_2SiF_6 pha tạp Mn, lượng tỷ lệ của K cần thiết là 2 mol trên một mol K_2SiF_6 pha tạp Mn, và lượng KF hoặc KHF_2 được sử dụng có thể nằm trong khoảng từ 3,5 mol đến 6 mol sản phẩm chất phát quang.

Nguồn A có thể là hợp chất đơn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Các nguyên liệu thích hợp bao gồm KF, KHF_2 , $KC_6H_7O_7$ (kali xitrat), KOH, KCl, KBr, KI, $KHSO_4$, $KOCH_3$, $K_2S_2O_8$, hoặc K_2CO_3 , đặc biệt là KF, KHF_2 , kali xitrat, hoặc kết hợp của chúng, đặc biệt hơn là KF. Nguồn Mn mà chứa K, như K_2MnF_6 , có thể là nguồn K, đặc biệt là kết hợp với KF, KHF_2 , kali xitrat, hoặc kết hợp của chúng. Nguồn A có thể có mặt trong một hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và thứ hai, có trong dung dịch thứ ba được bổ sung riêng rẽ, có trong bình phản ứng, hoặc trong kết hợp của một hoặc nhiều yếu tố này.

Một hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và thứ hai có thể còn chứa một hoặc nhiều chất tạo chelat, ví dụ, amoni xitrat, kali xitrat, axit iminodiacetic (IDA), và EDTA. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất hoặc thứ hai có thể chứa kali xitrat làm nguồn A. Các quy trình mà chứa chất tạo chelat như kali xitrat có thể thu được các hạt phát quang pha tạp Mn^{4+} có sự phân bố kích thước hạt với kích thước hạt D_{50} trong khoảng dưới micro; kích thước hạt như được đo bằng cách soi kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy - TEM) có thể nhỏ hơn 1 μm , đặc biệt là nhỏ hơn 200 nm, đặc biệt hơn là nhỏ hơn 50 nm.

Một hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và thứ hai có thể còn chứa một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt thích hợp để sử dụng trong các quy trình theo sáng chế bao gồm chất hoạt động bề mặt không ion, anion và cation, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các amin béo như xetyltrimetylamon bromua (CTAB), chất hoạt động bề mặt flocacbon, axit stearic và các muối stearat, và axit oleic và các muối oleat. Các chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp bao gồm este của polyoxyetylen sorbitan và axit béo, có bán trên thị trường dưới nhãn TWEEN®, chất hoạt động bề mặt flocacbon như NOVEC™ amoni floalkylsulfonamid, có sẵn từ 3M, và polyoxyetylen nonylphenol etc. Các ví dụ khác về các chất hoạt động bề mặt thích hợp được mô tả trong US 2015/0329770, US 7,985,723 và Kikuyama, et al., IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 3, No. 3, Aug. 1990, pp. 99-108.

Theo một số phương án, mỗi hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và thứ hai có thể là vi nhũ tương. Vi nhũ tương này được cấu thành từ pha hữu cơ và pha nước, với ít nhất

một chất hoạt động bề mặt làm chất nhũ hóa. Pha hữu cơ có thể bao gồm một hoặc nhiều dung môi hữu cơ; các dung môi thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, octanol, hexadecan, octadecan, octadexen, phenyldodecan, phenyltetradecan, hoặc phenylhexadecan. Pha nước bao gồm các nguồn A, M, và Mn được mô tả trên đây và dung môi nước, ví dụ, nước HF hoặc H_2SiF_6 . Vi nhũ tương này có thể còn chứa một hoặc nhiều chất đồng hoạt động bề mặt như các amin và rượu có 4-10 nguyên tử cacbon, và/hoặc một hoặc nhiều chất tạo chelat. Tỷ lệ của các thành phần của dung dịch có thể được điều chỉnh sao cho chúng ở trên nồng độ mixen tới hạn. Vi nhũ tương này có thể là vi nhũ tương đảo được cấu thành từ các mixen đảo chứa dung môi nước và các nguồn A, M, và Mn, được phân tán trong dung môi hữu cơ. Các quy trình vi nhũ tương có khả năng tạo ra các hạt phát quang pha tạp Mn^{4+} có sự phân bố kích thước hạt với kích thước hạt D_{50} trong khoảng dưới micro; kích thước hạt D_{50} như được đo bằng cách soi kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) có thể nhỏ hơn 1 μm , đặc biệt là nhỏ hơn 200 nm.

Sau khi dung dịch sản phẩm được xả ra khỏi thiết bị phản ứng, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có thể được tách ra khỏi dung dịch sản phẩm bằng cách đơn giản là gạn dung môi ra hoặc bằng cách lọc, và được xử lý như được mô tả trong US 8,252,613, US 8,710,487, hoặc US 9,399,732, bằng dung dịch đặc của hợp chất có công thức II trong nước axit flohydric;



II

trong đó

A^{I} là H, Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[\text{MF}_y]$; và

y bằng 5, 6 hoặc 7.

Hợp chất có công thức II bao gồm ít nhất anion MF_y của hợp chất chủ đối với đối với sản phẩm chất phát quang, và cũng có thể bao gồm cation A^+ của hợp chất có công thức I. Đối với sản phẩm chất phát quang có công thức $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, các nguyên liệu thích hợp đối với hợp chất có công thức II bao gồm H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , hoặc kết hợp của chúng, đặc biệt là H_2SiF_6 , K_2SiF_6 và các kết hợp của chúng, đặc biệt hơn là K_2SiF_6 . Dung dịch xử lý là dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa của hợp chất có công thức II trong axit flohydric. Dung dịch gần bão hòa chứa lượng dư nước HF khoảng 1-5% được bổ sung vào dung dịch bão hòa. Nồng độ HF trong dung dịch này nằm trong khoảng từ 25% (trọng lượng/thể tích) đến 70% (trọng lượng/thể tích), cụ

thể là nằm trong khoảng từ 40% (trọng lượng/thể tích) đến 50% (trọng lượng/thể tích). Các dung dịch ít đặc hơn có thể dẫn đến giảm hiệu năng của chất phát quang. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ 2 đến 30 ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng từ 5 đến 20 ml/g sản phẩm, đặc biệt hơn là khoảng từ 5 đến 15 ml/g sản phẩm.

Chất phát quang đã được xử lý có thể được lọc trong chân không, và được rửa bằng một hoặc nhiều dung môi để loại bỏ HF và các nguyên liệu thô không phản ứng. Các nguyên liệu thích hợp làm dung môi rửa bao gồm axit axetic và axeton, và các kết hợp của chúng.

Biên độ là thước đo độ rộng của đường cong phân bố kích thước hạt đối với nguyên liệu hạt hoặc bột, và được xác định theo biểu thức (2):

$$Span = \frac{(D_{90}-D_{10})}{D_{50}} \quad (2)$$

trong đó

D_{50} là kích thước hạt trung bình đối với sự phân bố thể tích;

D_{90} là kích thước hạt đối với sự phân bố thể tích mà lớn hơn so với kích thước hạt của 90% số hạt phân bố; và

D_{10} là kích thước hạt đối với sự phân bố thể tích mà lớn hơn so với kích thước hạt của 10% số hạt phân bố.

Kích thước hạt của bột phát quang có thể được đo thuận tiện bằng các phương pháp nhiễu xạ laser hoặc soi kính hiển vi quang học, và phần mềm có trên thị trường có thể tạo ra sự phân bố kích thước hạt và biên độ này. Đối với các hạt phát quang theo sáng chế, kích thước hạt D_{50} là nhỏ hơn 10 μm , đặc biệt là nhỏ hơn 5 μm . Biên độ của sự phân bố kích thước hạt không nhất thiết bị giới hạn, và có thể $\leq 1,0$ theo một số phương án.

