



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0002330

(51) **C09K 11/77**
2019.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00058

(22) 25/07/2016

(67) 1-2016-02749

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/01/2018 358A

(73) Công ty Cổ phần Bóng đèn Phích nước Rạng Đông (VN)

87-89 Hạ Đình, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Thành Huy (VN); Lê Tiến Hà (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BỘT HUỖNH QUANG PHÁT XẠ ĐỎ VÀ XANH LAM
DÙNG TRONG ĐÈN CHIẾU SÁNG CHUYÊN DỤNG CHO THỰC VẬT**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật. Phương pháp theo giải pháp hữu ích dựa trên việc đồng kết tủa từ các tiền chất $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Eu_2O_3 , H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và được nung thiêu kết sản phẩm ở nhiệt độ từ 1000 đến 1100 °C trong môi trường không khí để tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$. Tiếp đó, bột này được nung khử ở nhiệt độ từ 1000 đến 1100 °C trong môi trường khí khử là hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 để tạo khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} trong nền SrBP . Bột huỳnh quang nhận được $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ có tỷ lệ $\geq 48\%$ và các pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 trong pha chính có tỷ lệ $\leq 10\%$ có khả năng phát xạ đồng thời ánh sáng trong vùng xanh lam có bước sóng trong khoảng 400 đến 550 nm và đỏ có bước sóng trong khoảng 565 đến 700 nm thích hợp dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực công nghệ vật liệu mới, cụ thể là đề cập đến phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật. Phương pháp theo giải pháp dựa trên cơ sở mạng nền SrBP với nguyên tố hoạt động quang học pha tạp duy nhất là Europium (Eu) để tạo ra loại bột huỳnh quang có khả năng phát xạ đồng thời ánh sáng trong vùng xanh lam (400-550 nm) và đỏ (565-700 nm), là hai vùng hấp thụ mạnh của diệp lục của thực vật.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Trong kỹ thuật huỳnh quang, chất phát quang là thành phần chính quyết định màu sắc ánh sáng của đèn huỳnh quang. Theo đó, bên trong thành ống đèn huỳnh quang sẽ được phủ một lớp bột chất phát quang đồng đều, lớp bột này có tác dụng hấp thụ phát xạ tử ngoại của thủy ngân và phát xạ ra ánh sáng khả kiến. Tùy vào loại chất phát quang được sử dụng mà đèn thu được có nhiệt độ màu, chỉ số hiển thị màu (hệ số trả màu) và hiệu suất phát quang của đèn khác nhau. Cho đến nay, có hai dạng chất phát quang chính được sử dụng là halophosphat và bột huỳnh quang ba phổ (tricolorphosphor) trên cơ sở các mạng nền ôxit pha tạp đất hiếm.

Đã có nhiều công bố liên quan đến bột huỳnh quang halophosphat, ví dụ US 578 272; US 578 192 và US 2448733 đã công bố phương pháp sản xuất halophosphat và bột huỳnh quang trên cơ sở hoạt hóa với các ion Sb^{3+} và Mn^{2+} . Bột huỳnh quang này có công thức hóa học đầy đủ là $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, có giá thành rẻ, tuy nhiên ánh sáng thu được là ánh sáng trắng với chất lượng và hiệu suất thấp ($\text{CRI} \div 60-70$; hiệu suất 55-70 lm/W khi sử dụng trong đèn huỳnh quang). Do giá thành rẻ nên bột huỳnh quang halophosphat đã được sử dụng phổ biến trong các loại đèn hơi thủy ngân áp suất thấp cho đến đầu những năm 1990. Dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại của hơi thủy ngân, các ion Sb^{3+} bị kích thích và trong quá trình trở về trạng thái cơ bản chúng sẽ phát ra ánh sáng xanh lam, một phần năng lượng hấp thụ bởi Sb^{3+} được truyền cho các ion Mn^{2+} và kích thích những ion này phát ra ánh sáng màu cam. Trong mạng nền $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$, các ion Mn^{2+} hầu như không hấp thụ bức xạ của hơi thủy ngân, Sb^{3+} có dải phát xạ trong vùng xanh lam có cực đại tại bước sóng khoảng 480 nm và Mn^{2+}

dải phát xạ trong vùng cam-đỏ cực đại tại bước sóng khoảng 580 nm. Sự kết hợp của ánh sáng màu xanh lam và màu cam-đỏ cho phổ ánh sáng trắng với màu sắc lạnh. Để khắc phục, các nghiên cứu đã cho thấy tùy theo tỷ lệ lượng bột halophosphat $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})\text{:Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ mà có thể thu được cường độ phát xạ của hai đỉnh 480 và 580 nm khác nhau, từ đó có thể chủ động điều chỉnh hệ số trả màu (CRI) của phổ phát xạ nhận được.

