

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 458 963** (13) C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C09K 11/55 \(2006.01\)](#)[C09K 11/82 \(2006.01\)](#)[C01G 31/00 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.04.2016)

(21)(22) Заявка: [2011116412/05](#), 25.04.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2011

(45) Опубликовано: [20.08.2012](#) Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: СЛОБОДИН Б.В. и др. Термохимические и люминесцентные свойства соединения $K_2MgV_2O_7$ и $M_2CaV_2O_7$ (M-K, Rb, Cs). Неорганические материалы, 2010, т.46, №5, с.590-597. SU 969673 A, 30.10.1982. SU 1010014 A, 07.04.1983. ФОТИЕВ А.А. и др. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез

вложенное изображение (открывается в отдельном окне)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ, Центр интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):

Ищенко Алексей Владимирович (RU),
Сурат Людмила Львовна (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU),
Слободин Борис Владимирович (RU),
Жураковский Дмитрий Юрьевич (RU)

(73)

Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПИРОВАНАДАТА ЦЕЗИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении светодиодных систем, включая органические светоизлучающие системы с белым спектром свечения, индикаторов фотонного и корпускулярного излучения и рентгеновских люминесцентных экранов. Люминофор на основе двойного пированадата цезия $Cs_2CaV_2O_7$ дополнительно содержит оксид европия и имеет состав, мас. %: $Cs_2CaV_2O_7$ 99,95-99,99, Eu_2O_3 0,05-0,01. Для получения люминофора сначала готовят $Cs_2CaV_2O_7$ смешиванием стехиометрических количеств $CaCO_3$ и $CsVO_3$. Смесь тщательно перетирают и отжигают при 500-550°C в течение 110 ч с периодическим перемешиванием через 12-20 ч. К полученному продукту добавляют Eu_2O_3 , тщательно перемешивают и отжигают при 550°C в течение 20-30 ч. Люминофор обладает белым спектром свечения, близким к спектральной чувствительности человеческого глаза, менее гигроскопичен, чем известный люминофор $CsVO_3$, и термоустойчив, т.к. его температура плавления 700°C. 2 ил., 4 пр.

Изобретение относится к области люминофоров, применяемых для изготовления светодиодных систем, включая органические светоизлучающие OLED системы с белым спектром свечения, а также люминофоров, используемых для изготовления

индикаторов фотонного и корпускулярного излучения и рентгеновских люминесцентных экранов.

Известен люминофор на смешанной органо-неорганической основе для OLED-светодиодов белого свечения [1]. В качестве неорганического ингредиента в состав известного люминофора входит метаванадат цезия CsVO_3 . Однако метаванадат цезия обладает невысокой температурной устойчивостью. Его температура плавления равна 643°C [2, с.10].

Известен люминофор на основе чистого CsVO_3 [3, с.54]. Этот люминофор имеет зелено-желтый спектр свечения и обладает повышенным световыходом люминесценции, приближающимся к световыходу цинксulfидных фосфоров. Однако недостатком этого люминофора является его низкая температурная устойчивость и гигроскопичность.

Известен люминофор на основе пированадата стронция, обладающий желтовато-зеленым спектром свечения с максимумом спектра при фотовозбуждении $\lambda_{\text{м}}=560$ нм, имеющий состав $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [3, с.53]. Однако координаты цветности свечения известного пированадата $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ не описаны. Как показали наши дополнительные эксперименты, его координаты цветности близки к (0,34; 0,45). То есть известный люминофор не обладает белым свечением, для которого характерны цветовые координаты (0,33; 0,33) или близкие к ним.

Наиболее близким по составу к заявляемому люминофору является люминофор на основе двойного пированадата цезия-кальция $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ [4, 5]. Это соединение кристаллизуется в пространственной группе $\text{P2}_1/\text{n}$, обладает яркой широкополосной люминесценцией (от синего до ближнего ИК-диапазона) с основной полосой свечения в зеленой области спектра 514 нм. Однако свечение известного люминофора не является белым. В спектре свечения этого люминофора не хватает более интенсивного вклада красной компоненты. Его цветовые координаты (0,3; 0,4) не соответствуют цветовым координатам люминофоров с белым свечением.

Задачей изобретения является разработка люминофора с белым спектром свечения, близким к спектральной чувствительности человеческого глаза, обладающего повышенной термоустойчивостью. Задача решается путем подбора как соответствующего состава, так и соответствующего активатора.

Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемый люминофор на основе двойного пированадата цезия $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ дополнительно содержит оксид европия. Состав предлагаемого люминофора с белым свечением, мас. %: $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ 99,95-99,99, Eu_2O_3 0,05-0,01. Дополнительное введение в состав двойного пированадата цезия оксида европия в количестве 0,01-0,05 мас. % усиливает красную компоненту в спектре люминесценции такого состава (пики с максимумами 591, 617, 643 и 657 нм, связанные с оптическими переходами $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_j$ в ионе Eu^{3+}), что обеспечивает белое свечение люминофора с цветовыми координатами (0,32; 0,34). Уменьшение содержания ионов европия ниже заявляемого снижает интенсивность красной компоненты свечения, и люминофор не обеспечивает белого свечения. Увеличение содержания Eu_2O_3 до более 0,05 мас. % приводит к агрегации микрофаз ортованадата европия EuVO_4 и неравномерному его распределению в объеме светосостава, изменению цветовых координат и не обеспечивает белого свечения.