Sau khi sản phẩm chất phát quang được tách ra khỏi dung dịch sản phẩm, được xử lý và làm khô, nó có thể được ủ để cải thiện độ ổn định như được mô tả trong US 8,906,724. Trong các phương án này, sản phẩm chất phát quang được giữ ở nhiệt độ cao, đồng thời tiếp xúc với khí quyển chứa chất oxy hóa chứa flo. Chất oxy hóa chứa flo có thể là F_2 , HF, SF_6 , BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , KF, AlF_3 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 , C_1C_4 flocacbon, hoặc kết hợp của chúng. Các ví dụ về các flocacbon thích hợp bao gồm CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, và CF_2CHF . Theo các phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất oxy hóa trong khí quyển có thể được thay đổi để thu được chất phát quang bền màu, đặc

biệt là cùng với sự thay đổi thời gian và nhiệt độ. Khi chất oxy hóa chứa flo là F_2 , khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn cũng có thể có hiệu quả trong một số phương án. Cụ thể, khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 5% F_2 và cụ thể hơn là ít nhất 20% F_2 . Khí quyển còn có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, theo tổ hợp bất kỳ với chất oxy hóa chứa flo. Theo các phương án cụ thể, khí quyển được cấu thành từ khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Nhiệt độ tại đó chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo là nhiệt độ bất kỳ nằm trong khoảng từ 200°C đến 700°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 350°C đến 600°C trong quá trình tiếp xúc, và theo một số phương án, nằm trong khoảng từ 500°C đến 600°C. Chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa trong một khoảng thời gian đủ để chuyển hóa nó thành chất phát quang bền màu. Thời gian và nhiệt độ là có liên quan với nhau, và có thể được điều chỉnh cùng với nhau, ví dụ, tăng thời gian đồng thời giảm nhiệt độ, hoặc tăng nhiệt độ đồng thời giảm thời gian. Theo các phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, đặc biệt là ít nhất bốn giờ, đặc biệt hơn là ít nhất sáu giờ, và đặc biệt nhất là ít nhất tám giờ. Sau khi giữ ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian mong muốn, nhiệt độ trong lò nung có thể được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát đồng thời duy trì khí quyển oxy hóa trong thời gian làm nguội ban đầu. Nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 200°C trong khi làm nguội có kiểm soát, sau đó việc kiểm soát có thể được dừng lại nếu muốn.

Cách cho chất phát quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo không bị giới hạn và có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đủ để chuyển hóa chất phát quang này thành chất phát quang bền màu có đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, khoang chứa chất phát quang có thể được định mức và tiếp theo được bịt kín sao cho tạo ra sự quá áp khi khoang này được gia nhiệt, và theo các phương án khác, hỗn hợp flo và nitơ được thổi qua quy trình ủ để đảm bảo áp suất đồng đều hơn. Theo một số phương án, một lượng chất oxy hóa chứa flo bổ sung có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Chất phát quang đã được ủ có thể được xử lý bằng dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa của thành phần có công thức II trong nước axit flohydric, như được mô tả trên đây. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ 10ml/g sản phẩm đến 20ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng 10ml/g sản phẩm. Chất phát quang đã được ủ và xử lý này có thể được tách ra bằng cách lọc, rửa bằng các dung môi như axit axetic và axeton để loại bỏ các chất nhiễm bẩn và các vết nước, và được bảo quản trong khí nitơ.

Sau khi xử lý, chất phát quang này có thể được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ thứ hai, thấp hơn. Nhiệt độ thứ hai này có thể giống như

hiệt độ thứ nhất, hoặc có thể nhỏ hơn nhiệt độ thứ nhất, nằm trong khoảng lên đến và bao gồm 225°C , đặc biệt là lên đến và bao gồm 100°C , và đặc biệt hơn là lên đến và bao gồm 90°C . Thời gian tiếp xúc với chất oxy hóa có thể là ít nhất một giờ, đặc biệt là ít nhất bốn giờ, đặc biệt hơn là ít nhất sáu giờ, và đặc biệt nhất là ít nhất tám giờ. Theo một phương án cụ thể, chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa trong khoảng thời gian ít nhất tám giờ ở nhiệt độ khoảng 90°C . Chất oxy hóa này có thể giống như hoặc khác với chất oxy hóa được sử dụng ở bước ủ thứ nhất. Theo các phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Cụ thể hơn, khí quyển này có thể bao gồm ít nhất 20% F_2 . Chất phát quang có thể được chứa trong bình có bề mặt không phải kim loại để làm giảm sự nhiễm bẩn của chất phát quang bởi các kim loại.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp vi nhũ tương để điều chế hạt phát quang được phủ mà chứa chất phát quang được phủ có lõi chứa chất phát quang có công thức I và vỏ không chứa mangan chứa hợp chất florua kim loại được bố trí trên lõi. Các vật liệu này có thể được điều chế bằng cách phân phối chất phát quang có công thức I hoặc (các) tiền chất của chất phát quang này và (các) tiền chất của florua kim loại trong hai hoặc nhiều vi nhũ tương và sau đó kết hợp chúng. Theo các phương án cụ thể, tiền chất này bao gồm nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi, stronti, magie, bari, ytri, scandi, lantan, và tổ hợp của chúng. Các dung môi thích hợp đối với pha hữu cơ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, octanol, hexadecan, octadecan, octadexen, phenyldodecan, phenyltetradecan, hoặc phenylhexadecan. Pha nước bao gồm dung môi nước, ví dụ, nước HF hoặc H_2SiF_6 , ngoài chất phát quang và các tiền chất. Vi nhũ tương này có thể còn chứa một hoặc nhiều chất đồng hoạt động bề mặt như các amin và rượu có 4-10 nguyên tử cacbon, và/hoặc một hoặc nhiều chất tạo chelat. Tỷ lệ của các thành phần của dung dịch có thể được điều chỉnh sao cho chúng ở trên nồng độ mixen tới hạn. Vi nhũ tương này có thể là vi nhũ tương đảo được cấu thành từ các mixen đảo chứa pha nước được phân tán trong pha hữu cơ. Theo các phương án cụ thể, hợp chất florua kim loại là KMgF_3 . Thiết bị chiếu sáng hoặc tổ hợp phát sáng hoặc đèn 10 theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên FIG. 1. Thiết bị chiếu sáng 10 bao gồm nguồn phát xạ bán dẫn, được thể hiện dưới dạng chip điốt phát quang (light emitting diode-LED) 12, và các dây đầu 14 được nối điện với chip LED. Các dây đầu 14 có thể là dạng dây mảnh được đỡ bởi (các) khung dẫn điện dày hơn 16 hoặc các dây đầu này có thể là điện cực tự đỡ và có thể bỏ qua khung dẫn điện. Các dây đầu 14 cung cấp dòng điện cho chip LED 12 và do đó, làm cho nó phát ra bức xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn sáng xanh dương hoặc UV bán dẫn bất kỳ mà có thể tạo ra ánh sáng trắng khi bức xạ phát ra của nó được hướng vào chất phát quang. Theo

một phương án, nguồn sáng bán dẫn là LED phát xạ xanh dương được pha tạp nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm điôt bán dẫn dựa trên các lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát xạ nằm trong khoảng từ 250 đến 550nm. Cụ thể, LED có thể chứa ít nhất một lớp bán dẫn chứa GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể bao gồm chất bán dẫn là hợp chất nitrua được biểu thị bằng công thức $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (trong đó $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$, và $i + j + k = 1$) có bước sóng phát xạ lớn hơn khoảng 250 nm và nhỏ hơn khoảng 550 nm. Theo các phương án cụ thể, chip là LED phát tia uv gần hoặc phát màu xanh dương có bước sóng phát xạ đỉnh nằm trong khoảng từ 400 đến 500nm. Các chất bán dẫn LED này là đã biết trong lĩnh vực này. Nguồn phát xạ được mô tả trong bản mô tả này ở dạng LED cho tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này dùng để chỉ tất cả các nguồn phát xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ, điôt laze bán dẫn. Ngoài ra, mặc dù sự thảo luận chung về các kết cấu để làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được tập trung vào các nguồn sáng trên cơ sở LED vô cơ, nhưng cần phải hiểu rằng chip LED có thể được thay thế bằng nguồn phát xạ khác trừ khi có quy định khác và chỉ dẫn bất kỳ đến chất bán dẫn, LED bán dẫn, hoặc chip LED chỉ là đại diện của nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, điôt phát quang hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm chất phát quang 22 được ghép phát xạ vào chip LED 12. Việc được ghép phát xạ có nghĩa là các bộ phận được kết hợp với nhau nhờ đó sự phát xạ được phát ra từ bộ phận này được truyền đến bộ phận kia. Chế phẩm chất phát quang 22 được lắng phủ lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù trên nền nước chứa (các) chất phát quang có thể được tạo ra, và được đưa vào dưới dạng lớp chất phát quang lên bề mặt LED. Theo một phương pháp dạng này, vữa silicon trong đó các hạt phát quang được tạo huyền phù một cách ngẫu nhiên được bố trí xung quanh LED. Phương pháp này chỉ là ví dụ về các vị trí có thể của chế phẩm chất phát quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên hoặc trực tiếp lên bề mặt phát sáng của chip LED 12 bằng cách phủ và sấy khô huyền phù chất phát quang trên chip LED 12. Trong trường hợp huyền phù trên nền silicon, huyền phù này được hóa rắn ở nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và chất bao 20 đều phải trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 truyền qua được các chi tiết này. Mặc dù không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế, theo một số phương án, kích thước hạt trung bình của chế phẩm chất phát quang nằm trong khoảng từ 1 đến 50 micron, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 micron.

Theo các phương án khác, chế phẩm chất phát quang 22 được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thay cho việc được tạo ra trực tiếp trên chip LED 12. Chất

phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao 20 hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Ánh sáng màu xanh dương được phát bởi chip LED 12 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Nếu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thì bột phát quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme hoặc silicon, được nạp xung quanh chip LED 12, và sau đó, tiền chất polyme có thể được hóa rắn để làm cứng vật liệu polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như nạp chuyên.