Tuy nhiên, một hạn chế lớn của bột huỳnh quang halophosphat là không thể đạt được đồng thời cả về hiệu suất và hệ số trả màu cao. Cụ thể, nếu tăng hiệu suất lên đến khoảng 80 lm/W, thì hệ số trả màu nhận được chỉ còn khoảng 60. Ngược lại, giá trị hệ số trả màu có thể được tăng đến 90, nhưng hiệu suất lại giảm chỉ còn khoảng 50 lm/W. Chính vì vậy, các loại bột halophosphat được sử dụng phổ biến thường có hiệu suất trong khoảng 55-70 lm/W và CRI trong khoảng 60-70. Một nhược điểm khác của bột halophosphat là khả năng duy trì quang thấp. Điều này có nghĩa, cường độ phát xạ của bột (hay quang thông của đèn sử dụng bột halophosphat) bị giảm nhanh theo thời gian hoạt động của đèn. Nguyên nhân của sự suy giảm này được xác định là do lớp mạng nền $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ có độ bền kém. Dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại năng lượng cao của hơi thủy ngân, trong mạng nền hình thành nên các sai hỏng, khuyết tật mạng, các tâm hấp thụ hoặc phát xạ (còn được gọi là “tâm màu”). Các sai hỏng, khuyết tật hoặc tâm màu này có thể hoạt động như các bẫy điện tử, hoặc lỗ trống, hoặc hấp thụ một phần bức xạ kích thích, dẫn tới làm giảm hiệu suất phát quang của bột, đồng thời có thể làm thay đổi tỷ lệ cường độ phát xạ trong các vùng bước sóng khác nhau (thay đổi CRI), hay làm giảm chất lượng ánh sáng phát ra của đèn.

Từ những năm 1990, để thay thế bột huỳnh quang halophosphat truyền thống, các loại bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm đã được phát triển do có nhiều ưu điểm như có hiệu suất phát quang cao hơn, bền hơn và cho chất lượng ánh sáng tốt hơn. Khác với bột halophosphat, bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm được sản xuất nhằm khai thác tính chất phát quang ổn định, ít phụ thuộc vào môi trường mạng nền của các ion đất hiếm, cũng như khả năng phát xạ ở các dải bước sóng khác nhau trong vùng nhìn thấy của chúng. Hơn nữa, vật liệu được lựa chọn làm mạng nền cho bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm cũng là các mạng nền có độ bền bức xạ tử ngoại và bền nhiệt cao. Ưu điểm của các bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm là bằng cách kết hợp các loại bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm phát xạ ở các bước sóng khác nhau có khả năng

tạo ra các loại bột huỳnh quang mới có phổ phát xạ phân bố đều hơn trong toàn bộ vùng nhìn thấy, đưa phổ phát xạ của đèn đến gần hơn phổ phát xạ của mặt trời. Kết quả của việc nghiên cứu và ứng dụng các bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm đã tạo ra “bột huỳnh quang ba phổ” hay “bột huỳnh quang ba màu – tricolorphosphor”. Bột huỳnh quang ba phổ này được tạo ra trên cơ sở kết hợp ba loại bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm, phát xạ tương ứng ba màu cơ bản là xanh lam, xanh lá cây và đỏ, để tạo ra ánh sáng trắng. Ánh sáng trắng tạo ra bởi bột huỳnh quang ba phổ này có chất lượng tốt hơn đáng kể so với bột halophosphat. Hiệu suất của các đèn huỳnh quang sử dụng bột huỳnh quang ba phổ có thể đạt 80-100 lm/W, hệ số trả màu CRI 80-100, và tuổi thọ cao nhất đạt 25000 giờ.