Пример 1. Люминофор состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,99 мас. %) - Eu_2O_3 (0,01 мас. %). Для приготовления люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,99%) - Eu_2O_3 (0,01%) предварительно готовят соединение $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ из исходных реагентов CaCO_3 и CsVO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении: CaCO_3 1 г (17,73 мол. %) и CsVO_3 4,64 г (82,27 мол. %). Смесь тщательно перетирают и отжигают при температуре 500 - 550°C в течение 110 часов с периодическим перемешиванием через 12-20 часов. После рентгенофазного и структурного анализов, идентифицирующих фазу $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$, к продукту $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ добавляют Eu_2O_3 в соответствующем количестве, тщательно перемешивают и отжигают при 550°C в течение 20-30 часов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора приведен на Фиг.1, кривая 2. После добавления Eu_2O_3 в спектре люминесценции (при фото-, рентгеновском или электронном возбуждении) появляются характерные пики люминесценции, присущие ионам Eu^{3+} с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Они обеспечивают белый цвет свечения с координатами (0,32; 0,38). В образцах без европия (Фиг.1, кривая 1) интенсивность свечения красной области спектра люминесценции меньше, цвет свечения имеет координаты (0,3; 0,4), то есть отличается от белого цвета.

Пример 2. Люминофор состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,95 мас. %) - Eu_2O_3 (0,05 мас. %). Для приготовления люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,95%) - Eu_2O_3 (0,05%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора такой же, как и в примере 1, Фиг.1, кривая 2. Добавление Eu_2O_3 с массовой долей 0,05% приводит к появлению в спектре люминесценции (при фото, рентгеновском или электронном возбуждении)

характерных пиков люминесценции, присущих ионам Eu^{3+} с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Интенсивность этих полос свечения не намного больше, чем таковых в составе, описанном в примере 1. Это не приводит к существенному изменению цветовых координат. Этот состав обеспечивает белый цвет свечения с координатами (0,34; 0,36), в отличие от свечения образца без европия с цветовыми координатами (0,3; 0,4), Фиг.1, кривая 1.

Пример 3. Люминофор состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,97 мас.%) - Eu_2O_3 (0,03 мас.%). Для приготовления люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,97%) - Eu_2O_3 (0,03%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора аналогичен таковому в примерах 1 и 2, Фиг.1, кривая 2. Добавление Eu_2O_3 с массовой долей 0,03% приводит к появлению в спектре люминесценции (при фото-, рентгеновском или электронном возбуждении) характерных пиков люминесценции, присущих ионам Eu^{3+} с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Интенсивность этих полос свечения не намного больше, чем таковых в составе, описанном в примере 1, и немного меньше, чем в примере 2. Это не приводит к существенному изменению цветовых координат. Этот состав обеспечивает белый цвет свечения с координатами (0,32; 0,34), в отличие от свечения образца без европия с цветовыми координатами (0,3; 0,4), Фиг.1, кривая 1.

Пример 4. Люминофор состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,999 мас.%) - Eu_2O_3 (0,001 мас.%). Для приготовления люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,999%) - Eu_2O_3 (0,001%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,999%) - Eu_2O_3 (0,001%) приведен на Фиг.2, кривая 1 (для сравнения на Фиг.2, кривая 2, приведен спектр свечения люминофора состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,97%) - Eu_2O_3 (0,03%) с оптимальной концентрацией оксида европия). В данном случае содержание Eu_2O_3 (0,001%) настолько мало, что характерные полосы свечения европия в спектре проявляются очень слабо и практически не влияют на исходные цветовые координаты двойного пированадата цезия (0,3; 0,4), не соответствующие белому спектру свечения.

При концентрации оксида европия более 0,05 мас.% в люминофоре наблюдается агрегация микрофаз ортованадата европия EuVO_4 , что приводит к неоднородности состава люминофора, ухудшению и нестабильности его параметров.