Theo một phương án khác nữa, chế phẩm chất phát quang 22 được phủ lên trên bề mặt của vỏ 18, thay cho việc được tạo ra trên chip LED 12. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 18, mặc dù chất phát quang này có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng màu xanh dương/UV được phát bởi chip LED 12 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Tất nhiên, chất phát quang có thể nằm ở hai vị trí bất kỳ hoặc toàn bộ ba vị trí hoặc ở vị trí thích hợp khác bất kỳ, như tách rời khỏi vỏ hoặc tích hợp vào LED.

FIG. 2 minh họa kết cấu thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng trên các hình vẽ từ FIG. 1-4 (ví dụ 12 trên FIG. 1 và 112 trên FIG. 2) liên quan đến các kết cấu tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ khi có quy định khác. Kết cấu của phương án theo FIG. 2 tương tự với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ chế phẩm chất phát quang 122 được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thay cho việc được tạo ra trực tiếp trên chip LED 112. Chất phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Việc phát xạ (được biểu thị bằng mũi tên 126) được phát bởi chip LED 112 trộn với ánh sáng được phát bởi chất phát quang 122, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thì bột phát quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme, và nạp xung quanh chip LED 112. Tiếp theo, tiền chất polyme hoặc silicon có thể được hóa rắn để làm cứng polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như đúc chuyên.

FIG. 3 minh họa kết cấu có thể thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Kết cấu theo phương án được thể hiện trên FIG. 3 tương tự với kết cấu trên FIG. 1, ngoại trừ chế phẩm chất phát quang 222 được phủ lên trên bề mặt của vỏ 218, thay cho việc được tạo ra trên chip LED 212. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang 222 được phủ lên bề mặt

bên trong của vỏ 218, mặc dù chất phát quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ, hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng phát xạ 226 được phát bởi chip LED 212 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 222, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 224. Tất nhiên, các kết cấu trên các FIG. 1-3 có thể được kết hợp, và chất phát quang có thể nằm ở hai vị trí bất kỳ hoặc tất cả ba vị trí, hoặc ở vị trí thích hợp khác bất kỳ, như tách rời khỏi vỏ, hoặc được tích hợp vào LED.

Trong kết cấu bất kỳ trong số các kết cấu nêu trên, đèn còn có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), mà được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, silic dioxit, nhôm oxit, ziricon oxit, titan oxit, hoặc kết hợp của chúng. Các hạt tán xạ này tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ chip LED, tốt hơn là với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Như được thể hiện trong kết cấu thứ tư trên FIG. 4, chip LED 412 có thể được gắn vào trong cốc phản chiếu 430. Cốc 430 này có thể được làm từ hoặc được phủ bằng chất điện môi, như silic dioxit, nhôm oxit, ziricon oxit, titan oxit, hoặc các bột điện môi khác đã biết trong lĩnh vực này, hoặc được phủ bằng kim loại phản chiếu, như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của kết cấu theo phương án trên FIG. 4 là tương tự như phần còn lại của kết cấu trên hình vẽ bất kỳ trong số các hình vẽ trên đây, và có thể bao gồm hai dây đầu 416, dây dẫn 432, và vật liệu chất bao 420. Cốc phản chiếu 430 được đỡ bởi dây đầu thứ nhất 416 và dây dẫn 432 được sử dụng để nối điện với chip LED 412 bằng dây đầu thứ hai 416.

Một cấu trúc khác là điốt phát quang 550 loại thiết bị gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ, như được minh họa trên FIG. 5. SMD này là "loại phát mặt bên" và có cửa sổ phát sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn ánh sáng 554, và đặc biệt hữu ích đối với các ứng dụng đèn nền. Gói SMD có thể bao gồm chip LED như được xác định trên đây, và vật liệu phát quang được kích thích bởi ánh sáng phát ra từ chip LED.

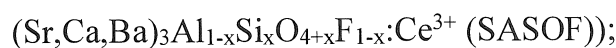
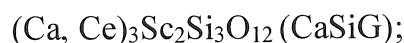
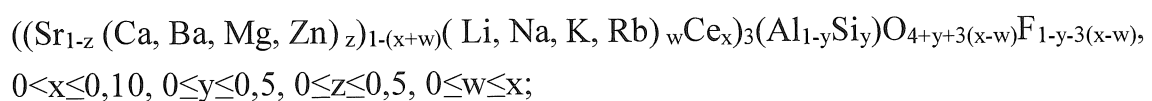
Theo một số phương án, các chất phát quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế được sử dụng trong các thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp mà chứa các mảng microLED có kích thước nằm trong khoảng từ 1 đến 300 μm hoặc, đặc biệt hơn là từ 1 đến 100 μm , và thậm chí nằm trong khoảng từ 1 đến 50 μm , từ 1 đến 20 μm , hoặc từ 1 đến 10 μm . Các phương pháp làm ví dụ để chế tạo các thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp mà bao gồm các hạt phát quang ở lớp chuyển đổi bước sóng được ghép với các microLED được mô tả trong US 9,111,464, được chuyển nhượng cho Lux Vue Technology Corporation, và

US 9,627,437, được chuyển nhượng cho Sharp Laboratories of America, Inc. Các thiết bị mà bao gồm bộ phận đèn nền hoặc màn hình phát trực tiếp theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, TV, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác mà có màn hình chứa nguồn sáng bán dẫn; và chất phát quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế.

Khi được sử dụng với LED phát xạ ở bước sóng nằm trong khoảng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều chất phát quang thích hợp khác, hệ thống chiếu sáng thu được sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 còn có thể bao gồm các hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Các hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, silic dioxit, nhôm oxit, ziricon oxit, titan oxit, hoặc kết hợp của chúng. Các hạt tán xạ này tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ chip LED, tốt hơn là với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Các thiết bị theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều vật liệu phát sáng khác ngoài chất phát quang pha tạp Mn^{4+} . Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng kết hợp với LED phát xạ màu xanh dương hoặc UV gần trong khoảng từ 250 đến 550nm, ánh sáng thu được được phát bởi tổ hợp này có thể là ánh sáng trắng. Các chất phát quang hoặc vật liệu chấm lượng tử (quantum dot - QD) khác, như các chất phát quang hoặc vật liệu QD màu xanh lá, màu xanh dương, màu vàng, màu đỏ, màu da cam, hoặc màu khác có thể được sử dụng trong hỗn hợp để tùy biến màu của ánh sáng thu được và tạo ra sự phân bố công suất quang phổ đặc trưng. Theo các phương án khác, các vật liệu này có thể được tách biệt về mặt vật lý trong kết cấu nhiều lớp, hoặc có thể có mặt trong một hoặc nhiều hỗn hợp trong kết cấu nhiều lớp. Trên các FIG. 1-5, chế phẩm chất phát quang 22 có thể là hỗn hợp một lớp hoặc kết cấu nhiều lớp chứa một hoặc nhiều chất phát quang hoặc vật liệu QD trong mỗi lớp. Trong các thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp microLED, các microLED riêng có thể được ghép riêng biệt với chất phát quang pha tạp Mn^{4+} và các chất phát quang hoặc vật liệu chấm lượng tử (QD) khác để thu được ánh sáng có các đặc điểm kỹ thuật mong muốn.

Các chất phát quang thích hợp để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế, cùng với chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:



$(\text{Sr,Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 < n \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Ca,Sr,Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$; $2\text{SrO} \cdot 0,84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Y,Gd,Lu,Sc,Lu})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$; $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}$; $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$;
 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}$;
 $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{Si}_{1-n}\text{O}_{4-2n}:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 \leq n \leq 0,2$); $(\text{Ba,Sr,Ca})_2(\text{Mg,Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Sr,Ca,Ba})(\text{Al,Ga,In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Y,Gd,Tb,Lu,Sm,Pr,Lu})_3(\text{Al,Ga})_{5-a}\text{O}_{12-3/2a}:\text{Ce}^{3+}$ (trong đó $0 \leq a \leq 0,5$);
 $(\text{Ca,Sr})_8(\text{Mg,Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$;
 $(\text{Sr,Ca,Ba,Mg,Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Gd,Y,Lu,Lu})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;
 $(\text{Gd,Y,Lu,Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $(\text{Gd,Y,Lu,Lu})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $(\text{Ca,Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$;
 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$; $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Y,Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+}$;
 $(\text{Ba,Sr,Ca})_b\text{Si}_g\text{N}_m:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $2b+4g=3m$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Lu,Sc,Y,Tb})_{2uv}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si,Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$ (trong đó $-0,5 \leq u \leq 1$, $0 < v \leq 0,1$, và $0 \leq w \leq 0,2$); $(\text{Y,Lu,Gd})_{2-m}(\text{Y,Lu,Gd})\text{Ca}_m\text{Si}_4\text{N}_{6+m}\text{C}_{1-m}:\text{Ce}^{3+}$, (trong đó $0 \leq m \leq 0,5$);
 (Lu,Ca,Li,Mg,Y) , αSiAlON được pha tạp với Eu^{2+} và/hoặc Ce^{3+} ;
 $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$;
 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}[\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{N}_6]:\text{Eu}^{2+}$, $3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$;
 $(\text{Ca, Sr})_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$, (trong đó $0 \leq c \leq 0,2$, $0 \leq f \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{1-h}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg,Zn})_h\text{SiN}_3$, (trong đó $0 \leq h \leq 0,2$, $0 \leq r \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{12st}\text{Ce}_s(\text{Li,Na})_s\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$, (trong đó $0 \leq s \leq 0,2$, $0 \leq t \leq 0,2$, $s+t > 0$); $(\text{Sr, Ca})\text{AlSiN}_3:$
 $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}(\text{CASN})$; $(\text{Ba, Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$; $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$; và $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$.

