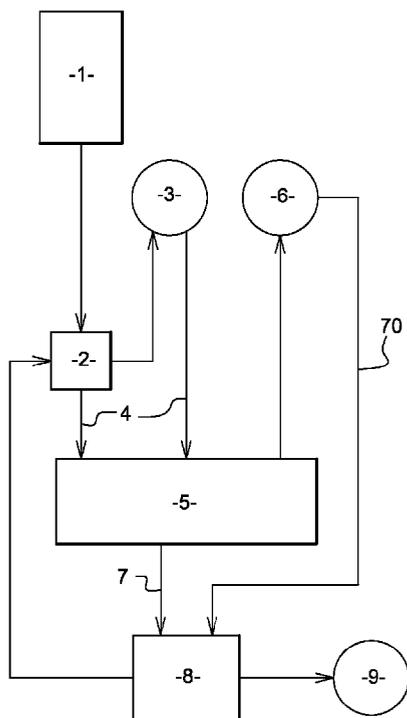




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2016/11/10  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/05/18  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/11/03  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/05/03  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2016/052938  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/081428  
 (30) Priorité/Priority: 2015/11/13 (FR1560857)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 11/61* (2006.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
 BARROS, ANTHONY, FR;  
 DELONCLE, RODOLPHE, FR;  
 DESCHAMPS, JEROME, FR;  
 CHADEYRON, GENEVIEVE, FR;  
 ...  
 (73) Propriétaires/Owners:  
 LINXENS HOLDING, FR;  
 SIGMA CLERMONT, FR;  
 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
 SCIENTIFIQUE, FR;  
 UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE SOL-GEL DE SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU LUMINESCENT DE FORMULATION GÉNÉRALE :  
 AxByFz : MN  
 (54) Title: SOL-GEL PROCESS FOR SYNTHESISING A LUMINESCENT MATERIAL WITH GENERAL FORMULATION:  
 AxByFz : MN



(57) **Abrégé/Abstract:**

Le procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale : AxByFz :Mn, avec A étant un élément du groupe 1, 2, 4, NR<sub>4</sub> ou une combinaison d'éléments appartenant à ces groupes, avec R=H ou une chaîne alkyl ou une

(72) Inventeurs(suite)/Inventors(continued): BOYER, DAMIEN, FR; BOUTINAUD, PHILIPPE, FR

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

combinaison de chaînes, B étant un élément du groupe 5, 6, 13, 14 et  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $5 \leq z \leq 7$ , caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes : - a) de production d'un précurseur liquide (2, 3), en solution alcoolique, par mélange de réactifs métalliques (1), choisis parmi des sels de métal comme des halogénures, des nitrates, des hydrures, des amidures, des acétates, des carbonates ou des alcoxydes, avec du Manganèse, le mélange étant effectué à  $\text{pH} < 8$ , - b) d'obtention d'un précurseur solide (5, 6) à partir du précurseur liquide (2, 3) obtenu à l'étape a), par élimination (4) du solvant, - c) de cristallisation (7, 70) du précurseur solide (5, 6) obtenu à l'étape b), par traitement thermique sous atmosphère fluorée, d) de récupération de la poudre cristalline fluorescente (8) obtenue à l'issue de l'étape c).

## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2017/081428 A1

(43) Date de la publication internationale  
18 mai 2017 (18.05.2017)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
C09K 11/61 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/052938
- (22) Date de dépôt international :  
10 novembre 2016 (10.11.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1560857 13 novembre 2015 (13.11.2015) FR
- (71) Déposants : REVLUM [FR/FR]; Le bourg, RN 88, 43200 Le Pertuis (FR). UNIVERSITE BLAISE PASCAL CLERMONT II [FR/FR]; 34 avenue Carnot, 63006 Clermont-Ferrand (FR). SIGMA CLERMONT [FR/FR]; Campus des Cezaux, CS20265, 63178 Aubiere Cedex (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75794 Paris cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs : BARROS, Anthony; 4 rue Elisabeth Faure, 63117 Chauriat (FR). DELONCLE, Rodolphe; 16 rue de Laubanne, 63670 Le Cendre (FR). DESCHAMPS, Jérôme; 4 rue Deaix, 63170 Aubiere (FR). CHADEYRON, Geneviève; 9ter rue de la Pachat, 63118 Cebazat (FR). BOYER, Damien; 9ter rue de la Pachat, 63118 Cebazat (FR). BOUTINAUD, Philippe; 9 rue de la Croze, 63800 Courmon d'Auvergne (FR).
- (74) Mandataire : ABSAROKA; 11 avenue Léonard de Vinci, BP 40021, 63064 Clermont-Ferrand cedex 1 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SOL-GEL PROCESS FOR SYNTHESISING A LUMINESCENT MATERIAL WITH GENERAL FORMULATION: AXBYFZ:MN

(54) Titre : PROCEDE SOL-GEL DE SYNTHESE D'UN MATERIAU LUMINESCENT DE FORMULATION GENERALE: AX-BYFZ:MN

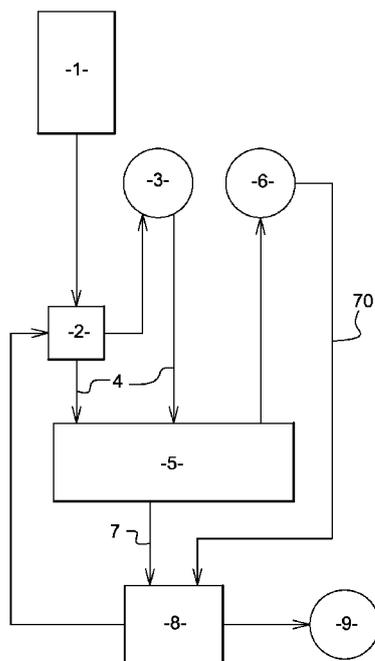


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a sol-gel process for synthesizing a luminescent material with general formulation:  $A_xB_yF_z:Mn$ , wherein A is an element of group 1, 2, 4,  $NR_4$  or a combination of elements belonging to said groups, with  $R=H$  or an alkyl chain or a combination of chains, B being an element of group 5, 6, 13, 14 and  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $5 \leq z \leq 7$ , characterised in that it includes at least the following steps: a) producing a liquid precursor (2, 3) in an alcohol solution by mixing metal reagents (1), selected among metal salts such as halogenides, nitrates, hydrides, amidides, acetates, carbonates or alkoxides, with manganese, the mixture being made at  $pH < 8$ ; b) obtaining a solid precursor (5, 6) from the liquid precursor (2, 3) obtained in step a), by eliminating (4) the solvent; c) crystallising (7, 70) the solid precursor (5, 6) obtained in step b), by thermal treatment in fluorinated atmosphere; and d) retrieving the fluorescent crystalline powder (8) obtained at the end of step c).