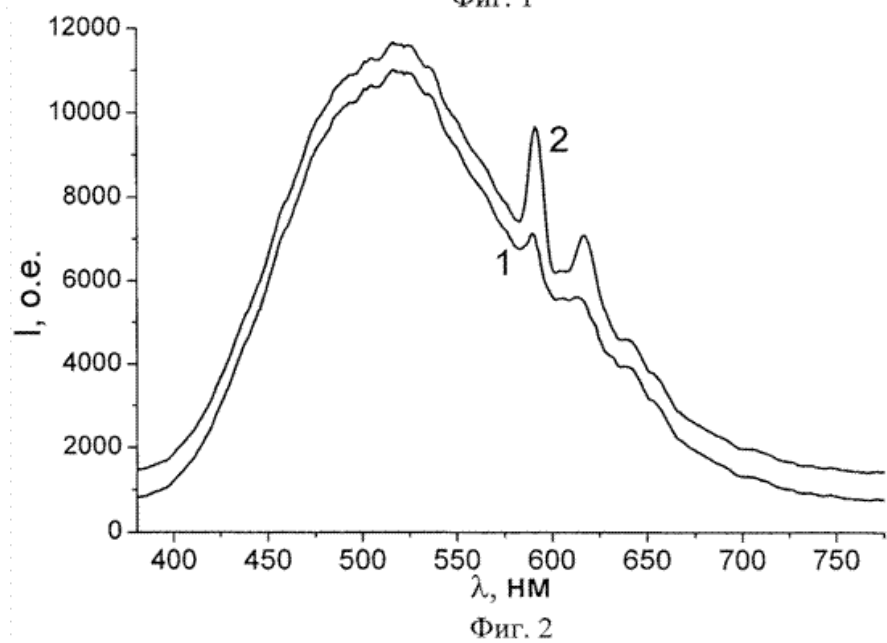
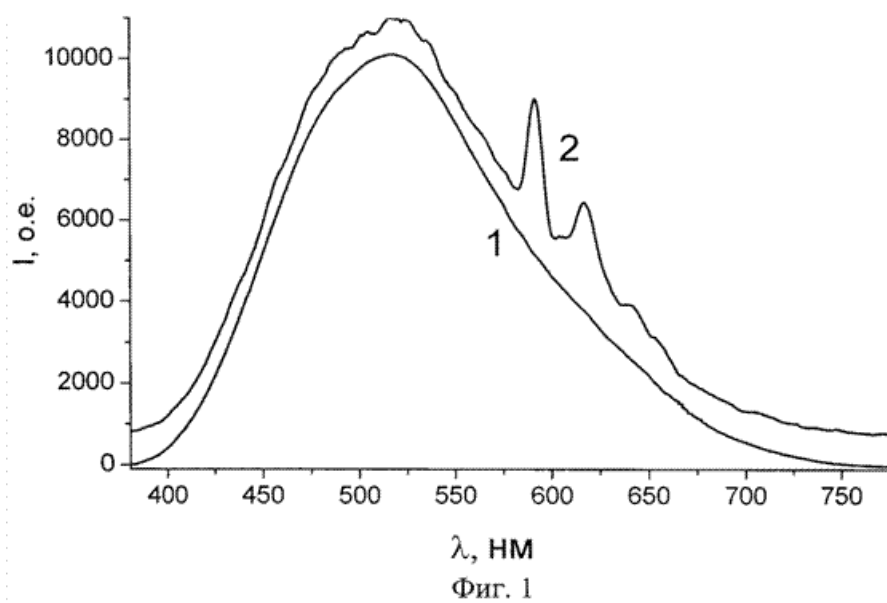
Предложенный люминофор состава $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (99,95-99,99 мас.%), Eu_2O_3 (0,05-0,01 мас.%) имеет белый спектр свечения, близкий к спектру чувствительности человеческого глаза. Он менее гигроскопичен, чем известный люминофор CsVO_3 . Его дополнительное преимущество заключается в том, что он обладает большей термоустойчивостью: его температура плавления, равная 700°C, заметно превышает температуру плавления известного люминофора CsVO_3 , равную 643°C.

Источники информации

1. T.Nakajima, M.Isobe, T.Tsuchiya, Y.Ueda, T.Kumagai // Nature Materials, 2008, vol.7, p.735-740.
2. А.А.Фотиев, Б.В.Слободин, М.Я.Ходос / Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойство / М.: Наука, 1988, 272 с.
3. А.А.Фотиев, Б.В.Шульгин, А.С.Москвин, Ф.Ф.Гаврилов, Ванадиевые кристаллофосфоры. - М.: Наука, 1976.
4. V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, N.V.Tarakina et al., Synthesis, crystal structure and luminescence properties of pyrovanadates $\text{A}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (A=Rb, Ca). Solid State Sciences, 2009, vol.11, p.726-732.
5. Б.В.Слободин, Л.Л.Сурат, Р.Ф.Самигуллина, А.В.Ищенко, Б.В.Шульгин, А.Н.Черепанов / Термохимические и люминесцентные свойства соединений $\text{K}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$ и $\text{M}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ (M=K, Rb, Cs) // Неорганические материалы, 2010, том 46, №5, с.590-597.

Формула изобретения

Люминофор на основе двойного пированадата цезия имеет состав, мас.%:
 $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ - 99,95-99,99, Eu_2O_3 - 0,01-0,05.



ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **26.04.2013**

Дата публикации: [20.02.2014](#)