Vật liệu QD để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế có thể là hợp chất nhóm II-VI, hợp chất nhóm III V, hợp chất nhóm IV-IV, hợp chất nhóm IV, hợp chất nhóm I-III-VI₂ hoặc kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm II-VI bao gồm CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe, ZnS, HgTe, HgS, HgSe, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe, hoặc kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm III-V bao gồm GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GalnNP, GalnNAs, GalnPAs, InAlNP, InAlNAs, InAlPAs, và kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm IV bao gồm Si, Ge, SiC, và SiGe. Ví dụ về các hợp chất kiểu chalcopyrit nhóm I-III-VI₂ bao gồm CuInS₂, CuInSe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂ và kết hợp của chúng.

Vật liệu QD có thể là QD lõi/vỏ, bao gồm lõi, ít nhất một vỏ được phủ trên lõi, và vỏ ngoài cùng bao gồm một hoặc nhiều phôi tử, đặc biệt là các phôi tử polyme hữu cơ. Các nguyên liệu làm ví dụ để điều chế các QD lõi-vỏ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C (kể cả kim cương), P, Co, Au, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdSeZn, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, MnS, MnSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, (Al, Ga, In)₂(S, Se, Te)₃, Al₂CO, và kết hợp thích hợp của hai hoặc nhiều nguyên liệu này. Các QD lõi-vỏ làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdSeZn/CdS/ZnS, CdSeZn/ZnS, InP/ZnS, PbSe/PbS, PbSe/PbS, CdTe/CdS và CdTe/ZnS.

Vật liệu QD thường bao gồm các phôi tử được liên hợp với, kết hợp với, liên kết với, hoặc gắn vào bề mặt của chúng. Cụ thể, các QD có thể bao gồm lớp phủ chứa các phôi tử để bảo vệ các QD này khỏi các điều kiện môi trường bao gồm nhiệt độ cao, ánh sáng cường độ cao, các khí bên ngoài, và độ ẩm, kiểm soát sự kết tụ, và cho phép các QD phân tán trong nguyên liệu nền.

Cụ thể là, chế phẩm chất phát quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phát quang mà tạo ra sự phân bố công suất quang phổ màu xanh lá dưới sự kích thích bức xạ cực tím, màu tím, hoặc màu xanh dương. Trong ngữ cảnh của sáng chế, chế phẩm này được dùng để chỉ chất phát quang màu xanh lá hoặc vật liệu phát quang màu xanh lá. Chất phát quang màu xanh lá có thể là chế phẩm đơn hoặc hỗn hợp mà phát ra ánh sáng trong khoảng từ màu xanh lá đến màu xanh lá-vàng đến màu vàng, như ytri nhôm granat pha tạp xeri, cụ thể là (Y,Gd,Lu,Tb)₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce³⁺. Chất phát quang màu xanh lá còn có thể là hỗn hợp gồm các nguyên liệu granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ. Ví dụ, granat pha tạp Ce³⁺ có sự phát sáng dịch chuyển sang xanh dương có thể được sử dụng kết hợp với granat pha tạp Ce³⁺ có sự phát sáng dịch chuyển sang đỏ, tạo ra hỗn hợp có sự phân bố công suất quang phổ màu xanh lá. Granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ là đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, so với chất phát quang Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ cơ bản, granat dịch chuyển sang xanh dương có thể có sự thay thế Lu³⁺ cho Y³⁺, sự thay thế Ga³⁺ cho Al³⁺, hoặc có lượng pha tạp Ce³⁺ thấp hơn trong chế phẩm chất phát quang Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺. Granat dịch chuyển sang đỏ có thể có sự thay thế Gd³⁺/Tb³⁺ cho Y³⁺ hoặc có lượng pha tạp Ce³⁺ cao hơn. Ví dụ về chất phát quang màu xanh lá mà đặc biệt hữu dụng đối với các ứng dụng hiển thị là βSiAlON. Theo một số phương án, thiết bị chiếu sáng 10 có nhiệt độ màu nhỏ hơn hoặc bằng 4200°K

(3926,85°C), và chất phát quang màu đỏ duy nhất có mặt trong chế phẩm chất phát quang 22 là chất phát quang pha tạp Mn^{4+} ; cụ thể là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Chế phẩm này có thể còn chứa chất phát quang màu xanh lá. Chất phát quang màu xanh lá có thể là granat pha tạp Ce^{3+} hoặc hỗn hợp của các granat, đặc biệt là ytri nhôm granat pha tạp Ce^{3+} , và đặc biệt hơn là, YAG có công thức $(\text{Y,Gd,Lu,Tb})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Khi chất phát quang đỏ là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tỷ lệ khối lượng của chất phát quang đỏ và chất phát quang xanh lá có thể nhỏ hơn 3,3, tỷ lệ này có thể thấp hơn đáng kể so với tỷ lệ của các chất phát quang đỏ của chế phẩm tương tự, nhưng có lượng pha tạp Mn thấp hơn.

Tỷ lệ của mỗi loại chất phát quang riêng rẽ trong hỗn hợp chất phát quang có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của ánh sáng xuất ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi chất phát quang trong các phương án hỗn hợp chất phát quang khác nhau có thể được điều chỉnh sao cho khi việc phát của chúng được trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, sẽ tạo ra ánh sáng nhìn thấy có trị số x và y đã định trước trên biểu đồ sắc độ CIE, và tốt hơn là ánh sáng trắng được tạo ra. Ánh sáng trắng này, ví dụ, có thể có trị số x nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,55, và trị số y nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,55. Tuy nhiên, độ đồng nhất chính xác và lượng của mỗi chất phát quang trong chế phẩm chất phát quang có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng. Ví dụ, các vật liệu có thể được sử dụng cho LED được dự định để dùng cho đèn nền màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display-LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu LED sẽ được điều chỉnh một cách thích hợp dựa trên màu trắng, màu đỏ, màu xanh lá, và màu xanh dương mong muốn sau khi đi qua tổ hợp LCD/bộ lọc màu. Danh sách chất phát quang tiềm năng để trộn được đưa ra trong bản mô tả này không có nghĩa là toàn diện và các chất phát quang pha tạp Mn^{4+} này có thể được trộn với các chất phát quang khác nhau có khả năng phát khác nhau để đạt được sự phân bố công suất quang phổ mong muốn.

Các vật liệu khác thích hợp để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế bao gồm các polyme điện phát quang như các polyflorene, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl florene) và các copolyme của chúng, như poly(9,9'-dioctylflorene-co-bis-N,N'-(4butylphenyl)-diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylenvinylene và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể chứa thuốc nhuộm hoặc phức kim loại lân quang màu xanh dương, màu vàng, màu da cam, màu xanh lá hoặc màu đỏ, hoặc kết hợp của chúng. Các nguyên liệu thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm màu đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm màu xanh lá) và iridi (III) bis(2-(4,6-diflophenyl)pyridinato-N,C2) (thuốc nhuộm màu xanh dương). Các phức kim loại

huỳnh quang và lân quang có bán trên thị trường của ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm màu xanh lá ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm màu xanh dương ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Chất phát quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng khác ngoài các ứng dụng được mô tả trên đây. Ví dụ, các vật liệu này có thể được sử dụng làm chất phát quang trong đèn huỳnh quang, trong ống tia âm cực, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Vật liệu này còn có thể được sử dụng làm thiết bị đếm nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gamma, trong máy chụp cắt lớp vi tính hoặc trong máy laze. Các ứng dụng này chỉ nhằm mục đích làm ví dụ và không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Quy trình cơ bản (C070616ATGAT(205))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 15,6g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 22,3 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất trong cốc có mỏ A được rót nhanh vào trong dung dịch B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, và được rửa trong 15 phút dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 2: Dung dịch A có nồng độ cao hơn (C070616BTGAT(205))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung 23,8g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 34 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 13,4 mL K_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất của dung dịch A được rót nhanh vào trong dung dịch B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 3: Dung dịch A có nồng độ thấp hơn (C070616CTGAT(205))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 15,6g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 44 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất trong cốc có mỏ A được rót nhanh vào trong cốc có mỏ B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không.

không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 4: Bổ sung dung dịch A chậm hơn (C070616DTGAT(205))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 15,6g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 22,3 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất trong cốc có mỏ A được bổ sung từng giọt vào trong cốc có mỏ B trong một phút và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, và được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 5: Dung dịch A ít đặc hơn (C070616ETGAT(205))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 15,6g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 34 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất trong cốc có mỏ A được rót nhanh vào trong cốc có mỏ B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, và được rửa trong 15 phút dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ $540^{\circ}C$ trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 6: Lượng dung dịch A lớn hơn (C081016ATGAT(215))

Quy trình trong ví dụ 2 được sử dụng ngoại trừ 50 mL dung dịch A chứa KF ở nồng độ 7g/10 ml được sử dụng.