Đối với đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật có một sự khác biệt là diệp lục của thực vật chỉ hấp thụ hai vùng bước sóng là vùng xanh lam (400-500 nm) và vùng đỏ (600-700 nm), và phản xạ gần như hoàn toàn ánh sáng trong vùng xanh lá cây (500-600 nm) nên về lý thuyết chỉ cần các loại bột huỳnh quang có phổ phát xạ phù hợp với hai dải hấp thụ của diệp lục. Đã có nhiều loại bột huỳnh quang chuyên dụng cho đèn chiếu sáng cho thực vật, ví dụ US 3.992.646, US 4.371.810, US 3.931.695 đã mô tả loại bột huỳnh quang cho phép phân bố năng lượng của phổ phát xạ của đèn trong vùng bước sóng từ 400 đến 800 nm. Ví dụ, US 3.992.646 đã mô tả đèn sử dụng bột huỳnh quang có năng lượng phát xạ tương ứng trong các dải bước sóng 400-500 nm, 590-640 nm, 640-690 nm, 690-800 nm là khoảng 0,8:1:1:1; trong khi US 4.371.810 mô tả đèn sử dụng bột huỳnh quang có phân bố năng lượng phát xạ tương ứng trong các dải bước sóng 400-500 nm, 590-640 nm, 640-690 nm và 690-800 nm là khoảng 1:2,6:1,3:1,2. Gần đây, US 5.525.860 đã đưa ra giải pháp sử dụng 4 loại bột huỳnh quang khác nhau để tạo ra một loại đèn huỳnh quang chuyên dụng có tỷ lệ thông lượng photon giữa hai vùng bước sóng từ 600-700 nm và 700-800 nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2.

Tuy nhiên, một đặc điểm chung của các loại đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật hiện sử dụng là phối kết hợp các loại bột huỳnh quang có nhiều thành phần khác nhau, mỗi thành phần cho phát xạ trong một vùng bước sóng nhất định trong vùng từ 400-800 nm. Do đó, vẫn cần có nhu cầu phát triển một loại bột huỳnh quang có khả năng phát xạ đồng thời vùng ánh sáng xanh lam và đỏ để ứng dụng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, trên cơ sở đồng kết tủa để thu vật liệu oxit phức hợp mạng nền SrBP:Eu³⁺ phát xạ đỏ, sau khi xử lý nhiệt để điều chỉnh tỷ lệ Eu³⁺/Eu²⁺ trong phức hợp mạng nền, các tác giả đã thu được bột huỳnh quang có khả năng phát xạ đồng thời bước sóng đỏ (565-700 nm) và xanh lam (400-550 nm) trên cơ sở mạng nền SrBP: Eu²⁺,Eu³⁺. Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật và bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam thu được bằng phương pháp này.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) Tạo ra bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺:

- tạo ra dung dịch cation bằng cách hòa tan muối Sr(NO₃)₂ với nước và phối trộn với dung dịch Eu₂O₃ nồng độ 2M trong HNO₃ trong điều kiện khuấy thu được dung dịch cation;

- tạo ra dung dịch anion bằng cách hòa tan H₃BO₃ và (NH₄)₂HPO₄ với nước và khuấy đều trong 30 phút thu được dung dịch anion;

- đồng kết tủa dung dịch cation và anion bằng cách nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy, sau đó điều chỉnh pH đến 9 bằng dung dịch (NH₄)OH để thu kết tủa màu trắng đục, phần kết tủa này được lọc và rửa sạch bằng nước tách ion đến trung tính, sấy khô ở 80°C trong khoảng 24 giờ thu được bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ kết tủa màu trắng; và

b) Tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam SrBP:Eu²⁺,Eu³⁺:

- tạo ra bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu³⁺ ổn định bằng cách đưa phần bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ kết tủa màu trắng vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút tới 200°C và giữ trong 20 phút để loại oxy và hơi nước trong mẫu và buồng thiêu kết, tiếp đó nâng nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút tới khoảng nhiệt độ từ 1000 đến 1100°C và nung trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu³⁺ ổn định; và

- tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ bằng cách đưa bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu^{3+} ổn định vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút tới 200°C đồng thời cấp hỗn hợp khí H_2/Ar tỷ lệ 1/9 để loại oxy và hơi nước trong buồng thiêu kết, tiếp đó gia nhiệt lò nung đến khoảng từ 1000 đến 1100°C kết hợp với cấp hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 liên tục trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 2 giờ để khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} , sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ và các pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 trong pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ có tỷ lệ $\geq 48\%$, và hai pha thứ cấp có tỷ lệ $\leq 10\%$.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích, trong đó bột huỳnh quang này có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ có tỷ lệ $\geq 48\%$ và hai pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 có tỷ lệ $\leq 10\%$.

