



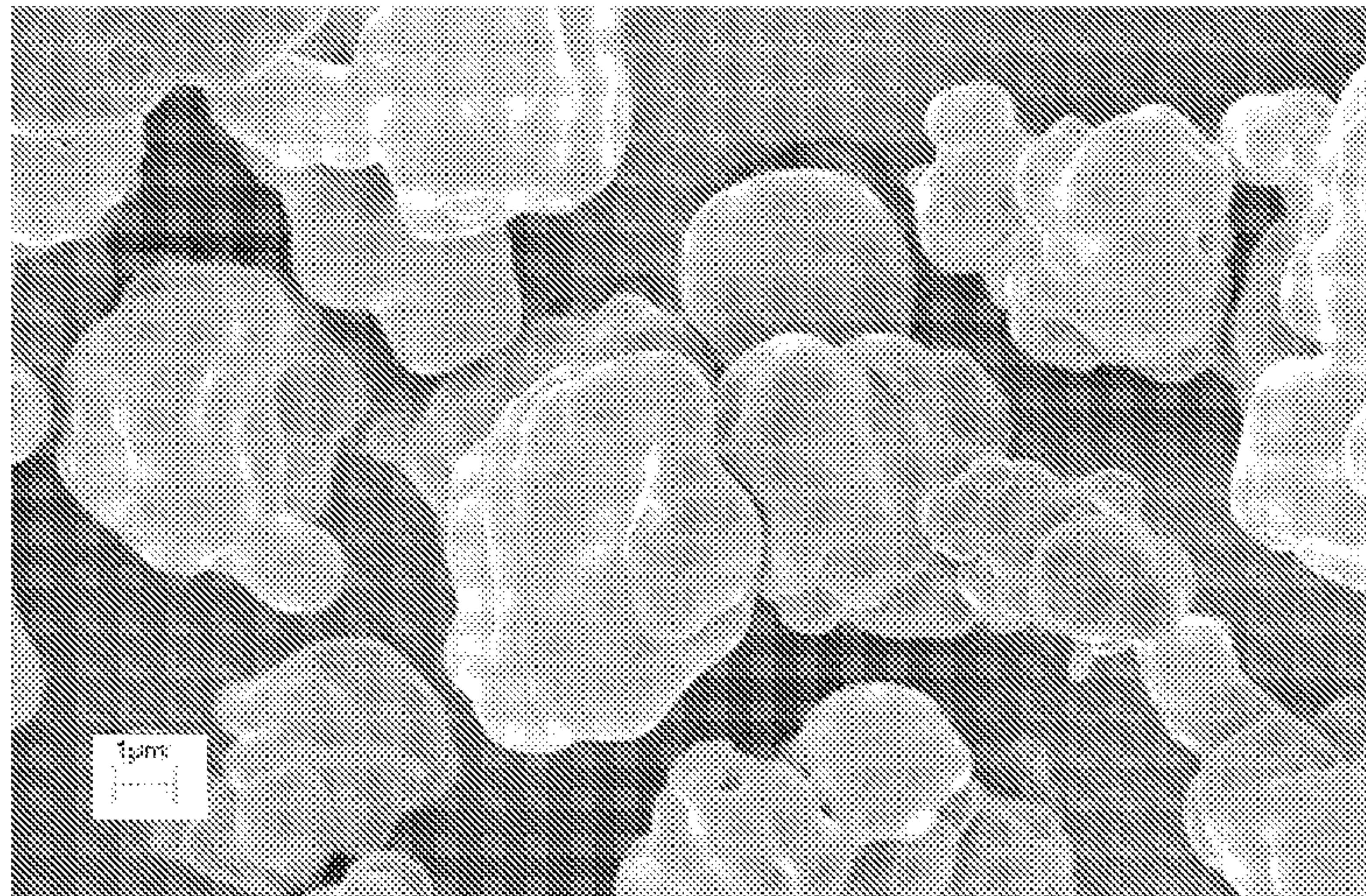
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/02/28
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/09/09
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/08/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2011/052896
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/107422
(30) Priorité/Priority: 2010/03/01 (FR10/00819)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 11/77* (2006.01),
H01J 61/44 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA OPERATIONS, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
BUISSETTE, VALERIE, FR;
LE-MERCIER, THIERRY, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : LUMINOPHORE DE TYPE COEUR/COQUILLE OBTENU PAR TRAITEMENT THERMIQUE D'UN
PRECURSEUR EN PRESENCE DE TETRABORATE DE LITHIUM