Ví dụ 7: Lượng dung dịch A lớn hơn (C081016BTGAT(215))

Quy trình trong ví dụ 2 được sử dụng ngoại trừ 75 mL dung dịch A chứa KF ở nồng độ 7g/10 ml được sử dụng.

Ví dụ 8: Dung dịch B được bổ sung vào dung dịch A (C091316ATGAT(219))

Quy trình trong ví dụ 2 được sử dụng ngoại trừ dung dịch B được chia vào hai cốc có mỏ và được bổ sung vào dung dịch A.

Ví dụ 9: 34gKF trong Si (C091316CTGAT(219))

Quy trình trong ví dụ 2 được sử dụng ngoại trừ dung dịch A được chia vào hai cốc có mỏ mà được rót vào đồng thời.

Ví dụ 10: Chất hoạt động bề mặt trong dung dịch B (C092716ATGAT(222))

Quy trình trong ví dụ 2 được sử dụng ngoại trừ 1,3g Tween20 được bổ sung vào dung dịch B kết hợp khuấy 1 phút trước khi bổ sung KF.

Ví dụ 11: Chất hoạt động bề mặt trong các dung dịch A và B (C092716BTGAT(222))

Quy trình trong ví dụ 9 được sử dụng ngoại trừ 0,8g Tween20 được bổ sung vào dung dịch A.

Ví dụ 12: Lặp lại ví dụ 2 (C092716CTGAT(222))

Quy trình trong ví dụ 2 được lặp lại.

Ví dụ 13: Tăng quy mô (C093016TGAT(223))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 95g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 136 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 53,4 mL H_2SiF_6 35% vào 283 mL HF 49%. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 7,2g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất của dung dịch A được rót nhanh vào trong dung dịch B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 14: Quy trình liên tục (C051716DTGAT(222))

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 50,7g KHF + 71,9g $\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$ vào 195mL HF 49%. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 10,29g K_2MnF_6 vào 185 mL HF 49%. Dung dịch C được điều chế bằng cách bổ sung 50 mL H_2SiF_6 35% vào 90 mL HF 49%. Các dung dịch A, B, C được cho chảy vào trong bình phản ứng ở tốc độ lần lượt là 45, 43, 32 mL/phút. Bình này được khuấy ở tốc độ 300 rpm và các nhân được tạo ra gần như ngay lập tức. Khi thể tích của huyền phù này đạt đến 50 mL, van được mở sao cho thể tích 50 mL này được duy trì trong suốt phần còn lại của phản ứng. Sản phẩm ra của thiết bị phản ứng được gom vào cốc

có mỏ, các hạt được để trong một thời gian cho lắng và sau đó, được gạn vào huyền phù đặc. Huyền phù đặc này được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ $540^\circ C$ trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 15: Nước trong dung dịch A (C101416AT)

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 23,8g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 38 mL nước. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất của dung dịch A được chia đều vào hai cốc có mỏ và rót nhanh đồng thời vào trong dung dịch B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ $540^\circ C$ trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 16: Nước và chất hoạt động bề mặt trong dung dịch A (C101416BTGAT)

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 23,8g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 38 mL nước + 3 mL Novec™ 4200. Novec™ 4200 là chất hoạt động bề mặt hóa học chứa flo dạng anion trong dung dịch nước 25%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung từ từ 13,4 mL H_2SiF_6 35% vào 71 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 1,8g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất của dung dịch A được chia đều vào hai cốc có mỏ và rót nhanh đồng thời vào trong dung dịch B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn 30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không.

Ví dụ 17: Mn cao hơn

Dung dịch A được điều chế bằng cách bổ sung 23,8g KF vào cốc có mỏ bằng polypropylen chứa 34 mL HF 49%. Thận trọng do quá trình này tỏa nhiệt. Dung dịch này được khuấy từ trong 5 phút. Dung dịch B được điều chế bằng cách bổ sung 12,5 mL K_2SiF_6 35% vào 76 mL HF 49% trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 500 mL. Trong khi dung dịch này được khuấy từ ở 300 RPM, 2,51 g K_2MnF_6 được bổ sung vào.

Các chất trong cốc có mỏ A được chia đều vào hai cốc có mỏ và rót nhanh đồng thời vào trong cốc có mỏ B và huyền phù thu được được khuấy trong 3 phút. Quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn, và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua bằng axit axetic và axeton, được rửa trong 15 phút trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49%. Sau bước rửa trong 15 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng và ba lần bằng 75 mL axeton. Chất rắn được làm khô trong hơn

30 phút trong chân không và sau đó được ủ ở nhiệt độ 540°C trong 8 giờ trong khí quyển 20% flo:80% nitơ. Bột đã được ủ được rây qua sàng cỡ 280 và sau đó được rửa trong dung dịch K_2SiF_6 gần bão hòa trong HF 49% trong 30 phút. Sau bước rửa trong 30 phút, quá trình khuấy được ngừng lại, dịch nổi được gạn và huyền phù đặc được lọc chân không, được rửa qua một lần bằng 75 mL axit axetic băng, ba lần bằng 75 mL axeton và sau đó được làm khô trong chân không. QE (quantum efficiency - hiệu suất lượng tử) của các chất phát quang được xác định trong băng silicon. Các băng được điều chế bằng cách trộn 500mg vật liệu cần thử nghiệm với 1,50g silicon (Sylgard 184). Hỗn hợp này được loại khí trong buồng chân không trong khoảng 15 phút. Hỗn hợp này (0,70g) được rót vào khuôn hình đĩa (đường kính 28,7mm và độ dày 0,79mm) và nung trong 30 phút ở 90°C. Mẫu được cắt thành các hình vuông có kích thước khoảng 5mm x 5mm để thử nghiệm. QE được đo ở bước sóng kích thích là 450nm và được báo cáo so với mẫu tham chiếu là K_2SiF_6 pha tạp Mn^{4+} với 0,68% Mn và kích thước hạt là 28 micron từ nguồn thương mại. Tuổi thọ được xác định bằng cách sử dụng phổ kế Edinburgh FS900 khớp biểu đồ phân rã dạng hàm mũ đơn với số liệu đo được giữa 1,4ms và 67ms sau khi kích thích. Lượng mangan được kết hợp vào chất phát quang được xác định bằng phương pháp phổ khối lượng plasma kết hợp cảm ứng (inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS), và được báo cáo theo % trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của chất phát quang. Đối với các ví dụ 1-8, và 10-13, kích thước hạt dựa trên sự phân bố thể tích được đo bằng cách sử dụng máy phân tích sự phân bố kích thước hạt tán xạ laze Horiba LA-960. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1							
Ví dụ số	Mã mẫu	%Mn	QE	D10/50/90, μm	TEM p.s.	Thời gian sống (ms)	R631
1	C070616ATGAT(205)	2,26	102,4%	12/08/2018		8,341	
2	C070616BTGAT(205)	2,27	102,6%	07/04/2014		8,358	
3	C070616CTGAT(205)	2,46	102,3%	19/25/33		8,355	
4	C070616DTGAT(205)	1,88	89,2%	20/12/1931		8,064	
5	C070616ETGAT(205)	2,09	101,2%	14/10/2021		8,312	
6	C081016ATGAT(215)	1,86	99,6%	08/06/2015		8,395	36,2%