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích có khả năng phát xạ đồng thời trong hai vùng xanh lam có bước sóng từ 400 đến 550 nm và đỏ có bước sóng từ 565 đến 700 nm tương ứng với các chuyển dịch quang học của các ion Eu^{2+} và Eu^{3+} trong cùng mạng nền SrBP.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu^{3+} nhận được sau khi nung thiêu kết sản phẩm của phản ứng đồng kết tủa ở nhiệt độ 1100°C trong môi trường không khí. Bột phát xạ trong vùng đỏ từ 565 - 700 nm với hai đỉnh phát xạ có cường độ lớn nhất tại các bước sóng 605 và 585 nm tương ứng với chuyển mức $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ và $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$ của ion Eu^{3+} trong mạng nền SrBP.

Hình 2: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ nhận được sau khi nung khử bột huỳnh quang SrBP:Eu^{3+} trong môi trường khí khử H_2/Ar tỷ lệ 1/9 ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 1 giờ. Bột phát xạ đồng thời trong hai vùng xanh lam (400 - 500 nm) với cực trị tại 470 nm và 565 - 710 nm với cực trị tại 610 nm. Phát xạ trong vùng xanh lam là do các chuyển mức $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ của ion Eu^{2+} trong mạng nền SrPB.

Hình 3: Biểu đồ phổ của bột huỳnh quang SrBP:Eu^{2+} phát xạ thuần xanh lam khi các ion Eu^{3+} được khử hoàn toàn thành các ion Eu^{2+} .

Hình 4: Biểu đồ phổ phát của bột huỳnh quang SrBP:Eu²⁺,Eu³⁺ được sản xuất và điều khiển quá trình khử để nhận được hai vùng phát xạ xanh lam và đỏ có cường độ tương đối tương đương.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm làm rõ bản chất của giải pháp chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp.

Giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật. Bột huỳnh quang trên cơ sở nền SrBP pha tạp đồng thời các ion Eu²⁺ và Eu³⁺ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng các tiền chất: Sr(NO₃)₂, (NH₄)₂HPO₄, H₃BO₃, Eu₂O₃ và các dung môi hòa tan cũng như tạo kết tủa NH₄OH, HNO₃, H₂O.

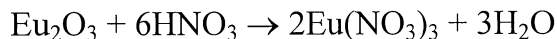
Phương pháp đồng kết tủa là phương pháp sản xuất vật liệu dạng oxit phức hợp bằng cách cho kết tủa từ dung dịch muối chứa các cation kim loại dưới dạng hydroxit, cacbonat, oxalat, xitrat. Tùy vào tính đồng nhất, tích số tan, khả năng tạo phức giữa ion kim loại và ion tạo kết tủa, lực ion, độ pH của dung dịch mà thu được oxit phức hợp có tính đồng nhất khác nhau nên cần có những điều kiện tối ưu để thu được oxit phức hợp chọn lọc. Thường sản phẩm thu được trong phương pháp đồng kết tủa tối ưu có tính đồng nhất cao, độ tinh khiết hóa học cao và tiết kiệm năng lượng.

Việc nung thiêu kết các oxit cho phép tạo ra được mạng nền bền vững, theo giải pháp, việc nung thiêu kết còn cho phép điều khiển quá trình khử Eu³⁺ thành Eu²⁺ sao cho chỉ một phần ion Eu³⁺ được khử thành ion Eu²⁺ để tạo ra mạng nền SrBP chứa đồng thời các ion Eu ở trạng thái hóa trị 2+ (Eu²⁺) và 3+ (Eu³⁺) theo tỷ lệ mong muốn.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) tạo bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ và b) thu sản phẩm bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam SrBP:Eu²⁺,Eu³⁺.

Trong bước tạo bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ bao gồm các công đoạn tạo dung dịch cation và dung dịch anion và đồng kết tủa dung dịch cation và dung dịch anion để thu bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ kết tủa.