(54) Title: CORE-SHELL PHOSPHOR PRODUCED BY HEAT-TREATING A PRECURSOR IN THE PRESENCE OF
LITHIUM TETRABORATE

Figure 3



(57) **Abrégé/Abstract:**

Le luminophore de l'invention est caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé dans lequel on traite thermiquement sous atmosphère réductrice un précurseur comprenant des particules ayant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, ces particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, le traitement thermique ayant lieu en présence, à titre d'agent fondant, de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/107422 A1

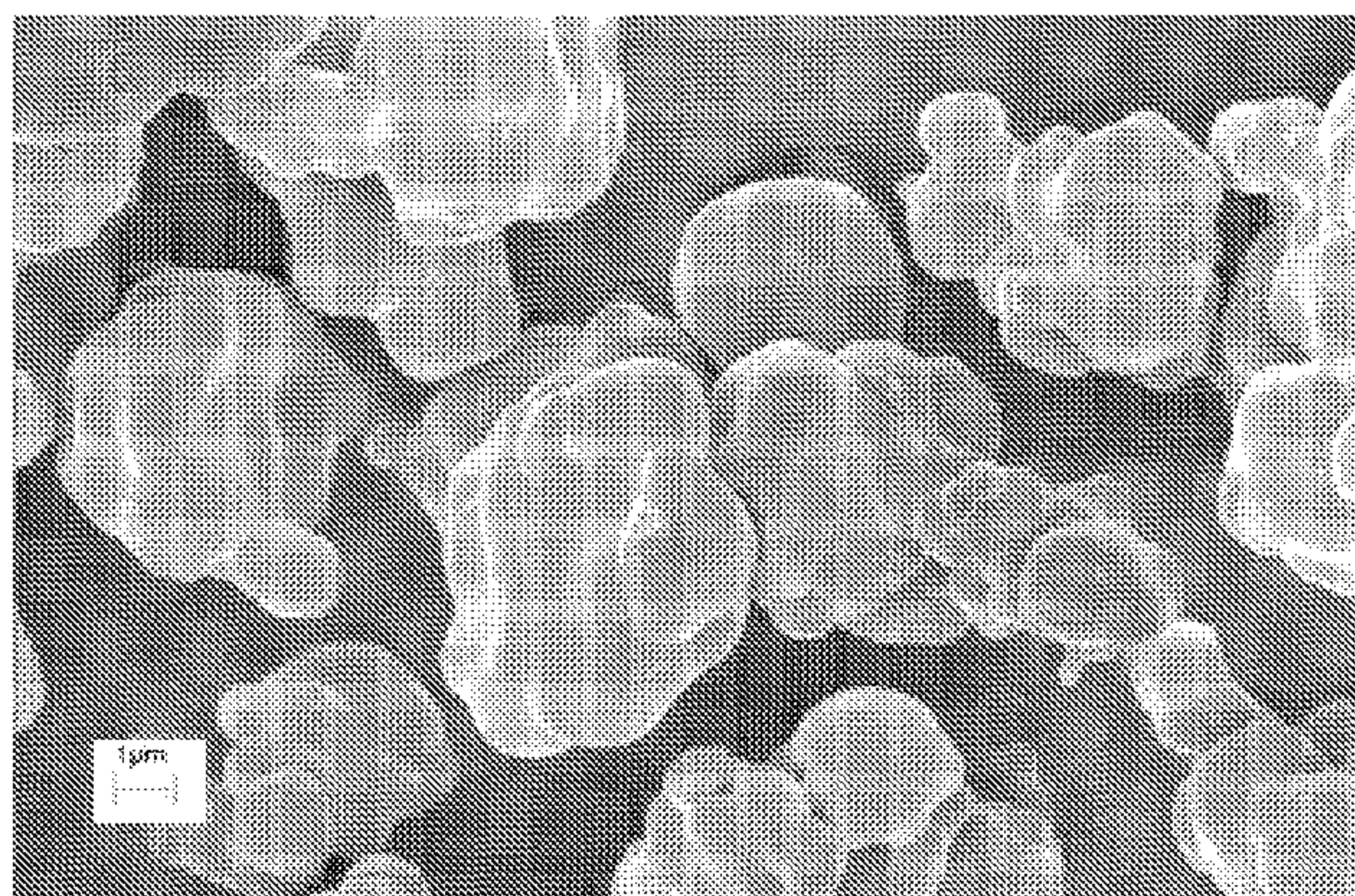
- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/77 (2006.01) *H01J 61/44* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/052896
- (22) Date de dépôt international :
28 février 2011 (28.02.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
10/00819 1 mars 2010 (01.03.2010) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
BUISSETTE, Valérie [FR/FR]; 5 rue du Général Estienne, F-75015 Paris (FR). **LE-MERCIER, Thierry** [FR/FR]; 12 rue du Rhin, F-93110 Rosny-Sous-Bois (FR).
- (74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-Aubervilliers 93300 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CORE-SHELL PHOSPHOR PRODUCED BY HEAT-TREATING A PRECURSOR IN THE PRESENCE OF LITHIUM TETRABORATE