(57) Abrégé : Le procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale :  $A_xB_yF_z:Mn$ , avec A étant un élément du groupe 1, 2, 4,  $NR_4$  ou une combinaison d'éléments appartenant à ces groupes, avec  $R=H$  ou une chaîne alkyl ou une combinaison de chaînes, B étant un élément du groupe 5, 6, 13, 14 et  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $5 \leq z \leq 7$ , caractérisé en ce

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/081428 A1

**WO 2017/081428 A1** 

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

---

qu'il comprend au moins les étapes suivantes : - a) de production d'un précurseur liquide (2, 3), en solution alcoolique, par mélange de réactifs métalliques (1), choisis parmi des sels de métal comme des halogénures, des nitrates, des hydrures, des amidures, des acétates, des carbonates ou des alcoxydes, avec du Manganèse, le mélange étant effectué à pH < 8, - b) d'obtention d'un précurseur solide (5, 6) à partir du précurseur liquide (2, 3) obtenu à l'étape a), par élimination (4) du solvant, - c) de cristallisation (7, 70) du précurseur solide (5, 6) obtenu à l'étape b), par traitement thermique sous atmosphère fluorée, d) de récupération de la poudre cristalline fluorescente (8) obtenue à l'issue de l'étape c).

PROCEDE SOL-GEL DE SYNTHESE D'UN MATERIAU LUMINESCENT DE  
FORMULATION GENERALE :  $A_xB_yF_z : Mn$

5

La présente invention concerne un procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale :  $A_xB_yF_z : Mn$ .

Ici, A représente un élément appartenant à un des groupes suivants de la classification périodique des éléments également connue sous le nom de tableau de  
10 Mendeleïev : groupes 1, 2, 4,  $NR_4$  ou une combinaison d'éléments, étant entendu que R est de l'hydrogène ou une chaîne alkyl, seul ou en combinaison. B représente un élément appartenant à un des groupes 5, 6, 13, 14, x est une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à cinq, y est une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à deux et z est supérieur ou égal à cinq et inférieur ou égal à sept.

15 Les matériaux luminescents, c'est-à-dire des matériaux qui sous l'action d'une excitation émettent de la lumière, sont utilisés dans le domaine de l'éclairage, des lasers, de l'imagerie médicale entre autres. En particulier les matériaux luminescents sont utilisés dans la production de Diodes Electro-Luminescentes ou LED selon l'acronyme anglais généralement employé. Pour des raisons environnementales, de coût, de durée  
20 de vie, de consommation et de facilité d'utilisation, les LED sont de plus en plus présentes pour l'éclairage dit traditionnel, en remplaçant, par exemple, les lampes halogènes ou à incandescence. En particulier, les LEDs blanches permettent d'obtenir un éclairage similaire à la lumière naturelle.

La plupart des LEDs blanches sont fabriquées par association d'un  
25 semi-conducteur émettant entre 400 nm et 500 nm avec un luminophore jaune/vert émettant entre 480 nm et 650 nm. La fabrication de LEDs blanches à haut indice de rendu de couleur, ou IRC, nécessite l'ajout d'une composante rouge renforçant l'émission entre 600 nm et 700 nm. Actuellement, pour cette composante rouge les composés de la famille des nitrures dopés à l'euporium sont une solution de choix. Ils se

