



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **162958** (13) **U**

(51) МПК (2026.01)

C09K 11/77 (2006.01)**C01F 11/00****C01F 17/00****C01G 39/02** (2006.01)**C04B 35/50** (2006.01)**C04B 35/64** (2006.01)**C04B 35/495** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2025 01734	(72) Винахідник(и): Зозуля Валерія Олександрівна (UA), Теребіленко Катерина Володимирівна (UA), Слободяник Микола Семенович (UA), Чорній Віталій Петрович (UA), Неділько Сергій Герасимович (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.04.2025	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 14.05.2026	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 13.05.2026, Бюл.№ 19	(73) Володілець (володільці): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01033 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ФОСФАТ-МОЛІБДАТУ КАЛІЮ-БІСМУТУ(III) З АКТИВАТОРОМ ЄВРОПІЄМ(III) ТА СЕНСИБІЛІЗАТОРОМ ГАДОЛІНІЄМ(III)**(57) Реферат:**

Спосіб одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III) та сенсibilізатором гадолінієм(III) включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, де шихта додатково містить сенсibilізатор гадоліній оксид, а синтез здійснюють шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання тричі по 12 год при 600 °C з перешихтовкою після кожного відпалу. При цьому стехіометрична суміш додатково містить Cs_2CO_3 , при цьому Cs_2CO_3 заміщує K_2CO_3 у стехіометричній суміші, а мольне співвідношення Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та K_2CO_3 складає 98:1:1:200:200:200 при взаємному співвідношенні Cs_2CO_3 : K_2CO_3 , як вибраному з групи А співвідношень 1:3, 1:1, 3:1, 17:3.

UA 162958 U

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та оптики, а саме стосується люмінесцентних матеріалів, та може бути використана для потреб оптоелектроніки та світлодіодних покриттів і стосується складу червоного люмінофору, а саме люмінесцентного матеріалу на основі $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}/Gd^{3+}$ зі світненням в червоному спектральному діапазоні.

Найбільш близьким за технічною суттю до корисної моделі є спосіб одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III), що включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $NH_4H_2PO_4$ шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання тричі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного відпалу [1]. Запропонований люмінофор $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):0,01Gd/0,1Eu$ має координату кольору (0,6606; 0,3387), що максимально відповідає стандарту червоному кольору CIE 1931 (0,66; 0,33), Однак, наявність у складі європію у кількості 10 мол. % визначає завищену ціну на заявлений люмінофор і звужує сфери його застосування.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб одержання люмінофору з випромінюванням в червоній області спектра, що забезпечує високу ефективність збудження з діапазону довжин хвиль 350-420 нм з можливістю контрольовано впливати на інтенсивність світіння, квантові виходи люмінесценції шляхом введення до складу люмінофору катіонів цезію за ізовалентною схемою заміщення в межах позиції калію.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III) та сенсibilізатором гадолінієм(III) включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $NH_4H_2PO_4$, де шихта додатково містить сенсibilізатор гадоліній оксид, а синтез здійснюють шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання тричі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного відпалу, при цьому стехіометрична суміш додатково містить Cs_2CO_3 , при цьому Cs_2CO_3 заміщує K_2CO_3 у стехіометричній суміші, а мольне співвідношення Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , $NH_4H_2PO_4$ та K_2CO_3 складає 98:1:1:200:200:200 при взаємному співвідношенні $Cs_2CO_3:K_2CO_3$ як вибраному з групи А співвідношень 1:3, 1:1, 3:1, 17:3.

Внаслідок використання комбінації $Gd(III)$ - $Eu(III)$ досягається реалізація ізовалентного заміщення з формуванням твердих розчинів $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):0,01Eu^{3+}/0,01Gd^{3+}$, де співвідношення $Cs_2CO_3:K_2CO_3$ як вибране з групи А 1:3, 1:1, 3:1, 17:3 визначає оптичні властивості та координату кольору люмінофору, що випромінює в червоному діапазоні, а заміна калію на цезій дозволяє знизити концентрацію дорогого компонента люмінофору - європію у 10 разів.

Ідея, що реалізована у корисній моделі, полягає у наступному. Кристалічний каркас, модифікація якого розглядається, є похідним орторомбічного люмінофору $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)[2]$. Високі квантові виходи люмінофорів на основі згаданого каркаса пов'язують з особливостями каркаса, а саме: європій(III) як центр світіння знаходиться в додекаедричному кисневому оточенні, при цьому EuO_8 утворюють ланцюжки, які безпосередньо контактують завдяки фосфатним тетрадрам, які формують шари $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$. Згадані шари між собою втримуються завдяки електростатичній взаємодії з катіонами калію, які знаходяться у міжшаровому просторі. В основі ідеї, яка запропонована у корисній моделі, є збільшення відстані між шарами $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$ завдяки зміні співвідношення K/Cs у складі легованих твердих розчинів на основі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Технологічна потреба у створенні таких твердих розчинів полягає у створенні нових покриттів для модифікування характеристик білих світлодіодів, а також у підвищенні ефективності поглинання енергії сонячного світла шляхом застосування люмінесцентних конвертерів світла одного спектрального діапазону в інший для перетворення її в електричну енергію за допомогою сонячних елементів. Для вказаного застосування потрібні люмінофори червоного світіння з високою ефективністю збудження з діапазону довжин хвиль 350-420 нм та стійкістю до тривалої дії ультрафіолетового випромінювання, підвищених температур і вологості.