(54) Titre : LUMINOPHORE DE TYPE COEUR/COQUILLE OBTENU PAR TRAITEMENT THERMIQUE D'UN PRECURSEUR EN PRESENCE DE TETRABORATE DE LITHIUM

Figure 3



(57) Abstract : The phosphor of the invention is characterized in that same is capable of being produced by a method in which a precursor including particles having an average diameter of between 1.5 and 15 micrometers is heat-treated under a reducing atmosphere, said particles including a mineral core and a shell containing a composite phosphate of lanthanum and/or cerium, optionally doped with terbium, which covers the mineral core uniformly over a thickness greater than or equal to 300 nm, the heat treatment taking place in the presence of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), as a fluxing agent, in a mass quantity of at most 0.2%, at a temperature of between 1050°C and 1150°C and for a time period of between 2 hours and 4 hours.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/107422 A1

WO 2011/107422 A1 **Publiée :**

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

Le luminophore de l'invention est caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé dans lequel on traite thermiquement sous atmosphère réductrice un précurseur comprenant des particules ayant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, ces particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, le traitement thermique ayant lieu en présence, à titre d'agent fondant, de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

LUMINOPHORE DE TYPE CŒUR/COQUILLE OBTENU PAR TRAITEMENT THERMIQUE D'UN PRECURSEUR EN PRESENCE DE TETRABORATE DE LITHIUM

5

La présente invention concerne un luminophore de type cœur/coquille qui est susceptible d'être obtenu par traitement thermique d'un précurseur en présence de tétraborate de lithium comme agent fondant.

10 Les phosphates mixtes de lanthane, de cérium et de terbium sont bien connus pour leurs propriétés de luminescence. Ils émettent une vive lumière verte lorsqu'ils sont irradiés par certains rayonnements énergétiques de longueurs d'ondes inférieures à celles du domaine visible (rayonnements UV ou VUV pour les systèmes d'éclairage ou de visualisation). Des luminophores exploitant cette propriété sont couramment utilisés à l'échelle industrielle, par
15 exemple dans des lampes fluorescentes trichromatiques, dans des systèmes de rétro-éclairage pour afficheurs à cristaux liquides ou dans des systèmes plasma.

Ces luminophores contiennent des terres rares dont le prix est élevé et est aussi soumis à des fluctuations importantes. La réduction du coût de ces
20 luminophores constitue donc un enjeu important.

De plus la rareté de certaines terres rares comme le terbium conduit à chercher à en réduire la quantité dans les luminophores.

WO 2008/012266 décrit des produits de type cœur/coquille qui répondent à ce besoin de réduction de coût. Ces produits sont obtenus par traitement
25 thermique de précurseurs préalablement préparés par un procédé par voie humide.

On sait que les propriétés de luminescence des luminophores sont fonction de leur cristallinité. Ainsi des produits mieux cristallisés présentent généralement de meilleures propriétés, notamment une meilleure brillance que
30 des produits de même compositions mais moins bien cristallisés. Le degré de cristallisation dépend de la température à laquelle on conduit le traitement thermique lors du passage du précurseur au luminophore.

Des températures élevées favorisent une meilleure cristallisation mais dans ce cas il peut y avoir un risque de frittage du précurseur conduisant à un
35 luminophore dont la taille des particules peut être nettement plus importante que celles du précurseur de départ. Dans ce cas, et notamment lorsque l'on recherche des produits de faible granulométrie, il peut être nécessaire de broyer le luminophore issu du traitement thermique. Un tel broyage, s'il est trop

fort, risque d'induire des défauts de surface sur les particules du luminophore ce qui peut avoir une influence négative sur les propriétés de luminescence.

Il y a donc un besoin pour des luminophores de coût réduit et à propriétés de luminescence encore améliorées.

5 L'objet de l'invention est de proposer un luminophore répondant à ce besoin.

Dans ce but, le luminophore de l'invention est un luminophore du type formé de particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur
10 supérieure ou égale à 300 nm, et il est caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé dans lequel on traite thermiquement sous atmosphère réductrice un précurseur comprenant des particules ayant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, ces particules comprenant
15 un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, le traitement thermique ayant lieu en présence, à titre d'agent fondant, de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à
20 une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des dessins annexés dans lesquels :

25 - la figure 1 est un diffractogramme RX de luminophores comparatifs et d'un luminophore selon l'invention;
- la figure 2 est un cliché obtenu par microscopie à balayage électronique (MEB) de particules d'un luminophore selon l'art antérieur;
- la figure 3 est un cliché obtenu par MEB de particules d'un luminophore
30 selon l'invention.