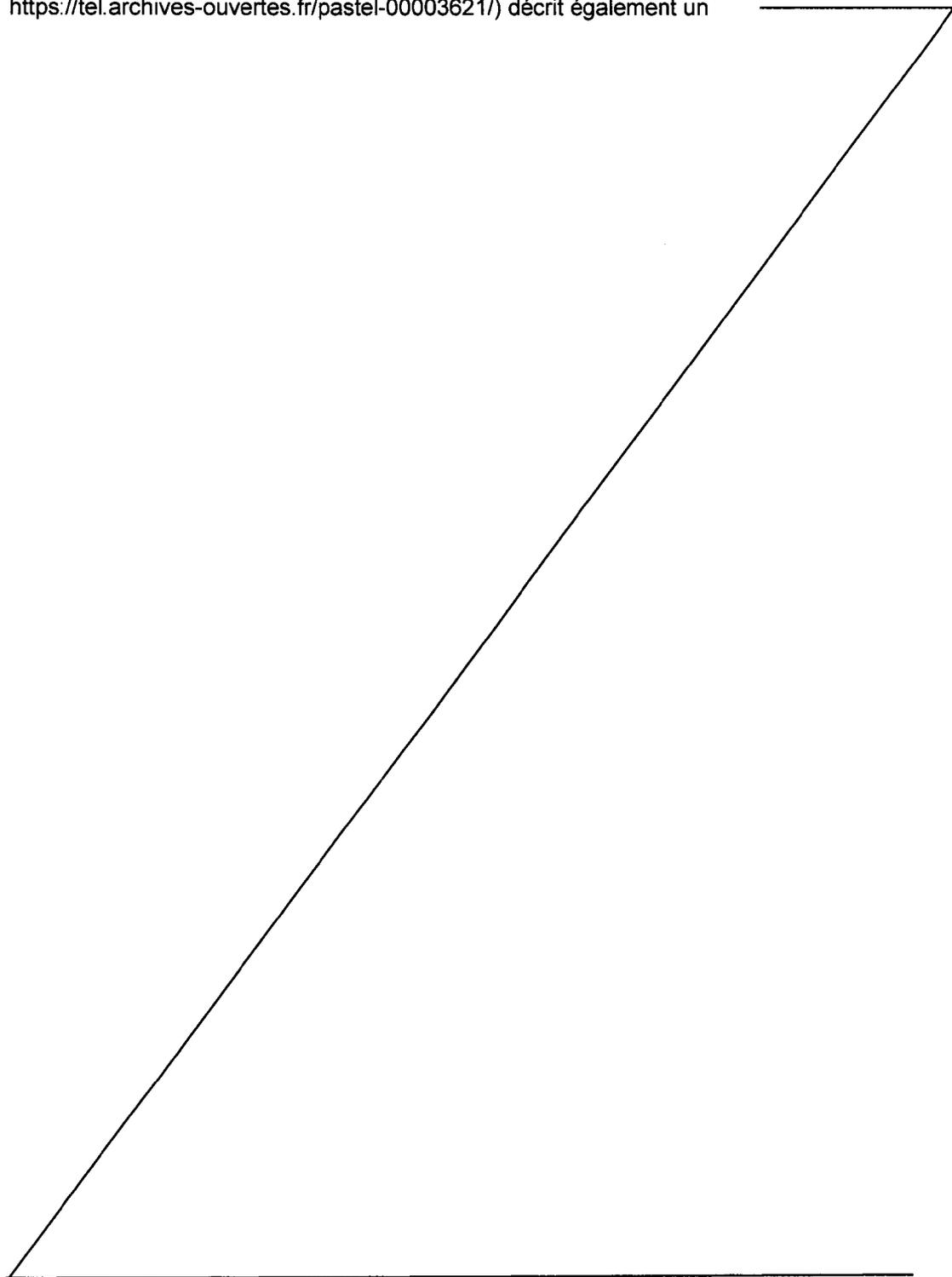
caractérisent par une émission rouge intense et une stabilité thermique. Cependant ces composés restent chers et difficiles à produire. Aussi une solution émergente consiste en l'utilisation de composés fluorés complexes de formule générale  $A_xB_yF_z : Mn^{4+}$ . Ces matériaux ont une plage d'émission étroite favorable à l'obtention d'un haut IRC et sont  
5 moins onéreux du fait de l'absence de terres rares dans leur composition.

Il est connu d'US-A-2015 0166 887 un procédé de préparation d'un matériau luminescent par des réactions de co-précipitation faisant intervenir des précurseurs fluorés en solution dans l'acide fluorhydrique. Cet acide est considéré comme extrêmement corrosif et toxique, ce qui implique des contraintes importantes en matière  
10 de sécurité lors de son stockage et de sa mise en œuvre.

De ce fait, d'autres modes de production ont été explorés. Parmi ceux-ci, les procédés de type sol-gel permettent la production de matériaux luminescents à basse température, à savoir une température inférieure à celle des voies de céramisation classique. Par exemple, dans le cas de la silice, la céramisation peut être obtenue à des  
15 températures inférieures à 100°C. Ce type de procédé est basé sur une polymérisation inorganique, à partir de précurseurs en solution, qui donne naissance à un réseau organométallique précurseur du solide final. Lors du procédé, des colloïdes sont formés ainsi que des gels polymériques. Après séchage et frittage, il est possible d'obtenir des fibres, des monolithes ou des poudres.

20 Dans le cas de la fabrication de matériaux luminescents non fluorés, on connaît par la thèse d'Audrey Caumont-Potdevin (« synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres » de juin 2007, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00718049>) un procédé dans lequel on utilise des alcoxydes métalliques en solution dans un solvant organique  
25 comme précurseur. De manière générale, le procédé comprend des réactions de type hydrolyse puis de type condensation. Ces réactions combinées aboutissent à l'élaboration de molécules ayant une structure tridimensionnelle.

La thèse de Jessica Labeguerie-Egea, (« synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques » de 2007, <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003621/>) décrit également un



procédé sol-gel utilisant l'isopropanol comme solvant et l'acide trifluoroacétique comme agent fluorant pour l'obtention de dérivés fluorés simples, de type  $\text{CaF}_2$ , dopés à l'euporium. Il est également connu par Damien Boyer et Al, optical materials 28, 2006, 53-57, de produire une poudre fluorescente, en l'espèce un fluorure de lithium et d'yttrium dopé à l'euporium, à partir d'une solution d'alcoxyde hétérométallique. Ici, la source de fluor est de l'acide trifluoroacétique introduit au début du procédé, celui-ci se déroulant en milieu basique. Cette poudre trouve son application dans, entres autres, le domaine des lasers.

La structure des matrices de ces divers procédés est caractérisée par des sites cristallographiques incorporant aisément des terres rares. Ces sites sont inadaptés pour l'accueil d'ions de transition de configuration électronique  $d^3$ , comme  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$ . Afin d'obtenir des niveaux de performance nécessaires à une application sur des LED, il convient d'obtenir des structures plus fluorées, à savoir contenant plus de quatre atomes de fluor, dont le champ cristallin permet d'obtenir une luminescence du manganèse optimisée. De plus, l'utilisation des terres rares est désavantageuse en termes de coûts.

En d'autres termes, il est intéressant de produire un fluorure sans terres rares, ayant au moins cinq atomes de fluor dans la structure de la matrice, facile à produire et à stocker.

L'invention vise plus particulièrement à proposer un procédé sol-gel de synthèse, aisé à mettre en œuvre, sans source organique de fluor, sans acide fluorhydrique et sans terres rares.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale :  $\text{AxByFz}:\text{Mn}$ , avec A étant un élément du groupe 1, 2, 4,  $\text{NR}_4$  ou une combinaison d'éléments appartenant à ces groupes, avec  $\text{R}=\text{H}$  ou une chaîne alkyl ou une combinaison de chaînes, B étant un élément du groupe 5, 6, 13, 14, et  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $5 \leq z \leq 7$ , caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- a) de production d'un précurseur liquide, en solution alcoolique, par mélange de réactifs métalliques, choisis parmi des sels de métal comme des halogénures, des

nitrate, des hydrures, des amidures, des acétates, des carbonates ou des alcoxydes, avec du Manganèse, le mélange étant effectué à  $\text{pH} < 8$ ,

- b) d'obtention d'un précurseur solide à partir du précurseur liquide obtenu à l'étape a), par élimination du solvant,

5           - c) de cristallisation du précurseur solide obtenu à l'étape b), par traitement thermique sous atmosphère fluorée,

- d) de récupération de la poudre cristalline fluorescente obtenue à l'issue de l'étape c).