Згідно з корисною моделлю, у складі люмінофору калій частково заміщується на цезій, завдяки чому збільшується відстань між прошарками $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$ і збільшується відстань між сусідніми центрами люмінесценції. В корисній моделі запропоновано передбачення, що імовірність концентраційного гасіння знижується при збільшенні відстані між відповідними шарами кристалічного каркаса люмінофору.

Спосіб за корисною моделлю, порівняно з відомим, дозволяє: більш керовано впливати на оптичні властивості відповідних матеріалів та композитів на їх основі, оскільки при заміщенні в катіонній позиції калію на цезій очікується контрольована зміна відстані між шарами $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$, що, в свою чергу, дає можливість отримати люмінофор з більшим

абсолютним квантовим виходом люмінесценції (таблиця). В спектрах люмінесценції встановлено ряд смуг, що належать до електронних переходів іону європію(III). Найвищу інтенсивність має смуга при 614 нм, що належить до електронного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, решта смуг мають іншу інтенсивність і знаходяться в області 592,5-593,0; 648,6-649,9 та 699,0-700,5 нм. За умови співвідношення $Cs_2CO_3/K_2CO_3=1:3$ показано найбільше значення квантового виходу люмінесценції - 4 %.

Швидкість нагрівання шихти суттєво не впливає на проведення процесу і визначається технічною доцільністю. Спосіб за корисною моделлю реалізується таким чином: шихта, що містить Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $NH_4H_2PO_4$ та Cs_2CO_3 у розрахованих кількостях перетираються у агатовій ступці та постадійно спікається при 600 °C до одержання люмінесцентної кераміки.

Приклад 1.

Суміш 0,882 г K_2CO_3 , 0,693 г Cs_2CO_3 , 0,978 г $NH_4H_2PO_4$, 1,942 г Bi_2O_3 , 1,225 г MoO_3 , 0,015 г Eu_2O_3 , 0,015 г Gd_2O_3 перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Приклад 2.

Суміш 0,544 г K_2CO_3 , 1,283 г Cs_2CO_3 , 0,906 г $NH_4H_2PO_4$, 1,799 г Bi_2O_3 , 1,134 г MoO_3 , 0,014 г Eu_2O_3 , 0,014 г Gd_2O_3 перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Приклад 3.

Суміш 0,294 г K_2CO_3 , 2,078 г Cs_2CO_3 , 0,978 г $NH_4H_2PO_4$, 1,942 г Bi_2O_3 , 1,225 г MoO_3 , 0,015 г Eu_2O_3 , 0,015 г Gd_2O_3 перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Спектри фотолюмінесценції одержаних люмінесцентних керамік при збудженні з ультрафіолетового та видимого діапазону довжин хвиль λ_{36} мають смуги випромінювання в діапазоні 570-720 нм з найвищою інтенсивністю в області 614 нм (рисунок). Найвищі значення квантового виходу досягнуто для каркаса $K_{1.5}Cs_{0.5}Bi(PO_4)(MoO_4)$, що містить 1 мол. % Gd та 1 мол. % Eu. У створеному червоному люмінофорі на основі $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):0,01Eu^{3+}/0,01Gd$, завдяки варіюванню вмісту Cs_2CO_3/K_2CO_3 стає можливим вплив на міжшарові відстані $[Eu(MoO_4)(PO_4)]^{2-}$, що призводить до отримання люмінофору з більшим відносним квантовим виходом люмінесценції при однаковому вмісті активатора та досягається оптимізація складу люмінесцентної кераміки.

Таким чином, як видно з наведених прикладів, цезій карбонат є одним з важелів впливу на властивості люмінесцентні кераміки, при цьому досягається збереженість типу кристалічної архітектури та експериментальних умов одержання керамічних матеріалів.

Таблиця

Спектральні характеристики твердих розчинів $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):0,01Eu/0,01Gd$, $x=0-2$

Матриця, що містить 1 % мол Eu, 1 % мол. Gd	Cs_2CO_3/K_2CO_3 мол	АКВ, %	Положення смуг люмінесценції, нм			
			$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
$K_{1.5}Cs_{0.5}Bi(PO_4)(MoO_4)$	1:3	4	592,6	614,3	649,9	700,4
$KCsBi(PO_4)(MoO_4)$	1:1	3	592,6	614	649,2	700,3
$K_{0.5}Cs_{1.5}Bi(PO_4)(MoO_4)$	3:1	1	592,5	614	648,9	699
$K_{0.3}Cs_{1.7}Bi(PO_4)(MoO_4)$	17:3	1	592,7	614,3	648,6	699,1

АКВ - абсолютний квантовий вихід люмінесценції, визначений у інтеграційній сфері.

Джерела інформації:

[1] Патент України на корисну модель "Спосіб одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат модібдату калію-бісмуту (III) з активатором європієм (III)". Зозуля В.О., Теребіленко К.В., Слободяник М.С., Чорній В.П., Неділько С.Г. 2024. Номер патенту 154971.

[2] Grigorjevaite, J., & Katelnikovas, A. (2016). Luminescence and luminescence quenching of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity. ACS applied materials & interfaces, 8(46), 31772-31782.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III) та сенсibilізатором гадолінієм(III), що включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, де шихта додатково містить сенсibilізатор гадоліній оксид, а синтез здійснюють шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання тричі по 12 год при 600°C з перешихтовкою після кожного відпалу, який відрізняється тим, що стехіометрична суміш додатково містить Cs_2CO_3 , при цьому Cs_2CO_3 заміщує K_2CO_3 у стехіометричній суміші, а мольне співвідношення Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та K_2CO_3 складає 98:1:1:200:200:200 при взаємному співвідношенні Cs_2CO_3 : K_2CO_3 , як вибраному з групи А співвідношень 1:3, 1:1, 3:1, 17:3.