On précise aussi pour la suite de la description que, sauf indication contraire, dans toutes les gammes ou limites de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses, les gammes ou limites de valeurs ainsi définies couvrant donc toute valeur au moins égale et supérieure à la borne
35 inférieure et/ou au plus égale ou inférieure à la borne supérieure.

Pour la présente description on entend par terre rare les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

5 Le luminophore de l'invention présente des propriétés de luminescence améliorées qui sont la conséquence de son procédé de préparation.

On notera ici que l'invention concerne donc un procédé de préparation d'un luminophore et aussi, en tant que produit nouveau, le luminophore susceptible d'être obtenu par ce procédé. De ce fait tout ce qui est décrit pour
10 le procédé s'applique aussi pour la description des caractéristiques du produit susceptible d'être obtenu par ledit procédé.

Ce procédé de préparation va être décrit en détail ci-dessous.

Une des caractéristiques principales du procédé de l'invention est d'utiliser comme produit de départ un précurseur spécifique.

15 Différents modes de réalisation de ce précurseur peuvent être décrits.

Le précurseur selon un premier mode de réalisation

Le précurseur selon ce premier mode est celui qui est décrit dans WO 2008/012266. On pourra donc pour ce qui concerne les caractéristiques de ce
20 précurseur se référer à l'ensemble de la description de ce document.

On rappellera ci-dessous les caractéristiques principales de ce précurseur qui se présente sous forme de particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium.

25 De façon générale le cœur a un diamètre moyen de 0,5 à 15 microns, par exemple de 0,5 à 14 microns, typiquement de l'ordre de 1 à 10 microns, notamment entre 2 et 9 microns.

Le cœur minéral des particules du précurseur est avantageusement à base d'un phosphate ou d'un oxyde minéral.

30 Par l'expression "à base de", on entend désigner un cœur comprenant au moins 50%, de préférence au moins 70%, et plus préférentiellement au moins 80%, voire 90% en masse du matériau considéré. Selon un mode particulier, le cœur peut être essentiellement constitué par ledit matériau (à savoir en une teneur d'au moins 95% en masse, par exemple au moins 98%,
35 voire ou au moins 99% en masse).

Parmi les phosphates, on peut mentionner les phosphates, notamment les orthophosphates, de terres rares tels que le lanthane, le lanthane et le

cérium, l'yttrium, le gadolinium ou un de leurs phosphates mixtes ainsi que les polyphosphates de terres rares ou d'aluminium.

On peut aussi mentionner les phosphates alcalino-terreux comme $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, le phosphate de zirconium ZrP_2O_7 , les hydroxyapatites d'alcalino-
5 terreux.

Parmi les oxydes, on peut citer en particulier les oxydes de zirconium, de zinc, de titane, de silicium, d'aluminium et des terres rares (notamment Y_2O_3 , Gd_2O_3 et CeO_2).

Par ailleurs, peuvent aussi convenir d'autres composés minéraux tels
10 que les vanadates (YVO_4), les germanates, la silice, les silicates, notamment le silicate de zinc ou de zirconium, les tungstates, les molybdates, les aluminates de métaux alcalino-terreux, éventuellement dopés par une terre rare, comme les aluminates de baryum et/ou de magnésium, tels que MgAl_2O_4 , BaAl_2O_4 , ou $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, les sulfates (par exemple BaSO_4), les
15 borates (par exemple YBO_3 , GdBO_3), les carbonates et les titanates (tel que BaTiO_3).

Enfin, peuvent être appropriés les composés issus des composés précédents tels que les oxydes mixtes, notamment de terres rares, par exemple les oxydes mixtes de zirconium et de cérium, les phosphates mixtes,
20 notamment de terres rares et les phosphovanadates.

En particulier, le matériau du cœur peut présenter des propriétés optiques particulières, notamment des propriétés réflectrices des rayonnements UV.

Selon un mode de réalisation particulier le cœur est à base d'un
25 phosphate de terre rare, tel que le phosphate de lanthane non dopé, ou un oxyde d'aluminium.

Selon un mode de réalisation spécifique, le cœur minéral des particules du précurseur est essentiellement constitué de phosphate de lanthane LaPO_4 .

Le cœur peut être en un matériau dense ce qui correspond en fait à un
30 matériau généralement bien cristallisé ou encore à un matériau dont la surface spécifique est faible.