Plus particulièrement, il est proposé un procédé sol-gel de synthèse d'un matériau  
10 luminescent de formulation générale :  $\text{AxByFz}:\text{Mn}$ , avec A étant un élément choisi parmi les métaux alcalins suivants Lithium (Li), Sodium (Na), Potassium (K) ou une combinaison de ces éléments, B étant un élément choisi parmi l'Aluminium (Al), le Silicium (Si), ou le Titane (Ti), et  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $5 \leq z \leq 7$ , le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

15           - a) de production d'un précurseur liquide en solution alcoolique, par mélange de réactifs métalliques, choisis parmi des alcoxydes métalliques étant source de A et B, avec du Manganèse (Mn), le mélange étant effectué à un pH compris entre 1 et 7;

- b) d'obtention d'un précurseur solide à partir du précurseur liquide obtenu à l'étape a), par élimination du solvant ;

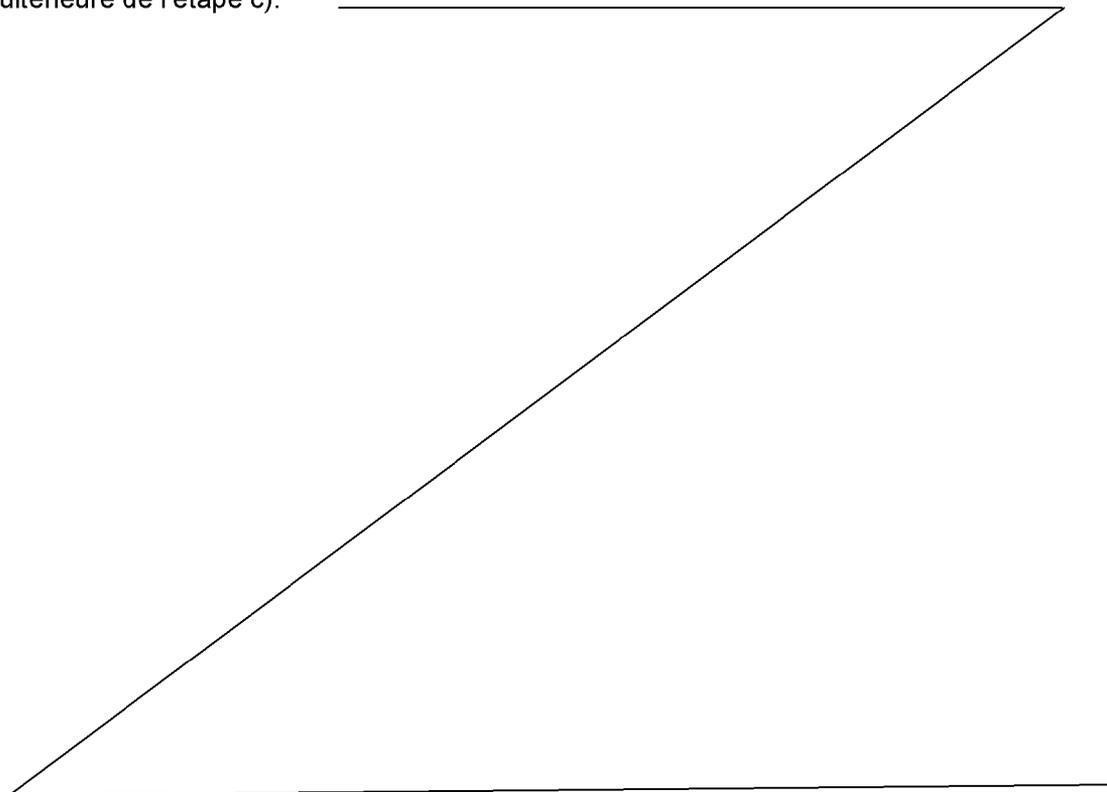
20           - c) de cristallisation du précurseur solide obtenu à l'étape b), avec apport de fluor uniquement à cette étape c), par traitement thermique sous atmosphère fluorée contenant au moins 1% en volume de fluor ; et

d) de récupération de la poudre cristalline fluorescente obtenue à l'issue de l'étape c).

Avec un tel procédé, on n'utilise pas de source de fluor en solution, ni de terre rare. Ici, la  
25 source de fluor est apportée seulement à l'avant-dernière étape, donc juste avant la récupération du produit final, lors du traitement thermique. En d'autres termes, le procédé se déroule en absence de fluor en solution. La sécurité en est améliorée et le stockage et la manipulation sont également facilités.

Selon des aspects avantageux mais non obligatoires de l'invention, un tel procédé peut comprendre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- Lors de l'étape a), le pH est maintenu inférieur à 8 par l'ajout d'un acide, choisi, de manière non limitative, parmi des acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide oxalique, parmi des acides sulfoniques tels que l'acide benzène sulfonique, l'acide paratoluène sulfonique, parmi des anhydres d'acides, de l'acide chlorhydrique en solution dans de l'éther éthylique, dans du dioxane ou sous forme gazeuse.
- Lors de l'étape a), le pH est maintenu inférieur à 8 par l'ajout d'un acide carboxylique :  
10 l'acide acétique.
- l'étape a) est effectuée à une température comprise entre 15°C et la température d'ébullition du solvant utilisé.
- Le précurseur liquide, obtenu à l'étape a), est, si besoin, stocké pour une mise en œuvre ultérieure de l'étape b).
- 15 - Le précurseur solide, obtenu à l'étape b), est, si besoin, stocké pour une mise en œuvre ultérieure de l'étape c).