Trong công đoạn tạo dung dịch cation và dung dịch anion. Để đạt được điều này, tiến hành hòa tan muối $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ với nước cất với lượng vừa đủ bằng máy khuấy từ trong khoảng thời gian khoảng 30 phút. Tiếp đó, hòa tan Eu_2O_3 với HNO_3 đạt nồng độ 2M,. Quá trình hòa tan Eu_2O_3 có thể được giải thích bởi phản ứng sau:



Tiếp đó phối trộn dung dịch muối $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ và dung dịch Eu_2O_3 HNO_3 trong điều kiện khuấy để thu dung dịch cation đồng nhất.

Hòa tan H_3BO_3 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ với nước và khuấy đều trong 30 phút thu dung dịch anion đồng nhất.

Trong công đoạn đồng kết tủa dung dịch cation và dung dịch anion, tiến hành nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy. Tiếp đó, để phản ứng xảy ra, điều chỉnh pH đến 9 bằng dung dịch $(\text{NH}_4)\text{OH}$. Quá trình này được thực hiện trong điều kiện khuấy để phản ứng xảy ra nhanh chóng. Sau khi phản ứng tạo kết tủa màu trắng đục, phần kết tủa này được lọc. Tiếp đó rửa sạch bằng nước tách ion đến trung tính. Sau khi sấy khô ở 80°C trong khoảng 24 giờ thu được bột huỳnh quang $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ kết tủa màu trắng.

Trong bước thu sản phẩm bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, bước này bao gồm hai công đoạn là thu bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ ổn định và này thu sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$.

Trong công đoạn thu bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ ổn định, tiến hành đưa phần bột huỳnh quang $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ kết tủa màu trắng vào lò nung thiêu kết. Quá trình này nhằm tạo cấu trúc bền vững cho sản phẩm. Tiến hành gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ tới 200°C . Việc nâng nhiệt này cho phép loại oxy và hơi nước trong mẫu và buồng thiêu kết tránh hiện tượng oxy hóa mẫu. Nhiệt được giữ trong 20 phút, tiếp đó nâng nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ tới khoảng nhiệt độ từ 1000 đến 1100°C và nung trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ. Quá trình thiêu kết này cho phép thu được bột huỳnh quang có cấu trúc bền vững. Sau khi làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ ổn định.

Trong công đoạn thu sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, tiến hành đưa bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ ổn định vào lò nung thiêu kết. Tiến hành gia

nhiệt với tốc độ nâng nhiệt $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ tới 200°C đồng thời cấp hỗn hợp khí H_2/Ar tỷ lệ 1/9 để loại oxy và hơi nước tránh hiện tượng phản ứng giữa oxy và hydro trong điều kiện nhiệt độ cao. Khí Argon được sử dụng nhằm tạo môi trường khí trơ giúp quá trình khử được xảy ra hiệu quả hơn. Tiếp đó, gia nhiệt lò nung đến khoảng từ 1000 đến 1100°C kết hợp với cấp hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 liên tục trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 2 giờ. Quá trình này nhằm khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} . Tỷ lệ Eu^{3+} và Eu^{2+} cho tương ứng với tỷ lệ ánh sáng xanh/đỏ trong phức hợp. Sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$. Thành phần của bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ này bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ có tỷ lệ $\geq 48\%$ và các pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 trong pha chính có tỷ lệ $\leq 10\%$.

Cần lưu ý rằng, để tạo ra ánh sáng đỏ, hoàn toàn có thể sử dụng $\text{SrBP}:\text{Eu}^{3+}$ sau khi thiêu kết ổn định, ngược lại, nếu để tạo ra ánh sáng xanh lam, khi đó có thể khử hoàn toàn Eu^{3+} thành Eu^{2+} . Tùy theo tỷ lệ của Eu^{2+} và Eu^{3+} có thu được sản phẩm bột huỳnh quang có khả năng phát xạ đỏ và xanh lam đồng thời.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích, trong đó bột huỳnh quang này có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ có tỷ lệ $\geq 48\%$ và các pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 trong pha chính có tỷ lệ $\leq 10\%$.