Bảng 1							
Ví dụ số	Mã mẫu	%Mn	QE	D10/50/90, μm	TEM p.s.	Thời gian sống (ms)	R631
7	C081016BTGAT(215)	1,89	94,6%	09/05/2016		8,363	35,7%
8	C091316ATGAT(219)	1,94	104,0%	09/06/2016		8,402	34,0%
9	C091316CTGAT(219)	1,88	104,3%			8,427	36,2%
10	C092716ATGAT(222)	1,84	100,0%	2/5/8		8,454	37,5%
11	C092716BTGAT(222)	1,78	102,0%	3/5/9		8,465	37,4%
12	C092716CTGAT(222)	1,82	102,7%	08/05/2014		8,449	35,2%
13	C093016TGAT(223)	1,86	101%	09/05/2016		8,434	34,2%
14	C051716DTGAT(222)	2,71	94			7,984	25,3%
15	C101416ATGAT	2,6	na				
16	C101416BTGAT	2,58	na				
17	C062916TGAT(203)	3,31	99	11/06/2018		8,3	26,4
18	GRC090817T				<50 nm		
20	S082517				<200 nm		

Các ví dụ 9 và 14-16, kích thước hạt dựa trên sự phân bố số được đo bằng phương pháp soi kính hiển vi quang học. Bột mẫu trong vật chứa được lắc trước khi tiến hành lấy mẫu bột bất kỳ. Dao trộn nhỏ được sử dụng để lấy một lượng rất nhỏ bột từ lọ và đặt lên lam kính. Một giọt nhỏ dầu phân tán được đặt lên lamén và được đặt cẩn thận lên mẫu bột trên lam kính. Dầu phân tán có khẩu độ số là khoảng 1,6 vì vậy các hạt lộ ra với mức độ tương phản tốt trong quá trình tạo ảnh. Lamén được ấn bằng bút chì có tẩy và xoay vài lần để phân tán bột trên lam kính. Ba lam kính riêng được tạo ra với mỗi mẫu bột bằng cách lấy một thể tích bột nhỏ ba lần khác nhau (trái với tạo ra 3 lam kính từ một lần lấy bột). Ba đến năm vùng phân tích ảnh được chọn từ mỗi lam kính để giảm thiểu độ lệch lấy mẫu. Sau đó, lam kính được đặt trên máy ảnh có độ phân giải cao được trang bị kính hiển vi ánh sáng truyền qua. Mẫu này được quét ở độ phóng đại thấp để tìm ra các vùng có sự phân tán tốt nhất (ít kết tụ) và để đảm bảo rằng phạm vi

hạt đầy đủ được chụp. Vật kính thích hợp được chọn mà phân giải sự trôi hơn của các hạt trên lam kính. Giới hạn của độ phân giải quang học là xấp xỉ $0,25\mu\text{m}$. Kính hiển vi này có giao diện với máy trạm được trang bị phần mềm phân tích ảnh Clemex Vision mà cho phép thu nhận ảnh, xử lý, và đo lường các hạt trên lam kính. Sự dự đoán thực tế của các hạt được tạo ảnh bằng cách chiếu sáng truyền qua và vùng của dự đoán đó là vùng được đo với sự giả định tiếp theo được thực hiện về hình dạng này. Thông thường nhất là hình cầu được giả định để tạo ra dữ liệu thể tích. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2				
Ví dụ số	Sự phân bố kích thước hạt, dựa trên số			
	P.s. trung bình, μm	Độ lệch chuẩn	P.s. nhỏ nhất, μm	P.s. lớn nhất, μm
13	6,2	4,2	0,4	20,1
14	3,7	1,3	0,2	8,2
15	3,1	1,2	0,4	8,3
16	3,7	1,9	0,4	12,3

Trị số của hàm độ axit Hammett của các dung dịch

Trị số của hàm độ axit Hammett được tính bằng biểu thức (1):

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (1)$$

trong đó

H_0 là trị số của hàm độ axit Hammett

$[B]$ = nồng độ của bazơ yếu B

$[BH^+]$ = nồng độ của axit liên hợp của bazơ yếu B

pK_{BH^+} = hằng số phân ly của axit liên hợp

Nồng độ của bazơ trung tính $[B]$ và axit liên hợp của bazơ yếu $[BH^+]$ được đo bằng cách sử dụng độ hấp thụ của các loại này trong dung dịch thử nghiệm. Độ hấp thụ của bazơ trung tính tỷ lệ với nồng độ của loại trung tính và độ hấp thụ giảm với mức độ proton hóa bazơ tăng. Độ hấp thụ của bazơ trung tính sẽ giảm đến 0 khi tất cả các loại bazơ được proton hóa. Việc lựa chọn bazơ đối với dung dịch axit đã cho bất kỳ được thực hiện dựa vào khả năng của axit để proton hóa một phần bazơ yếu. Nếu axit mạnh đến mức nó proton hóa hoàn toàn bazơ yếu, thì một bazơ khác có cường độ yếu hơn sẽ được chọn theo thước đo độ axit hammett.

Quy trình thử nghiệm là như sau: Trọng lượng đã biết của bazơ yếu (B) được bổ sung vào hai chai khác nhau (A & B). Thể tích đã biết của dung dịch đối chiếu (Ref1) mà hòa tan bazơ nhưng không proton hóa bazơ được bổ sung vào chai A và để cho chất chỉ thị hòa tan trong dung dịch. Dung dịch đối chiếu này thường là axit yếu hơn so với

dung dịch thử nghiệm. Ngay khi bazơ được hòa tan hoàn toàn, độ hấp thụ của dung dịch ($A_{\text{Đổi chiều}}$) được đo bằng cách sử dụng quang phổ kế UV-Vis. Thể tích đã biết của dung dịch thử nghiệm được bổ sung vào chai B. Ngay khi bazơ được hòa tan hoàn toàn, độ hấp thụ của dung dịch ($A_{\text{thử nghiệm}}$) được đo bằng cách sử dụng quang phổ kế UV-Vis. Do độ hấp thụ tỷ lệ với nồng độ của bazơ trung tính trong dung dịch, tỷ lệ $[BH^+]/[B]$ đối với dung dịch thử nghiệm được tính bằng biểu thức (3):

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{(A_{\text{Đổi chiều}} - A_{\text{thử nghiệm}})}{A_{\text{Đổi chiều}}} \quad (3)$$

trong đó

$A_{\text{Đổi chiều}}$ = Độ hấp thụ của dung dịch đổi chiều ở bước sóng cụ thể

$A_{\text{thử nghiệm}}$ = Độ hấp thụ của dung dịch thử nghiệm ở bước sóng cụ thể

Các trị số $[BH^+]/[B]$ và cường độ bazơ của bazơ yếu được sử dụng để tính độ axit hammett của dung dịch thử nghiệm bằng biểu thức 1.

Kết quả:

FIG. 6 thể hiện sự thay đổi về trị số độ axit Hammett khi nồng độ của các muối kali thay đổi. Có thể thấy rằng độ axit của dung dịch KF hoặc KHF_2 trong HF 48% trọng lượng giảm khi tăng dần nồng độ.

Trị số của hàm độ axit Hammett của các dung dịch chứa các nguồn kali khác nhau trong axit flohydric 48% trọng lượng được thể hiện trong bảng 3. Độ axit của các muối K đẳng mol được hòa tan trong HF 48% giảm theo thứ tự sau:



Bảng 3	
Nguồn kali	Độ axit Hammett
KHSO ₄	-3,11
KHF ₂	-2,05
KF	-0,85
K ₂ CO ₃	-0,11
KOH	1,25

Trị số của hàm độ axit Hammett của hỗn hợp gồm các dung dịch axit flohydric 48% trọng lượng và axit flosilicic 35% trọng lượng được thể hiện trong bảng 4. Do lượng HF được bổ sung vào H_2SiF_6 tăng, độ axit tăng và việc bổ sung nước vào dung dịch H_2SiF_6 dẫn đến sự giảm độ axit.

Bảng 4			
Tỷ lệ thể tích của H_2SiF_6 & HF	Độ mol của $[\text{SiF}_6]^{2-}$	Độ mol của HF	Độ axit Hammett
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} = 1:0$	3,18	0,00	-2,48
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} = 1:1$	1,59	13,73	-2,80
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} = 1:2$	1,06	18,31	-2,88
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} = 1:3$	0,80	20,60	-2,95
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} = 1:4$	0,64	21,97	-2,99
$\text{H}_2\text{SiF}_6 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1:2:1$	0,80	13,73	-1,93

Ví dụ 18: Điều chế bằng cách sử dụng kali xitrat

Dung dịch A được điều chế bằng cách trộn 100 mL H_2O và 15g kali xitrat trong cốc có mỏ bằng polypropylen dung tích 250 mL. Dung dịch B được điều chế bằng cách trộn 6 mL H_2SiF_6 35% (nước), 12 ml HF 49%, và 0,8g K_2MnF_6 . Các chất của dung dịch B được rót vào dung dịch A. Huyền phù thu được được ly tâm, dịch nổi được gạn, tạo huyền phù lại trong axit axetic, và ly tâm. Dịch nổi được gạn, tạo huyền phù lại trong axeton, và ly tâm, và các bước gạn/tạo huyền phù lại trong axeton/ly tâm được lặp lại. Sản phẩm từ mỗi lần trong số bốn lần ly tâm được gom lại và làm khô trong chân không. Phổ phát xạ của bột được đo và được phát hiện là giống với phổ phát xạ của PFS có kích thước chuẩn. Phân tích TEM cho thấy rằng các hạt là đồng đều, với kích thước hạt nhỏ hơn 50 nm.