- Les réactifs métalliques mis en œuvre à l'étape a) sont tous choisis parmi des alcoxydes.
- Les réactifs métalliques mis en œuvre à l'étape a) sont des mélanges de sels de métal.
- L'étape c) est réalisée à une température comprise entre 100°C et 1000°C pour au moins 30 minutes.
- L'agent fluoré utilisé à l'étape c) pour générer une atmosphère fluorée est choisi parmi : F<sub>2</sub>, HF, BrF<sub>3</sub>, TbF<sub>4</sub>, XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> et XeF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, CoF<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, ArF<sub>3</sub>, KrF, BrF<sub>5</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub> et ClF<sub>5</sub>, HFO<sub>3</sub>S, AuF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, MnF<sub>3</sub> et MnF<sub>4</sub>, NOF et NO<sub>2</sub>F, NF<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>F, PtF<sub>6</sub>, SeF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, AgF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, KF, PbF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub> seuls ou en combinaison.
- Lors de l'étape c), l'atmosphère contient au moins 1% d'agent fluoré.
- Lors de l'étape c), l'atmosphère fluorée est statique ou dynamique.
- A l'issue de l'étape d), les particules obtenues sont réintroduites dans un précurseur liquide, au niveau de l'étape a).
- Lors de cette nouvelle étape a), le précurseur liquide est choisi pour assurer une double luminescence, pour des propriétés magnétiques ou pour d'autres caractéristiques.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description de plusieurs modes de réalisation de l'invention, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence au dessin suivant dans lequel:

- La figure 1 est un schéma simplifié illustrant les différentes étapes du procédé conforme à un mode de réalisation de l'invention.

En référence à la figure 1, on décrira la production d'un composé à partir de métaux de transition d'une manière générale et, plus particulièrement, selon un mode réalisation avantageux de l'invention, avec entre autres du manganèse, étant entendu que l'invention trouve également son application avec, par exemple, du Chrome, du Fer ou tout autre élément de transition des groupes 3 à 12 de la classification périodique des éléments. On conçoit que l'usage de tel ou tel métal de transition permet d'obtenir une luminescence dans différents domaines spectraux, donc dans différentes couleurs. Dans

tous les cas, la luminescence est obtenue par excitation de l'élément de transition dans un domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, suivie d'une désexcitation radiative.

A titre d'exemple préféré, l'emploi de Manganèse comme un des réactifs métalliques permet d'obtenir une luminescence dans le rouge, soit entre 600 nm et 700 nm.

Il convient de garder à l'esprit que le matériau fluoré final, donc la poudre cristalline luminescente obtenue, est un composé de formulation :  $A_xB_yF_z : C^{m+}$

D'une manière générale, les familles de matrices permettant d'obtenir un matériau luminescent sont celles avec :

- 10 A = élément du groupe 1, 2, 4, NR<sub>4</sub> ou une combinaison d'éléments appartenant à ces groupes étant entendu que R=H ou une chaîne alkyl de petite taille ou une combinaison de chaînes. Ici, l'expression « petite taille » désigne une chaîne alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbones.
- B = élément du groupe 5, 6, 13, 14.
- 15  $C^{m+}$  = Métal de transition 3d<sup>n</sup> (avec n = [1 ; 10]) à un degré d'oxydation m, par métaux de transition, on désigne des éléments de numéro atomique compris entre 21 et 30.
- $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$
- $5 \leq z \leq 7$ .

Dans l'invention, A, B, C sont également des réactifs métalliques simples ou complexes.

- 20 Par cette expression, on désigne autant des métaux comme par exemple du Manganèse, du Chrome, du Fer ou tout autre élément de transition que des sels de ces métaux ou d'un mélange de ces métaux. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les halogénures, les nitrates, hydrures, amidures, acétates, carbonates ou, de manière préférée dans un mode de réalisation de l'invention, des alcoxydes.

- 25 Ces réactifs métalliques sont connus en soi et sont soit produits in situ préalablement à la mise en œuvre du procédé, soit d'origine commerciale. En d'autres termes, l'utilisateur se les procure en amont, auprès d'un fournisseur.

L'emploi, préférentiellement, d'alcoxydes métalliques comme réactifs métalliques permet de réaliser un réseau polymérique hétéroatomique en solution, lors

de l'étape a), ce qui par la suite favorise la formation de la matrice finale souhaitée. Ceci étant, il est possible d'utiliser d'autres réactifs métalliques que des alcoxydes métalliques, comme mentionné précédemment.

Ici, il sera décrit le procédé objet de l'invention par la mise en œuvre d'alcoxydes  
5 métalliques.

Lors d'une première étape, représentée sous la référence 1, on met à réagir ensemble les sources métalliques A, B et de manganèse avec de l'alcool. L'alcool ou le mélange d'alcools est choisi en fonction des réactifs métalliques, afin d'assurer une solubilisation optimale.

10 La réaction est réalisée, sous atmosphère neutre, dans un réacteur sous agitation et à une température comprise entre 15°C et la température d'ébullition du solvant et pour un temps de réaction compris entre quelques minutes et plusieurs heures. Préférentiellement le temps optimal de réaction est voisin de 4h. Le Manganèse, à la différence des Terres Rares, est sensible au pH. En milieu basique, le Manganèse peut  
15 être oxydé par l'oxygène dissous et former du  $MnO_2$ . Une telle propriété est connue, elle est d'ailleurs utilisée dans une méthode, dite de Winckler, de dosage de l'oxygène dissous. En d'autres termes, la réaction, lors de l'étape a), doit être effectuée en milieu non basique, à savoir en l'espèce à un pH inférieur à 8. Avantageusement, le pH est compris entre 1 et 7, préférentiellement voisin de 5. De plus, la réaction doit se dérouler  
20 en milieu anhydre. De ce fait, le pH est régulé par l'apport d'un acide anhydre, avantageusement choisi, de manière non limitative, parmi des acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide oxalique, parmi des acides sulfoniques tels que l'acide benzène sulfonique, l'acide paratoluène sulfonique, parmi des anhydres d'acides, de l'acide  
25 chlorhydrique en solution dans de l'éther éthylique, dans du dioxane ou sous forme gazeuse.

De manière préférée, l'acide acétique est utilisé.

