



(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)



2-0002331

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

(13) **Y**

(21) 2-2020-00059

(22) 25/07/2016

(67) 1-2016-02750

(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 CAM, ĐỎ, ĐỎ XA VÀ
XANH LAM DÙNG TRONG SẢN XUẤT 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 cam, đỏ, đỏ xa 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 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , Eu_2O_3 và các dung môi HNO_3 , NH_4OH 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 cam, đỏ và đỏ xa SrPCL:Eu^{3+} . Tiếp đó, bột này được nung khử ở nhiệt độ từ 400 đến 1100 °C trong môi trường khí khử là hỗn hợp H_2/Ar tỷ lệ 1/9 trong 2 giờ để khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} trong nền SrPCL . Bột huỳnh quang nhận được $\text{SrPCL:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol có khả năng phát xạ đồng thời ánh sáng cam vùng cam có bước sóng 575-595 nm, đỏ có bước sóng 600-625 nm, đỏ xa có bước sóng 675-710 nm và xanh lam có bước sóng 400-500 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 cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật. Phương pháp theo giải pháp dựa trên cơ sở mạng nền SrPCl 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 cam (575-595 nm), đỏ (600-625 nm) đỏ xa (675-710 nm) và xanh lam (400-500 nm), hữu ích dùng trong đèn chiếu sáng cho cây trồng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Từ cuối những năm 1980 và đầu những năm 1990, trước yêu cầu ngày càng cao về chất lượng của các nguồn sáng, các nhà nghiên cứu đã tập trung nghiên cứu chế tạo và thử nghiệm các loại bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm. Khác với bột huỳnh quang truyền thống, bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm có ưu thế 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. Kỹ thuật này cho phép kết hợp các loại bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm phát xạ ở các bước sóng khác nhau để tạo ra các loại bột huỳnh quang 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 chiếu sáng cho thực vật, do diệp lục của thực vật chỉ hấp thụ trong hai vùng: 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 để chiếu sáng cho thực vật hiệu quả, rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm tạo ra các loại bột huỳnh quang có phổ phát xạ phù hợp với hai dải hấp thụ của diệp lục. Trong các đèn huỳnh quang và huỳnh quang compact thương mại hiện tại, để tạo ra vùng phát xạ màu đỏ loại bột huỳnh quang được sử dụng rộng rãi và phổ biến nhất là $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, và bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ để tạo ra vùng phát xạ xanh lam. Đối với đèn chiếu sáng cho cây trồng ứng dụng trong nông nghiệp, thường kết hợp, pha trộn hai loại bột huỳnh quang nói trên theo những tỷ lệ nhất định. Mặc dù, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ là một trong những mạng chủ tốt để pha tạp các ion đất hiếm và bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ có thể cho hiệu suất lượng tử cao lên tới 88% ở bước sóng kích thích 254 nm. Tuy nhiên do độ bền nhiệt, và dẫn đến độ bền quang của $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) phụ thuộc rất nhiều vào vị trí của Eu^{2+} trong nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, thậm chí nếu Eu^{2+} chiếm vị trí thay thế Ba^{2+} , do bán kính của ion Eu^{2+} là nhỏ hơn bán kính của ion Ba^{2+} cũng sẽ làm lệch mạng, đồng thời Eu^{2+} dễ bị ion hoá thành Eu^{3+} , làm giảm hiệu suất huỳnh quang từ vật liệu. Trong khi đó, bột huỳnh quang Y_2O_3 pha tạp ion Eu^{3+} phát xạ ánh sáng đỏ là một thành phần quan trọng trong bột huỳnh quang ba phổ. Phát xạ của bột huỳnh quang $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ là phát xạ nằm trong vùng đỏ, tương ứng với mức dịch chuyển $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ của ion Eu^{3+} trong mạng nền Y_2O_3 với cực đại phát xạ tại bước sóng 610-613 nm. Mặc dù, có độ bền tử ngoại và hiệu suất quang lượng tử lên tới 85%, tuy nhiên, để ứng dụng trong đèn chiếu sáng cho cây trồng, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ còn có những hạn chế nhất định do phổ phát xạ rất hẹp (bán độ rộng phổ chỉ cỡ $\sim 2\text{-}5$ nm) và rất thiếu phát xạ trong vùng đỏ xa.