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP}:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích có khả năng phát xạ đồng thời trong hai vùng xanh lam có bước sóng từ 400 đến 550 nm và đỏ có bước sóng từ 565 đến 700 nm tương ứng với các chuyển dịch quang học của các ion Eu^{2+} và Eu^{3+} trong cùng mạng nền SrBP.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Để thử nghiệm, tiến hành thực hiện tạo ra các bột huỳnh quang với tỷ lệ pha tạp khác nhau, các nồng độ pha tạp được tính theo lượng tỷ lệ như trong bảng. Cụ thể, để tổng hợp 0,01 mol bột huỳnh quang $\text{Sr}_{6-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{BO}_{20}$ với nồng độ Eu pha tạp $x = 0\div 15\%$ như trong bảng bên dưới:

TT	Tỷ lệ pha tạp (% at)	Sr(NO ₃) ₂ (g)	Eu ₂ O ₃ (g)	H ₃ BO ₃ (g)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)
1	0	12,720	0	0,62	6,6
2	1	12,593	0,1056	0,62	6,6
3	2	12,466	0,2112	0,62	6,6
4	3	12,340	0,3168	0,62	6,6
5	4	12,210	0,4224	0,62	6,6
6	5	12,084	0,5280	0,62	6,6
7	9	11,580	0,9504	0,62	6,6
8	15	10,810	1,5840	0,62	6,6

Muối Sr(NO₃)₂ được hòa tan trong nước với lượng vừa đủ bằng máy khuấy từ trong khoảng thời gian 30 phút. Oxit Eu₂O₃ được hòa tan vào dung dịch HNO₃ có nồng độ 2M bởi máy khuấy từ. Sau khi hai dung dịch chứa các cation đã hòa tan hoàn toàn thì trộn lẫn hai dung dịch này với nhau để thu được dung dịch chứa các cation đồng nhất. Hòa tan H₃BO₃ và (NH₄)₂HPO₄ với một lượng nước vừa đủ bằng máy khuấy từ trong khoảng thời gian 30 phút tạo thành chứa các anion.

Nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy, sau đó điều chỉnh pH đến 9 bằng dung dịch (NH₄)OH để thu kết tủa màu trắng đục. Phần kết tủa này được lọc và rửa sạch bằng nước tách ion đến trung tính, sấy khô ở 80°C trong 24 giờ thu được bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ kết tủa màu trắng mịn.

Bột khô được đưa vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút tới 200°C và giữ trong 20 phút. Tiếp đó nâng nhiệt dần với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút tới khi đạt 1100°C và nung trong 2 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột rắn. Bột huỳnh quang SrBP:Eu³⁺ nhận được phát xạ đỏ dưới kích thích của bức xạ tử ngoại và có phổ phát xạ bao gồm 7 dải phát xạ trong vùng bước sóng từ 565 đến 700 nm tương ứng với các chuyển dời của ion Eu³⁺ từ trạng thái năng lượng kích thích ⁵D₀ về các trạng thái có mức năng lượng thấp hơn ⁷F_j (với j nhận các giá trị 0,1,..., 6), như được trình bày trên hình 1. Đỉnh phát xạ có cường độ lớn nhất tương ứng với chuyển mức ⁵D₀-⁷F₂ có cực trị tại bước sóng 605 nm.

Đưa bột rắn thu được vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt 5°C/phút tới 200°C đồng thời cấp hỗn hợp khí H₂/Ar tỷ lệ 1/9 để loại oxy và hơi nước.

Tiếp đó, gia nhiệt lò nung đến khoảng từ 1000 đến 1100°C kết hợp với cấp hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 liên tục trong 1 giờ. Sau khi để nguội, thu được bột mịn. Bột huỳnh quang $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ nhận được có phổ phát xạ đặc trưng được trình bày trên hình 2, bao gồm hai vùng phát xạ: vùng phát dải rộng màu xanh lam 400-550 nm có cực đại đỉnh tại bước sóng 470 nm tương ứng với các chuyển mức $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ của ion Eu^{2+} trong mạng nền SrPB; và vùng phát xạ vạch (có độ rộng các đỉnh phát xạ hẹp) trong vùng ánh sáng đỏ 565-700 nm tương ứng với các chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ của ion Eu^{3+} trong cùng mạng nền. Do sự thay đổi của cấu trúc mạng nền, độ rộng các vạch phát xạ trong vùng đỏ trở nên hẹp hơn và cực đại đỉnh phát xạ có cường độ lớn nhất dịch về bước sóng 610 nm.