Lorsque la réaction est complète, on obtient un précurseur liquide 2 aux conditions de température et de pression normales. On conçoit que l'étape 1 peut être

effectuée à tout moment et/ou lieu par rapport à la suite du procédé. Ainsi, le précurseur liquide 2 peut aisément être stocké, comme illustré par la référence 3. Il est ainsi possible de délocaliser la production du précurseur liquide 2. Dans ce cas, il convient que les conditions de stockage et/ou de transport n'altèrent pas le précurseur liquide et la suite du procédé. En particulier, il convient de garder à l'esprit que le précurseur liquide est un produit inflammable qui doit être stocké à l'abri de la lumière.

En variante, le précurseur liquide 2 est utilisé dès sa production, soit de manière continue soit de manière discontinue.

La seconde étape du procédé, illustrée par les flèches 4, est alors mise en œuvre, soit à partir du précurseur liquide 2 produit soit à partir du précurseur liquide stocké 3.

Par la suite, le précurseur liquide sera référencé 2 s'il est utilisé directement et référencé 3 s'il s'agit d'un précurseur liquide préalablement stocké.

Cette étape 4 permet d'obtenir un précurseur solide 5. Pour cela, le solvant alcoolique est éliminé. Avantageusement mais non exclusivement, l'alcool est évaporé par chauffage à une température correspondant à la température d'ébullition du solvant alcoolique, cette température étant sans effet sur les autres constituants du précurseur liquide. En variante, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite, par spray dring, par lyophilisation ou toute autre technique connue en soi.

L'objet de cette étape 4 est d'initier et de solidifier un intermédiaire réactionnel contenant les éléments A, B et C. Pour cela les paramètres de l'étape 4 sont variables et fonction du solvant employé et de la méthode d'élimination retenue.

Une fois le précurseur solide 5 obtenu, et de façon similaire au précurseur liquide 2, il est possible de stocker 6 le précurseur solide pour un emploi ultérieur et/ou en un autre lieu, comme cela ressort de la figure 1.

Il est à noter que, jusqu'à maintenant, le procédé n'a pas utilisé d'agent fluoré en solution. En d'autres termes, la source de fluor n'est pas encore présente dans le procédé, ce qui permet de manipuler, transporter et stocker en sécurité les divers précurseurs, tout en gérant le moment de l'incorporation de la source de fluor.

L'étape suivante, illustrée par les flèches 7 ou 70 selon que le précurseur solide 5 est utilisé immédiatement ou qu'il s'agit d'un précurseur solide stocké 6, consiste en un traitement thermique permettant d'apporter le fluor, sous forme atomique et/ou moléculaire, au précurseur solide dès sa production, selon la référence 5, ou au précurseur solide stocké, selon la référence 6. Il est à noter que l'apport de fluor est réalisé uniquement à l'étape 7, 70 et pas avant.

En d'autres termes, l'étape 7, 70 est effectuée sous atmosphère fluorée. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer comme agent de fluoration :  $F_2$ , HF,  $BrF_3$ ,  $TbF_4$ ,  $XeF_2$ ,  $XeF_6$ ,  $NH_4F$ ,  $CoF_3$ ,  $SbF_3$ ,  $ArF_3$ ,  $BrF_5$ , ClF, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, HFO<sub>3</sub>S,  $AuF_3$ , IF<sub>5</sub>,  $MnF_3$ ,  $MnF_4$ , NOF, NO<sub>2</sub>F, ClO<sub>3</sub>F, PtF<sub>6</sub>, SeF<sub>4</sub>, AgF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>.

Le traitement thermique effectué lors de cette étape 7, 70 est réalisé entre 100°C et 1000°C pour une durée d'au moins 30 minutes sous une atmosphère fluorée contenant au moins 1% de fluor. En effet, il n'est pas nécessaire que l'atmosphère soit saturée en fluor, le reste de l'atmosphère peut être un gaz neutre comme l'azote.

Les exemples de synthèse suivants illustrent la mise en œuvre du procédé objet de l'invention.

#### Exemple 1 :

$K_2SiF_6$  :Mn(IV) est synthétisé à partir de  $MnCl_2$ , K métallique et de Tétraéthyl orthosilicate (TEOS). Le solvant utilisé est de l'éthanol anhydre. A une solution de  $MnCl_2$  (0,1713 g) est ajoutée une solution de K (3,6432g). Après 1 heure d'agitation à reflux, le TEOS (9,3272g) est ajouté à la précédente solution. Après 30 minutes d'agitation à reflux, de l'acide acétique (11,18 ml) est ajouté afin d'ajuster le pH à 5. Après 4 heures de reflux, les sels sont éliminés de la solution et cette dernière est évaporée à sec. Le précurseur ainsi obtenu est traité thermiquement à 500 °C sous flux de  $F_2$  pendant 15 heures.

#### Exemple 2 :

$Na_2TiF_6$  :Mn(IV) est synthétisé à partir de  $MnCl_2$ , Na métallique et de Tétraéthyl orthotitanate (TEOT). Le solvant utilisé est de l'isopropanol anhydre. A une solution de  $MnCl_2$  (0,1817 g) est ajoutée une solution de Na (0.7268g). Après 1 heure d'agitation à

reflux, le TEOT (3.6801 g) est ajouté à la précédente solution. Après 30 minutes d'agitation à reflux, de l'acide acétique (3,79 ml) est ajouté afin d'ajuster le pH à 5. Après 3 heures de reflux, les sels sont éliminés de la solution et cette dernière est évaporée à sec. Le précurseur ainsi obtenu est traité thermiquement à 500 °C sous flux de F<sub>2</sub> pendant 15 heures.

#### Exemple 3 :

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> est synthétisé à partir de Na métallique et d'isopropoxyde d'aluminium. Le solvant utilisé est du méthanol anhydre. A une solution de Na (1.6675 g) est ajoutée l'isopropoxyde d'aluminium (4.9135 g). Après 30 minutes d'agitation à reflux, de l'acide acétique (8,71 ml) est ajouté afin d'ajuster le pH à 5. Après 2 heures de reflux, la solution est refroidie à 25°C. Dans cette dernière, on disperse la poudre de Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> :Mn(IV) obtenue dans l'exemple 2, dans un ratio molaire de 3 pour 1 en Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> :Mn(IV). La dispersion ainsi obtenue est évaporée puis traitée thermiquement à 650 °C sous flux de F<sub>2</sub> pendant 3 heures.