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 cam đỏ, đỏ, đỏ xa và xanh lam để ứng dụng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

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 SrPCl:Eu^{3+} phát xạ đỏ, sau khi xử lý nhiệt để điều chỉnh tỷ lệ $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ trong phức hợp mạng nền, các tác giả đã thu được bột huỳnh quang có khả năng phát xạ đồng thời bước sóng vùng cam (575-595 nm), đỏ (600-625 nm) đỏ xa (675-710 nm) và xanh lam (400-500 nm) trên cơ sở mạng nền $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$. Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật và bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa 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 cam, đỏ, đỏ xa 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 SrPCl: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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và NH_4Cl với nước và khuấy đều trong 30 phút thu được dung dịch anion;

- đồng kết tủa dung dịch cation và dung dịch anion bằng cách nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy thu được dung dịch trong suốt và đồng nhất, sau đó điều chỉnh pH đến khoảng từ 8 đến 9 bằng dung dịch NH_4OH 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 SrPcl:Eu^{3+} màu trắng; và

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

- Tạo ra bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPcl:Eu^{3+} ổn định bằng cách nghiền nhỏ bột huỳnh quang SrPcl:Eu^{3+} và nung thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000 đến 1100°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPcl:Eu^{3+} ổn định; và

- Tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ bằng cách đưa bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPcl:Eu^{3+} ổn định và nung khử ở nhiệt độ từ 400 đến 1100°C trong môi trường H_2/Ar tỷ lệ 1/9 trong 2 giờ để khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} , sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích, trong đó bột huỳnh quang này có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol.

Bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích có khả năng phát xạ đồng thời vùng cam có bước sóng từ 575 đến 595 nm, đỏ có bước sóng từ 600 đến 625 nm, đỏ xa có bước sóng từ 675 đến 710 nm và xanh lam có bước sóng từ 400 đến 500 nm tương ứng với các chuyển dịch quang học của các ion Eu^{2+} và Eu^{3+} trong cùng mạng nền SrPcl .

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} nhận được sau khi nung thiêu kết sản phẩm của phản ứng đồng kết tủa ở nhiệt độ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ trong môi trường không khí. Bột huỳnh quang phát xạ trong vùng cam, đỏ và đỏ xa từ 575-710 nm với các đỉnh phát xạ tương ứng tại các bước sóng cam (575-595 nm), đỏ (600-625 nm) và đỏ xa (675-710 nm).

Hình 2: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} nhận được sau khi nung thiêu kết tại nhiệt độ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí. So với phổ phát xạ trên Hình 1 có cường độ dải phát xạ màu cam mạnh nhất, khi nung thiêu kết ở nhiệt độ cao hơn, bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} cho phát xạ mạnh nhất trong vùng đỏ xa.

Hình 3: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang $\text{SrPCl:Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ nhận được sau khi nung khử trong môi trường khí khử H_2/Ar tỷ lệ 1/9 ở nhiệt độ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 2 giờ. Bột huỳnh quang phát xạ đồng thời trong vùng xanh lam và cam, đỏ và đỏ xa. Phát xạ trong vùng xanh lam là do các chuyển mức $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của ion Eu^{2+} trong mạng nền SrPCl . Do nhiệt độ khử thấp chỉ một phần nhỏ các ion Eu^{3+} bị khử thành ion Eu^{2+} dẫn tới cường độ của các đỉnh phát xạ liên quan đến ion Eu^{3+} vẫn chiếm ưu thế trong phổ phát xạ.

Hình 4: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang $\text{SrPCl:Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ phát xạ đồng thời trong hai vùng xanh lam và cam, đỏ và đỏ xa khi phần lớn các ion Eu^{3+} bị khử thành các ion Eu^{2+} .