Ví dụ 19: Phương pháp vi nhũ tương để điều chế chất phát quang $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ được phủ KMgF_3

Hai vi nhũ tương đảo, được ký hiệu là vi nhũ tương I và II, được điều chế một cách riêng rẽ. Các vi nhũ tương I và II chứa 10 g xetyltrimetylamonium bromua được hòa tan trong 40 g 2octanol (tỷ lệ trọng lượng là 1:4). Hỗn hợp này được khuấy từ trong 1 giờ, và sau đó, dung dịch nước muối I [0,0025 mol (0,641 g) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,003 mol (0,3033 g) KNO_3 được hòa tan trong 4,6 mL H_2O] và dung dịch nước muối II [0,01 mol (0,3704 g) NH_4F được hòa tan trong 4,6 mL H_2O] lần lượt được rót từ từ vào vi nhũ tương I và II. Hàm lượng nước trong các vi nhũ tương là 8,6% (trọng lượng/trọng lượng). Hai vi nhũ tương này được khuấy riêng rẽ trong hai giờ, và sau đó, 3,6g chất phát quang $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ được bổ sung vào vi nhũ tương I. Vi nhũ tương I và II được kết hợp ở nhiệt độ trong phòng và được khuấy trong 5–15 phút, và sản phẩm sau đó được lọc chân không và được rửa qua ba lần bằng ethanol. Sau đó, chất phát quang đã được phủ được làm khô trong chân không.

Các ví dụ 20-23: Điều chế vi nhũ tương K_2SiF_6 và $K_2SiF_6:Mn$

Quy trình

Hai cốc có mỏ riêng được sử dụng trong việc tổng hợp các hạt nano. Trong cả hai cốc có mỏ, A và B, CTAB được hòa tan trong 2-octanol và khuấy trong 1 giờ. Sau đó, các thành phần khác của các cốc có mỏ A và B được nêu trong bảng 5 được kết hợp và được bổ sung vào CTAB/octanol. Các chất trong cốc có mỏ A được bổ sung vào cốc có mỏ B và hỗn hợp này được khuấy cho đến khi phản ứng hoàn thành. Sau đó, quá trình khuấy được ngừng lại và các chất được để lắng xuống. Dịch nổi được gạn và sản phẩm được rửa bằng etanol. K_2SiF_6 như được tạo ra được rửa và gạn trong etanol (5X) cho đến khi tất cả CTAB và 2octanol dư được rửa đi hết, chỉ còn các hạt nano và etanol.

TEM cho thấy các hạt được tạo ra tốt có kích thước hạt trong khoảng 200-500 nm với một số hạt có kích thước dưới micro, với kích thước hạt nhỏ hơn khoảng 200 nm.

Bảng 5	
Ví dụ 20: Hạt nano K_2SiF_6	
Cốc A	Cốc B
40g 2-Octanol	40g 2-Octanol
10g CTAB	10g CTAB
0,5055g KNO_3	0,4454 NH_4SiF_6
4,6ml H_2O	4,6ml H_2O
Ví dụ 21: Hạt nano $K_2SiF_6:Mn$	
Cốc A	Cốc B
40g 2-Octanol	40g 2-Octanol
10g CTAB	10g CTAB
0,5055g KNO_3	0,4454 NH_4SiF_6
4,6ml H_2O	4,6ml H_2O
0,006g K_2MnF_6	
Ví dụ 22: Hạt nano $K_2SiF_6:Mn$	
Cốc A	Cốc B
40g 2-Octanol	40g 2-Octanol
10g CTAB	10g CTAB
0,3905g KHF_2	0,3602 H_2SiF_6

Bảng 5	
0,006g K_2MnF_6	4,6ml HF 49%
4,6ml HF 49%	
Ví dụ 23: Hạt nano $K_2SiF_6:Mn$	
Cốc A	Cốc B
40g 2-Octanol	40g 2-Octanol
10g CTAB	10g CTAB
0,3905g KHF_2	0,3602 H_2SiF_6
0,006g K_2MnF_6	2,3ml HF 49%
2,3ml HF 49%	2,3ml Axit axetic
2,3ml Axit axetic	

Các trị số số học bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn theo số gia là một đơn vị với điều kiện là có khoảng cách ít nhất là 2 đơn vị giữa trị số nhỏ hơn bất kỳ đến trị số cao hơn bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu chỉ ra là lượng của một thành phần hoặc trị số của một biến quy trình, ví dụ, như nhiệt độ, áp suất, thời gian và các biến tương tự nằm trong khoảng, ví dụ, từ 1 đến 90, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 80, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 70, thì dự định rằng các trị số như nằm trong khoảng từ 15 đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32 v.v. là được liệt kê một cách rõ ràng trong bản mô tả này. Đối với các trị số nhỏ hơn một, một đơn vị được coi là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, nếu phù hợp. Đây chỉ là các ví dụ mà bản mô tả này dự định và tất cả các tổ hợp trị số bằng số có thể có giữa trị số nhỏ nhất và trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả này theo cách tương tự.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế chất phát quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I



I

quy trình này bao gồm việc kết hợp dung dịch thứ nhất chứa nguồn A và dung dịch thứ hai chứa H_2MF_6 với sự có mặt của nguồn Mn, để tạo ra chất phát quang pha tạp Mn^{+4} ;

trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

trong đó trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,9; và trong đó ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai còn chứa chất hoạt động bề mặt.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,5.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó nồng độ của nguồn A trong dung dịch thứ nhất là ít nhất 6M.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó nồng độ của nguồn A trong dung dịch thứ nhất là ít nhất 7,8M.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của A và M là ít nhất 7/1.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của A và M là ít nhất 9/1.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch thứ nhất và thứ hai được kết hợp trong một khoảng thời gian là 10 giây hoặc ít hơn.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn A là KF.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch thứ nhất không chứa HF.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất phát quang có công thức I là $K_2SiF_6:Mn$.

11. Quy trình điều chế chất phát quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I,



I

quy trình này bao gồm các bước:

bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn A và dung dịch thứ hai chứa nguồn M vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn Mn, để tạo ra dung dịch sản phẩm chứa chất phát quang pha tạp Mn^{+4} ; và

xả từ từ dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng;

trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$;

y bằng 5, 6 hoặc 7; và

trong đó

trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -1,3;

trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ hai là ít nhất -3;

tỷ lệ thể tích của dung dịch H_2SiF_6 35% và thể tích của dung dịch HF 48% trong dung dịch thứ hai là ít nhất 1:2,5; và

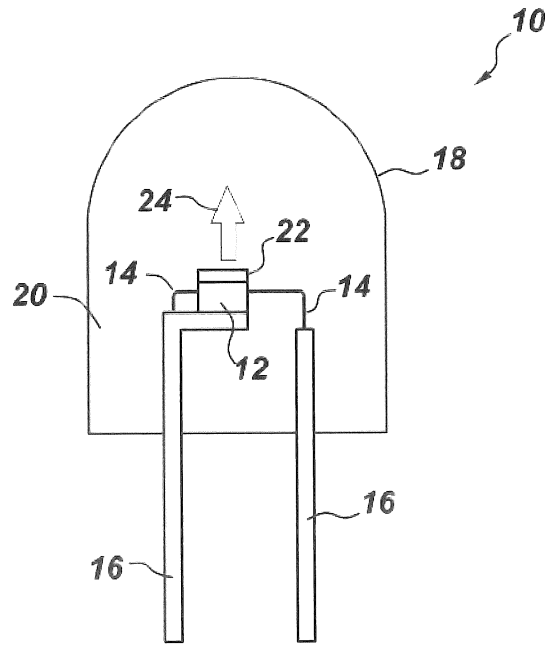
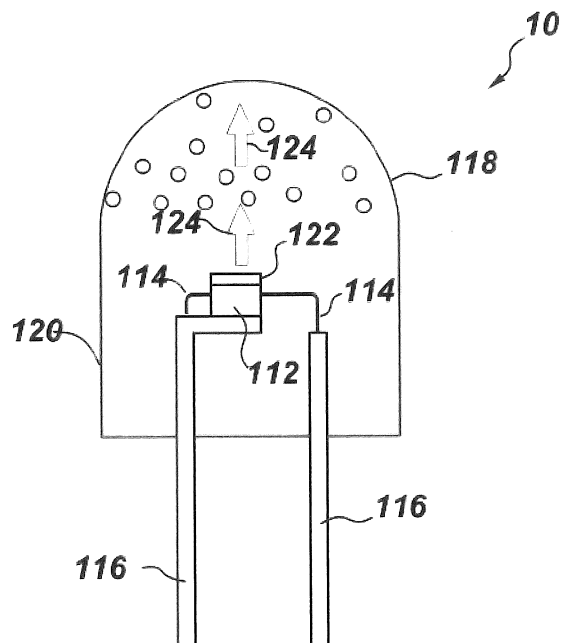
trong đó ít nhất một trong số dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai còn chứa chất hoạt động bề mặt.