#### Exemple 4 :

LiSrAlF<sub>6</sub> :Cr(III) est synthétisé à partir de l'éthoxyde de lithium, de l'isopropoxyde de strontium, de l'acétylacétonate de chrome et d'isopropoxyde d'aluminium. Le solvant utilisé est de l'isopropanol anhydre. A une solution d'éthoxyde de lithium (0.7171 g), d'isopropoxyde de strontium (2.6132 g) et d'acétylacétonate de chrome (0.1336 g) est ajouté l'isopropoxyde d'aluminium (2.5408 g). Après 30 minutes d'agitation à reflux, de l'acide acétique (3,18 ml) est ajouté afin d'ajuster le pH à 5. Après 6 heures de reflux, la solution est refroidie à 25°C. Dans cette dernière, est dispersée la poudre de K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> :Mn(IV) obtenue dans l'exemple 1, dans un ratio molaire de 9 pour 1 en K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> :Mn(IV). La dispersion ainsi obtenue est évaporée puis traitée thermiquement à 600 °C sous flux de F<sub>2</sub> pendant 10 heures.

Le fait que le pourcentage de fluor gazeux reste faible participe à l'amélioration de la sécurité. Par ailleurs, le traitement thermique est, de préférence, réalisé de façon dynamique, c'est-à-dire sous un flux de gaz fluoré. En variante, il est réalisé de manière statique : l'étape 7, 70 ayant alors lieu dans un volume clos, sous atmosphère fluorée.

A l'issue de l'étape 7 ou 70, selon l'origine du précurseur solide, 5 ou 6, on obtient une poudre cristalline 8. La taille des particules obtenues est fonction de la nature du précurseur solide 5 et des conditions du traitement thermique 7. Généralement, la taille des particules est voisine de 200 nm. Les particules peuvent se présenter sous la  
5 forme d'agrégats dont la taille est de l'ordre du micron. Une telle granulométrie est particulièrement adaptée pour permettre la mise en forme et le dépôt du luminophore, par exemple sur une LED 9.

Si besoin, il est possible d'augmenter la taille des particules en déposant une ou plusieurs couches supplémentaires. Pour cela, il suffit de mettre en contact les particules  
10 solides 8 avec le précurseur liquide 2 ou 3, en les dispersant dans ce dernier, et de réaliser au moins une autre étape 4 d'élimination du solvant suivie d'une étape 7, 70 de traitement thermique. En l'espèce, ce cycle supplémentaire est effectué sur un mélange de précurseur liquide 2 ou 3 et de particules 8, donc dans des conditions qui ne sont pas forcément les mêmes que celles de l'étape 7, 70 initiale. On conçoit que la répétition du  
15 cycle est effectuée plusieurs fois, autant que de besoin.

L'ajout d'au moins un cycle supplémentaire, voire de plusieurs, permet, en modifiant la nature du précurseur liquide 2 ou 3, d'introduire d'autres caractéristiques à la poudre 8. Ainsi, il est possible d'introduire d'autres propriétés fonctionnelles à la poudre  
8, par exemple une seconde luminescence dans un domaine spectral différent de celui, initial, de la poudre 8. Ainsi, on peut réaliser une double luminescence, c'est-à-dire dans  
20 une autre gamme de couleur que le rouge, par exemple le jaune, en introduisant un précurseur liquide qui ne contient pas de manganèse. A titre d'exemple, on peut citer un mélange de Chrome fluoré et de manganèse fluoré.

Le procédé permet également de protéger la poudre des agressions de son  
25 environnement immédiat en déposant une couche de passivation lors de ce ou ces cycle(s) supplémentaire(s). A titre d'exemple, en réintroduisant la poudre 8 dans un précurseur liquide 2 ou 3 de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , également connu sous le terme de cryolite synthétique, on enrobe les particules avec une couche protectrice.

Il est également possible de déposer une ou plusieurs couches sur les particules conférant à ces dernières d'autres caractéristiques, telles que, de manière non limitative, des propriétés magnétiques ou une caractéristique assurant l'identification et la traçabilité du produit final.

5 Il est également possible d'enrober d'autres particules, luminescentes ou non, et d'imprégner des objets de type préformes céramiques en les dispersant dans le précurseur liquide 2 ou 3 et en réalisant au moins un cycle d'évaporation 4 et de traitement thermique 7. A titre d'exemple non limitatif on peut citer des particules d'alumine  $Al_2O_3$  enrobées par  $K_2SiF_6:Mn$ . En d'autres termes, on confère des  
10 caractéristiques de fluorescence à des particules d'alumine.

Un tel procédé est donc d'un usage souple et aisé, ce qui permet, en toute sécurité, de réaliser différents produits luminescents.

Un tel procédé permet, pour les différentes étapes de production d'un précurseur solide (étape b) et de cristallisation (étape c) d'utiliser, respectivement, des  
15 précurseurs liquide et solide provenant soit directement de l'étape précédente soit d'un stockage, 3 ou 6, soit un mélange, en proportion variable, de précurseurs provenant en partie d'un stockage et en partie de l'étape précédente. Il est ainsi possible de réguler la production, à chacune des étapes b) et c), en ajustant si besoin la quantité de précurseurs utilisés à partir des précurseurs 3 ou 6 stockés.