Hình 5: Biểu đồ phổ phát xạ của bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{2+} nhận được bằng cách khử hoàn toàn bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} . Bột nhận được phát xạ thuần màu xanh lam với cực đại phát xạ tại bước sóng khoảng 442 nm.

Mô tả chi tiết sáng chế

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 cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam dùng trong đèn chiếu sáng chuyên dụng cho thực vật. Bột huỳnh quang trên cơ sở nền SrPCl pha tạp đồng thời các ion Eu^{2+} và Eu^{3+} được sản

xuất bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng các tiền chất: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , Eu_2O_3 và các dung môi HNO_3 , NH_4OH .

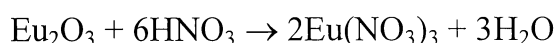
Phương pháp đồng kết tủa là phương pháp sản xuất vật liệu dạng oxit phức hợp bằng cách cho kết tủa từ dung dịch muối chứa các cation kim loại dưới dạng hydroxit, cacbonat, oxalat, xitrat. Tùy vào tính đồng nhất, tích số tan, khả năng tạo phức giữa ion kim loại và ion tạo kết tủa, lực ion, độ pH của dung 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 Eu^{3+} thành Eu^{2+} sao cho chỉ một phần ion Eu^{3+} được khử thành ion Eu^{2+} để tạo ra mạng nền SrPcl chứa đồng thời các ion Eu ở trạng thái hóa trị $2+$ (Eu^{2+}) và $3+$ (Eu^{3+}) 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 cam, đỏ, đỏ xa 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 SrPcl:Eu^{3+} và b) tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$.

Trong bước tạo ra bột huỳnh quang SrPcl:Eu^{3+} bao gồm các công đoạn tạo dung dịch cation và anion và đồng kết tủa dung dịch cation và anion để thu bột huỳnh quang SrPcl:Eu^{3+} kết tủa.

Trong công đoạn tạo ra dung dịch cation và anion, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và NH_4Cl với nước và khuấy đều trong 30 phút thu dung dịch anion đồng nhất.

Trong công đoạn đồng kết tủa dung dịch cation và anion, tiến hành nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy để thu được dung dịch trong suốt và đồng nhất. Tiếp đó, để phản ứng xảy ra, điều chỉnh pH nằm trong khoảng từ 8 đến 9 bằng dung dịch NH_4OH . 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 SrPcl:Eu^{3+} kết tủa màu trắng.

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

Trong công đoạn tạo ra bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrPcl:Eu^{3+} ổn định, tiến hành nghiền nhỏ bột huỳnh quang SrPcl:Eu^{3+} và nung thiêu kết. Quá trình này nhằm tạo cấu trúc bền vững cho sản phẩm. Nhiệt độ thiêu kết được duy trì trong khoảng từ 1000 đến 1100°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPcl:Eu^{3+} ổn định. Theo một phương án ưu tiên cụ thể, 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.

Trong công đoạn tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, tiến hành đưa bột huỳnh quang phát xạ đỏ SrPcl:Eu^{3+} ổn định vào nung khử ở nhiệt độ từ 400 đến 1100°C trong môi trường khí H_2/Ar tỷ lệ 1/9 trong 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 cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$. Thành phần của bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPcl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ này có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol.

Cần lưu ý rằng, để tạo ra ánh sáng đỏ, hoàn toàn có thể sử dụng SrPcl: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 cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam đồng thời.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích, trong đó bột huỳnh quang này có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol.

Bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ thu được bằng phương pháp theo giải pháp hữu ích có khả năng phát xạ đồng thời vùng cam có bước sóng từ 575 đến 595 nm, đỏ có bước sóng từ 600 đến 625 nm, đỏ xa có bước sóng từ 675 đến 710 nm và xanh lam có bước sóng từ 400 đến 500 nm tương ứng với các chuyển dịch quang học của các ion Eu^{2+} và Eu^{3+} trong cùng mạng nền SrPCl .