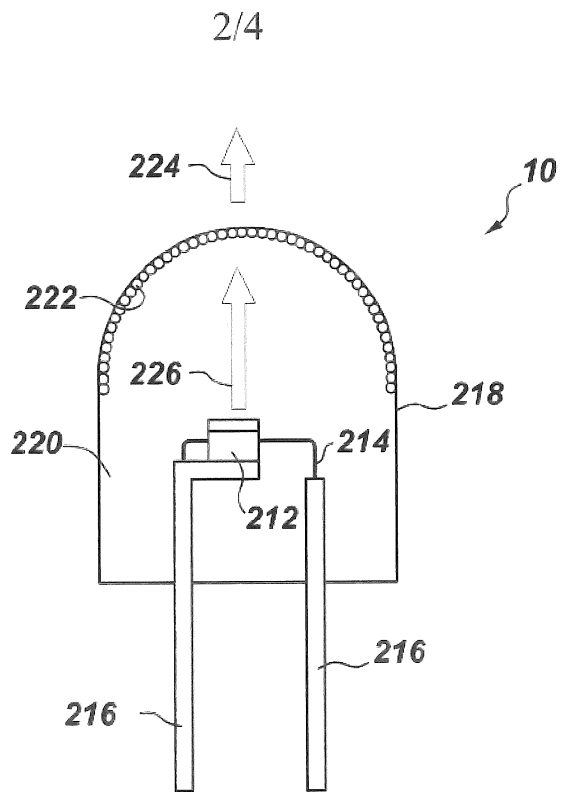
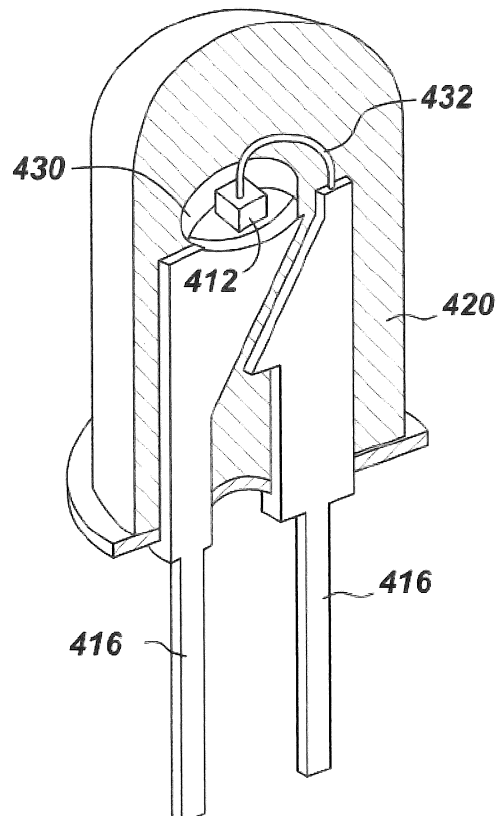
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó dung dịch sản phẩm được xả từ từ ra khỏi thiết bị phản ứng đồng thời duy trì thể tích của nó ở mức nhỏ hơn 100 ml.

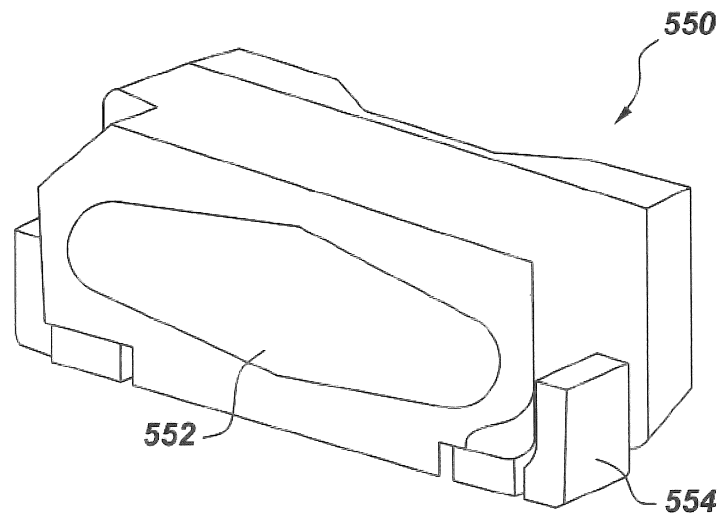
13. Quy trình theo điểm 11, trong đó trị số của hàm độ axit Hammett của dung dịch thứ nhất là ít nhất -0,9.

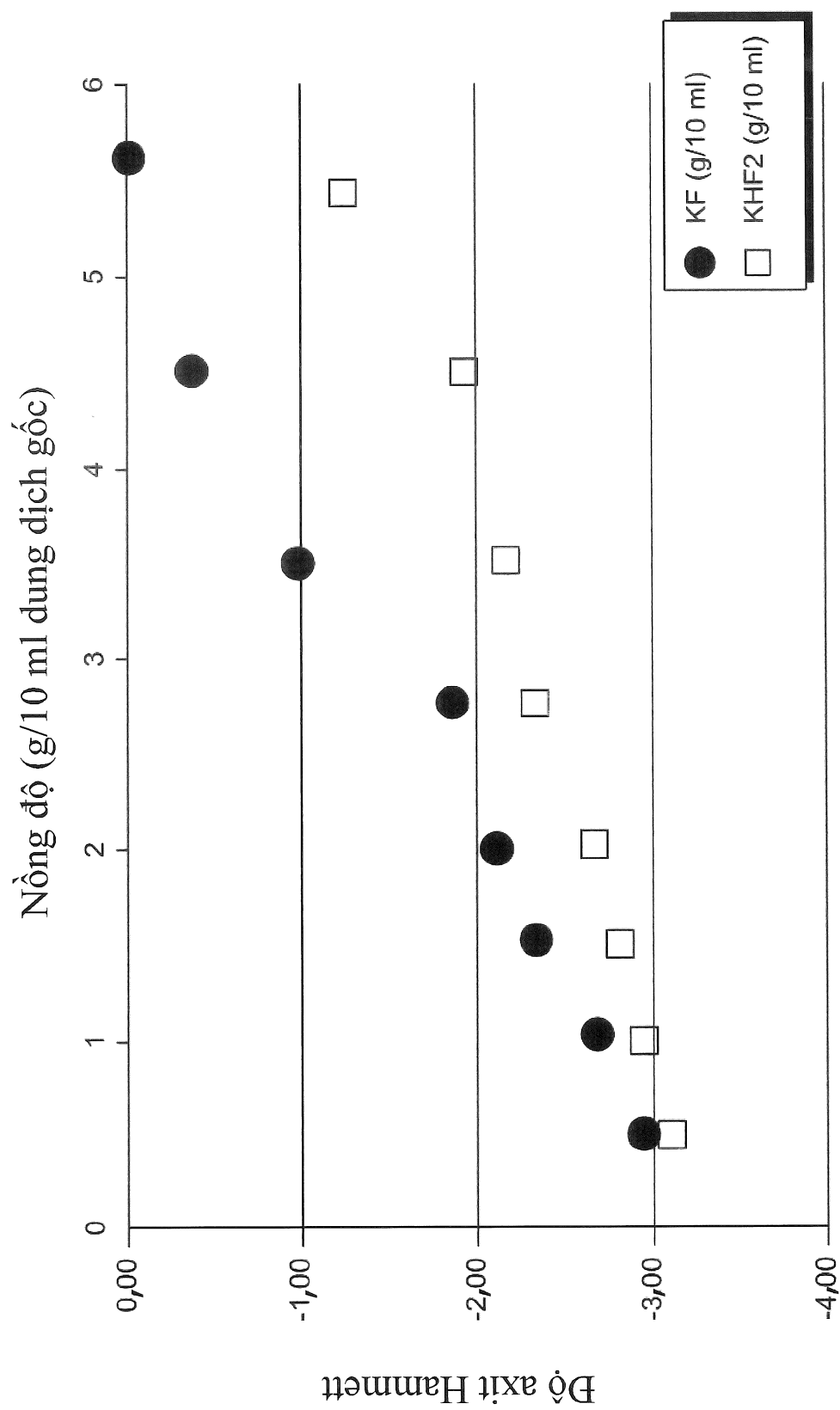
14. Quy trình theo điểm 11, trong đó nguồn A là KF.

1/4

*Fig. 1**Fig. 2*

*Fig. 3**Fig. 4*

*Fig. 5*

*Fig. 6*