20

## REVENDEICATIONS

5

1.- Procédé sol-gel de synthèse d'un matériau luminescent de formulation générale :

$A_xB_yF_z : Mn$ , avec A étant un élément choisi parmi les métaux alcalins suivants Lithium (Li), Sodium (Na), Potassium (K) ou une combinaison de ces éléments, B étant un élément choisi parmi l'Aluminium (Al), le Silicium (Si), ou le Titane (Ti), et  $0 < x \leq 5$ ,  $0 < y \leq 2$ ,

10  $5 \leq z \leq 7$ , le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) de production d'un précurseur liquide (2, 3), en solution alcoolique, par mélange de réactifs métalliques (1), choisis parmi des alcoxydes métalliques étant source de A et B, avec du Manganèse (Mn), le mélange étant effectué à un pH compris entre 1 et 7;

15 - b) d'obtention d'un précurseur solide (5, 6) à partir du précurseur liquide (2, 3) obtenu à l'étape a), par élimination (4) du solvant ;

- c) de cristallisation (7, 70) du précurseur solide (5, 6) obtenu à l'étape b), avec apport de fluor uniquement à cette étape c), par traitement thermique sous atmosphère fluorée contenant au moins 1% en volume de fluor ; et

20 d) de récupération de la poudre cristalline fluorescente (8) obtenue à l'issue de l'étape c).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lors de l'étape a), le pH est maintenu entre 1 et 7 par l'ajout d'un acide, étant un acide carboxylique, un acide sulfonique, un anhydride d'acide, de l'acide chlorhydrique en solution dans de l'éther éthylque, de l'acide chlorhydrique en solution dans du dioxane, ou de l'acide chlorhydrique sous forme gazeuse.

25

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide citrique, l'acide tartrique, ou

l'acide oxalique ; et l'acide sulfonique est l'acide benzène sulfonique ou l'acide paratoluène sulfonique.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée à une température comprise entre 15°C et la température d'ébullition du solvant utilisé.

5 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le précurseur liquide, obtenu à l'étape a), est, si besoin, stocké (3) pour une mise en œuvre ultérieure de l'étape b).

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le précurseur solide, obtenu à l'étape b), est, si besoin, stocké (6) pour une mise en œuvre  
10 ultérieure de l'étape c).

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape c) est réalisée à une température comprise entre 100°C et 1000°C pour au moins 30 minutes.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que  
15 l'agent fluoré utilisé à l'étape c) pour générer l'atmosphère fluorée est: F<sub>2</sub>, HF, BrF<sub>3</sub>, TbF<sub>4</sub>, XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> et XeF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, CoF<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, ArF<sub>3</sub>, KrF, BrF<sub>5</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, HFO<sub>3</sub>S, AuF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, MnF<sub>3</sub>, MnF<sub>4</sub>, NOF, NO<sub>2</sub>F, NF<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>F, PtF<sub>6</sub>, SeF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, AgF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, KF, PbF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub> ou toute combinaison de ces agents.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lors  
20 de l'étape c), l'atmosphère fluorée est statique ou dynamique.

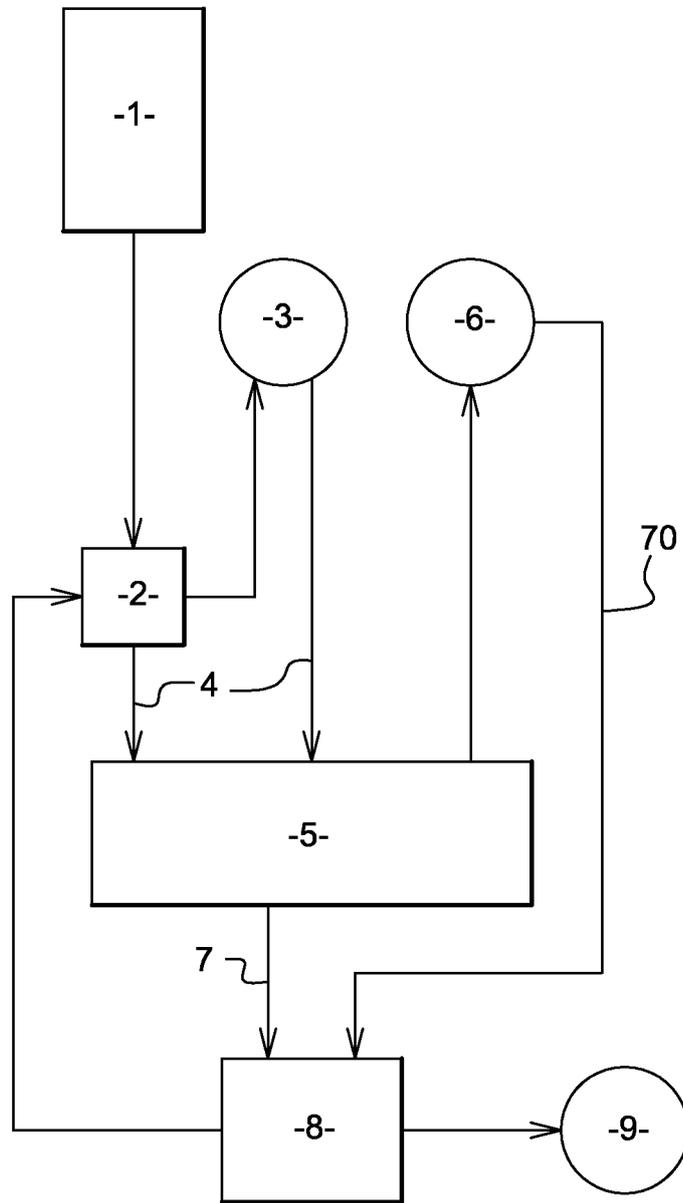
10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape d), des particules de poudre cristalline fluorescente obtenues (8) à l'issue de l'étape c) sont, en outre, introduites dans le précurseur liquide, au niveau de l'étape a).

25 11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'en outre, lors de cette nouvelle étape a), les particules (8) réintroduites sont revêtues préalablement d'au moins une couche adaptée pour conférer des propriétés magnétiques ou une caractéristique assurant l'identification et la traçabilité du produit final.

12.- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'en outre, la nouvelle étape a) de réintroduction des particules (8) est suivie d'au moins une étape b) d'élimination du solvant et d'une étape c) de cristallisation sous atmosphère fluorée, réalisant ainsi au moins un cycle supplémentaire sur le mélange des particules solides (8) et du précurseur liquide (2, 3).

13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'en outre, lors du au moins un cycle supplémentaire, on introduit une seconde luminescence aux particules solides (8).

14.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'en outre, une couche protectrice de passivation est déposée sur les particules (8) lors du au moins un cycle supplémentaire.



**Fig. 1**