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 1 bên dưới để tổng hợp 0,02 mol bột huỳnh quang SrPCl với nồng độ Eu pha tạp $x = 0\div 9\%$.

Bảng 1. Lượng hóa chất để tổng hợp 0,02 mol bột huỳnh quang SrPCl với nồng độ Eu pha tạp từ 0 đến 9%.

TT	Tỷ lệ nguyên tử pha tạp (%)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)	Eu_2O_3 (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (g)	NH_4Cl (g)
1	1	20,998	0,176	7,920	1,070
2	2	20,776	0,352	7,920	1,070
3	3	20,564	0,528	7,920	1,070
4	4	20,352	0,704	7,920	1,070
5	5	20,034	0,968	7,920	1,070
6	8	19,504	1,408	7,920	1,070
7	9	19,292	1,584	7,920	1,070

Muối $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước với lượng vừa đủ bằng máy khuấy từ trong khoảng thời gian 30 phút. Oxit Eu_2O_3 được hòa tan vào dung dịch HNO_3 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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và NH_4Cl 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, thu được dung dịch trong suốt và đồng nhất. Sau đó, điều chỉnh pH đến 8,5 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 24 giờ thu được bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} màu trắng.

Bột khô được đưa vào lò nung thiêu kết ở nhiệt độ 1000°C và nung trong 2 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột rắn. Bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} thu được phát xạ đồng thời trong vùng cam có bước sóng từ 575 đến 595 nm, đỏ có bước sóng từ 600 đến 625 nm và đỏ xa có bước sóng từ 675 đến 710 nm có đồ thị phổ như trên Hình 1. Tỷ lệ cường độ phát xạ giữa các vùng có thể được điều khiển đơn giản bằng cách thay đổi nhiệt độ nung thiêu kết. Hình 1 là đồ thị phổ của bột nhận được khi nung thiêu kết ở 1000°C . Hình 2 là đồ thị phổ của bột nhận được khi nung thiêu kết ở 1100°C . Phổ phát xạ của bột SrPCl:Eu^{3+} cho thấy có ưu thế vượt trội khi so sánh với bột phát xạ đỏ truyền thống $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ chỉ có một vùng phát xạ duy nhất tại bước sóng nằm trong khoảng từ 610 đến 613 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 H_2/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.

Tùy vào nhiệt độ khử, bột huỳnh quang $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ cho phổ phát xạ với tỷ lệ hai vùng xanh lam và cam, đỏ và đỏ xa khác nhau. Hình 3 là đồ thị phổ khi nung khử bột huỳnh quang $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ ở nhiệt độ 400°C , khi đó chỉ một phần nhỏ ion Eu^{3+} bị khử thành Eu^{2+} , phổ phát xạ được đặc trưng bởi dải phát xạ cam-đỏ-đỏ xa với cường độ mạnh và dải xanh lam có cường độ yếu hơn. Khi nâng nhiệt độ nung khử lên 600°C , phần lớn ion Eu^{3+} đã bị khử thành ion Eu^{2+} , phổ phát xạ được đặc trưng bởi dải phát xạ xanh lam có cường độ mạnh, và dải phát xạ cam-đỏ-đỏ xa có cường độ yếu hơn (Hình 4). Ở nhiệt độ nung khử cao ($900\text{-}1100^\circ\text{C}$), toàn bộ các ion Eu^{3+} bị khử thành Eu^{2+} , bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{2+} nhận được cho một dải phát xạ xanh lam duy

nhất với cực đại phát xạ tại bước sóng 442 nm (Hình 5). Như vậy, cả giai đoạn nung thiêu kết và nung khử việc lựa chọn nhiệt độ và thời gian khử sẽ quyết định tỷ lệ tương đối giữa các vùng phát xạ hoặc tỷ lệ số ion Eu^{3+} được khử thành ion Eu^{2+} và do đó quyết định tỷ lệ giữa hai vùng phát xạ xanh lam và cam-đỏ-đỏ xa.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp sản xuất bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa 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 cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam 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 vùng cam, đỏ, đỏ xa 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.