Để thử nghiệm, bột mịn tiếp tục được nung khử khảo sát. Nếu quá trình khử được điều khiển để xảy ra hoàn toàn, sản phẩm nhận được sẽ là bột huỳnh quang SrBP:Eu^{2+} phát xạ thuần trong vùng xanh lam như mô tả trên Hình 3 hoặc có thể điều chỉnh để tạo ra bột huỳnh quang có cường độ phát xạ trong hai vùng tương đương (cường độ tương đối) như minh họa trên Hình 4.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam theo giải pháp hữu ích đơn giản, dễ thực hiện, cho phép sản xuất được bột huỳnh quang phát xạ đồng thời ánh sáng vùng xanh lam và đỏ ngay trong một lần sản xuất mà không phải phối chế từng loại bột phát xạ đơn sắc độc lập để có được bột huỳnh quang mong muốn.

Phương pháp sản xuất bột huỳnh quang theo giải pháp cho phép điều chỉnh tỷ lệ cường độ phổ phát xạ trong hai vùng đỏ và xanh lam theo tỷ lệ nồng độ ion $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ bằng cách điều chỉnh thời gian nung và nhiệt độ nung khử mẫu trong môi trường khí khử. Sản phẩm thu được cho thấy có độ rộng phổ phát xạ của bột huỳnh quang $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ lớn hơn 2 lần trong vùng xanh lam và từ 4 đến 10 lần trong vùng đỏ so với bột phát xạ đỏ và xanh lam thương mại.

Bột huỳnh quang thu được theo giải pháp hữu ích hoàn toàn tương tự các loại bột huỳnh quang thương mại hiện đang sử dụng trong sản xuất đèn huỳnh quang thông thường (hình dạng hạt gần cầu, kích thước nằm trong khoảng 1-10 μm), nên cho phép trực tiếp ứng dụng mà không cần thay đổi quy trình sản xuất đèn huỳnh quang.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) tạo ra bột huỳnh quang SrBP:Eu^{3+} :

- tạo ra dung dịch cation bằng cách hòa tan muối $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ với nước và phối trộn với dung dịch Eu_2O_3 nồng độ 2M trong HNO_3 trong điều kiện khuấy thu được dung dịch cation;

- tạo ra dung dịch anion bằng cách hòa tan H_3BO_3 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ với nước và khuấy đều trong 30 phút thu được dung dịch anion;

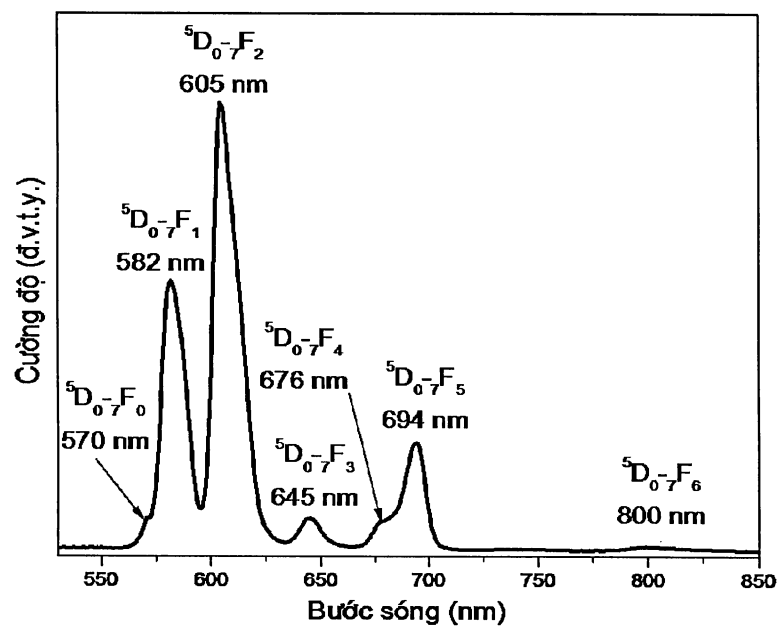
- đồng kết tủa dung dịch cation và anion bằng cách nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy, sau đó điều chỉnh pH đến 9 bằng dung dịch $(\text{NH}_4)\text{OH}$ để thu kết tủa màu trắng đục, phần kết tủa này được lọc và rửa sạch bằng nước tách ion đến trung tính, sấy khô ở 80°C trong khoảng 24 giờ thu được bột huỳnh quang SrBP:Eu^{3+} kết tủa màu trắng; và

b) tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$:

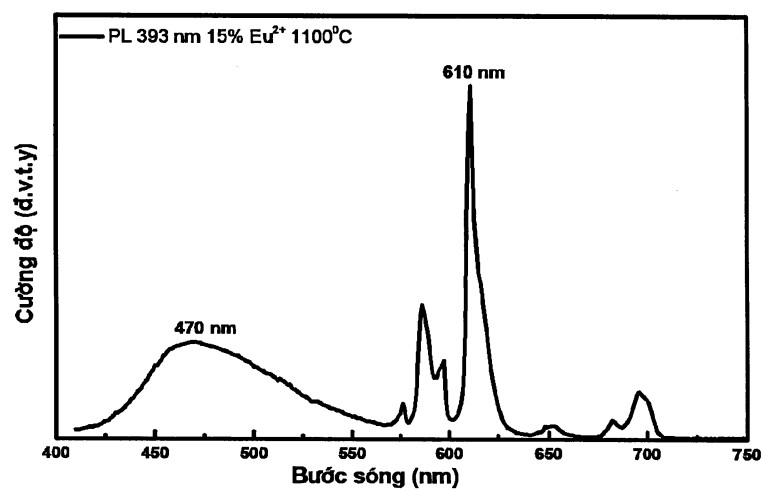
- tạo ra bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu^{3+} ổn định bằng cách đưa phần bột huỳnh quang SrBP:Eu^{3+} kết tủa màu trắng vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ tới 200°C và giữ trong 20 phút để loại oxy và hơi nước trong mẫu và buồng thiêu kết, tiếp đó nâng nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ tới khoảng nhiệt độ từ 1000 đến 1100°C và nung trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu^{3+} ổn định; và

- tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ bằng cách đưa bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrBP:Eu^{3+} ổn định vào lò nung thiêu kết và gia nhiệt với tốc độ nâng nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ tới 200°C đồng thời cấp hỗn hợp khí H_2/Ar tỷ lệ 1/9 để loại oxy và hơi nước trong buồng thiêu kết, tiếp đó gia nhiệt lò nung đến khoảng từ 1000 đến 1100°C kết hợp với cấp hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 liên tục trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 2 giờ để khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} , sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ đỏ và xanh lam $\text{SrBP:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ có tỷ lệ $\geq 48\%$ và các pha thứ cấp $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và SrBPO_5 trong pha chính có tỷ lệ $\leq 10\%$.

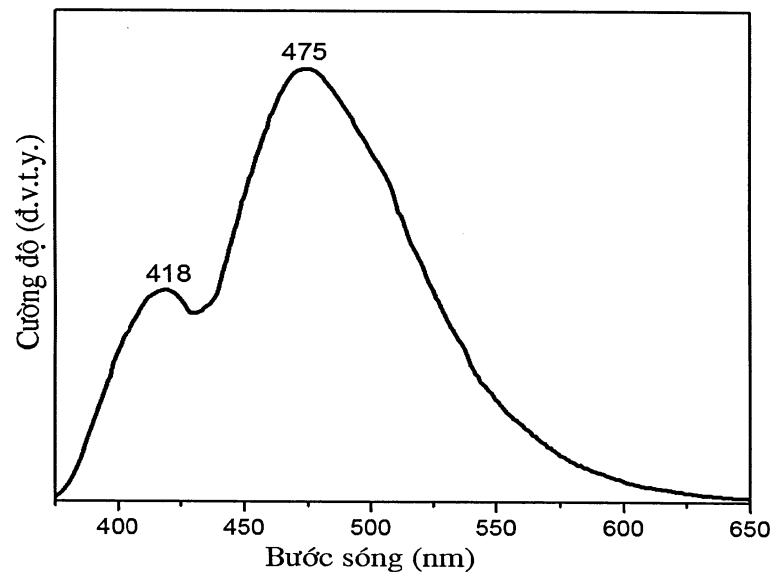
HÌNH 1



HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4