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 cam, đỏ, đỏ xa 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 SrPCl: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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và NH_4Cl với nước và khuấy đều trong 30 phút thu được dung dịch anion;

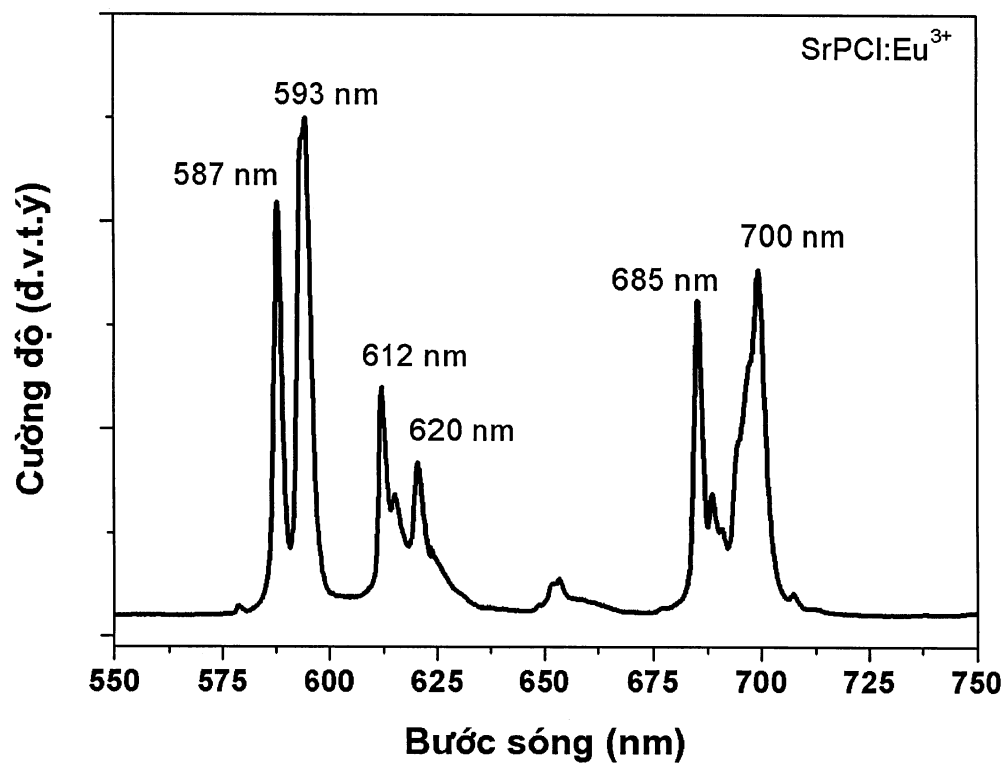
- đồng kết tủa dung dịch cation và anion bằng cách nhỏ từ từ dung dịch anion vào dung dịch cation trong điều kiện khuấy thu được dung dịch trong suốt và đồng nhất, sau đó điều chỉnh pH đến khoảng từ 8 đến 9 bằng dung dịch NH_4OH để thu kết tủa màu trắng đục, phần kết tủa này được lọc và rửa sạch bằng nước tách ion đến trung tính, sấy khô ở 80°C trong khoảng 24 giờ thu được bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} màu trắng; và

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

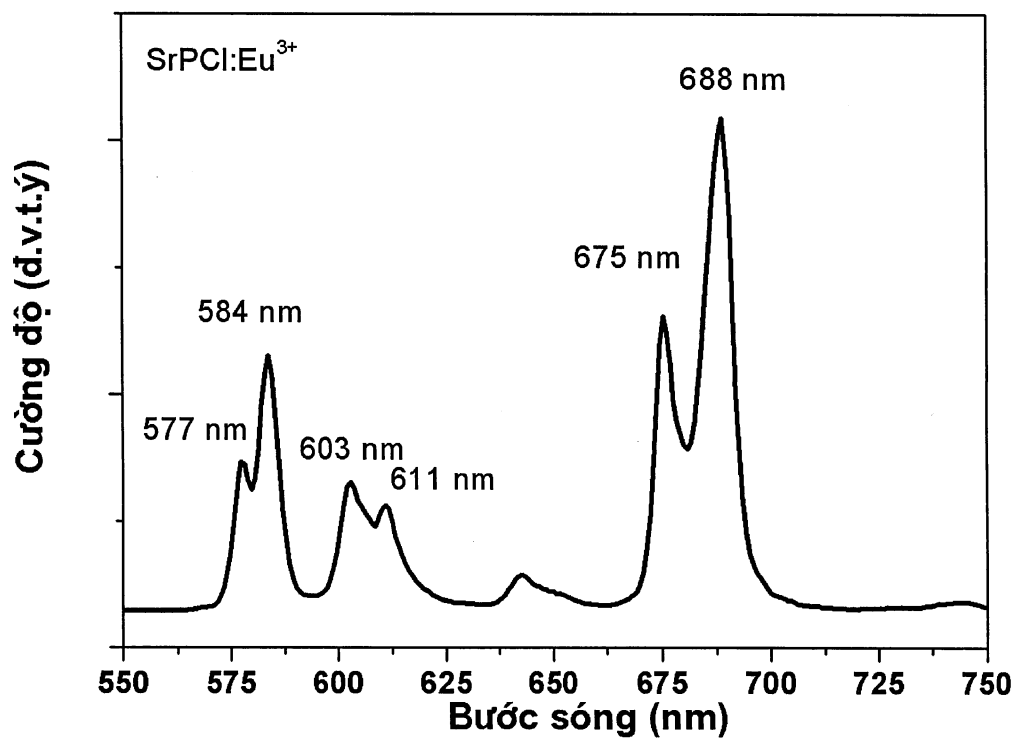
- tạo ra bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPCl:Eu^{3+} ổn định bằng cách nghiền nhỏ bột huỳnh quang SrPCl:Eu^{3+} và nung thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000 đến 1100°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPCl:Eu^{3+} ổn định; và

- tạo ra sản phẩm bột huỳnh quang $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ bằng cách đưa bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ và đỏ xa SrPCl:Eu^{3+} ổn định và nung khử ở nhiệt độ từ 400 đến 1100°C trong môi trường H_2/Ar tỷ lệ 1/9 trong 2 giờ để khử một phần Eu^{3+} thành Eu^{2+} , sau khi làm nguội tự nhiên thu được bột huỳnh quang phát xạ cam, đỏ, đỏ xa và xanh lam $\text{SrPCl:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ có thành phần bao gồm hai pha chính $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ và $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3$ với nồng độ $\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ pha tạp nằm trong khoảng từ 1 đến 3% mol.

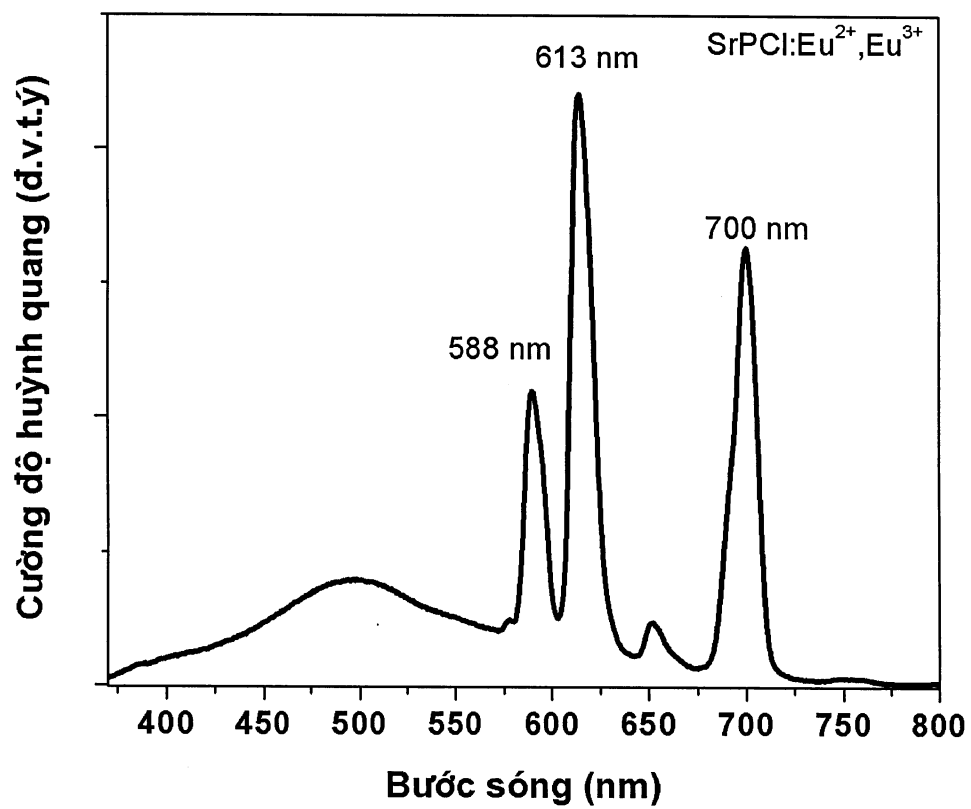
HÌNH 1



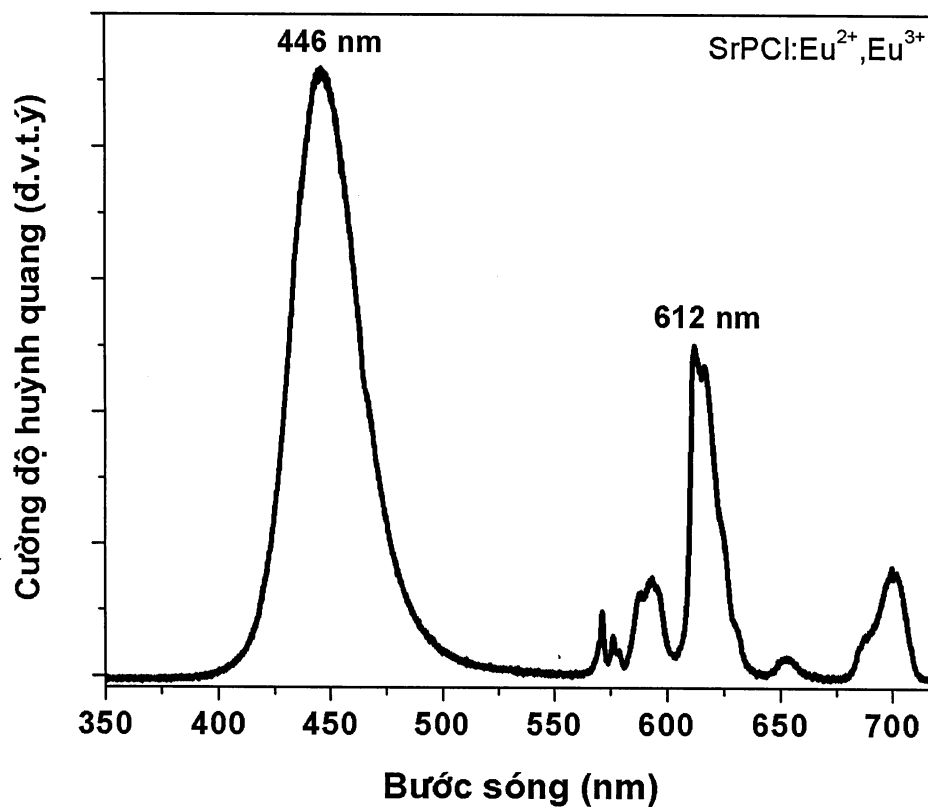
HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5