Par surface spécifique faible, on entend une surface spécifique d'au plus $5 \text{ m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au plus $2 \text{ m}^2/\text{g}$, encore plus particulièrement d'au plus $1 \text{ m}^2/\text{g}$, et notamment d'au plus $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 Le cœur peut être aussi à base d'un matériau stable en température. On entend par là un matériau dont le point de fusion se situe à une température élevée, qui ne se dégrade pas en sous produit gênant pour l'application comme luminophore à cette même température et qui reste cristallisé et donc

qui ne se transforme pas en matériau amorphe toujours à cette même température. La température élevée qui est visée ici est une température au moins supérieure à 900°C, de préférence au moins supérieure à 1000°C et encore plus préférentiellement d'au moins 1200°C.

5 Une possibilité consiste à utiliser pour le cœur un matériau qui combine les caractéristiques précédentes c'est à dire un matériau de faible surface spécifique et stable en température.

A la surface du cœur minéral, le précurseur comprend une couche à base de phosphate mixte (LAP) de lanthane et/ou cérium, éventuellement
10 dopé par du terbium, d'épaisseur moyenne généralement d'au moins 0,3 micron. L'épaisseur de la couche peut être plus particulièrement d'au moins 500 nm. Elle peut être égale ou inférieure à 2000 nm (2 µm), plus particulièrement égale ou inférieure à 1000 nm.

Cette épaisseur peut être notamment comprise entre 0,3 et 1 micron,
15 plus particulièrement entre 0,5 et 0,8 micron.

Les dimensions du cœur et de la coquille du précurseur peuvent être mesurées notamment sur des photographies de MEB de coupes des particules. Ceci s'applique aussi aux précurseurs selon les autres modes de réalisation qui seront décrits plus loin.

20 Dans les particules du précurseur, le phosphate (LAP) est présent sous forme d'une couche homogène. Par "couche homogène", on entend une couche continue, recouvrant totalement le cœur et dont l'épaisseur n'est de préférence jamais inférieure à 300 nm. Cette homogénéité de la répartition du phosphate mixte est notamment visible sur des clichés de microscopie
25 électronique à balayage. Des mesures de diffraction par des rayons X (DRX) mettent en évidence la présence de deux compositions distinctes entre le cœur et la coquille.

Le phosphate (LAP) qui est présent dans la coquille des particules de précurseur peut répondre à la formule générale (I) suivante :

30 $La_{(1-x-y)} Ce_x Tb_y PO_4$ (I)

dans laquelle :

x, éventuellement nul, est compris, inclusivement, entre 0 et 0,95;

y est compris, inclusivement, entre 0,05 et 0,3; et

la somme (x+y) est inférieure ou égale à 1.

35 En règle générale, on préfère que la somme (x+y) reste strictement inférieure à 1, c'est-à-dire que le composé de formule (I) contient du lanthane. Il n'est toutefois pas exclu que cette somme soit égale à 1, auquel cas le composé (I) est un phosphate mixte de cérium et terbium, exempt de lanthane.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le phosphate mixte qui est présent sur la couche externe des particules de précurseur est un LAP au cérium qui répond à la formule (Ia) suivante :



5 dans laquelle :

x est compris, inclusivement, entre 0,1 et 0,5;

y est compris, inclusivement, entre 0,1 et 0,3,

et la somme (x+y) est comprise entre 0,4 et 0,6.

10 Selon un autre mode de réalisation envisageable, le phosphate mixte qui est présent sur la couche externe des particules de précurseur est un LAP sans cérium qui répond à la formule (Ib) suivante :



dans laquelle :

y est compris, inclusivement, entre 0,05 et 0,3;

15 Selon encore un autre mode de réalisation envisageable, le phosphate mixte qui est présent sur la couche externe des particules de précurseur est un LAP sans terbium qui répond à la formule (Ic) suivante :



dans laquelle :

20 y est compris, inclusivement, entre 0,01 et 0,3.

On peut noter que la couche peut comprendre, outre des phosphates mixtes décrits ci-dessus, d'autres composés, par exemple des polyphosphates de terres rares en quantité généralement minoritaire, n'excédant pas 5% par exemple.

25 Le phosphate de la coquille peut comprendre d'autres éléments jouant classiquement un rôle notamment de promoteur des propriétés de luminescence ou de stabilisateur des degrés d'oxydation des éléments cérium et terbium. A titre d'exemple de ces éléments, on peut citer plus particulièrement le bore et d'autres terres rares comme le scandium, l'yttrium,
30 le lutécium et le gadolinium. Lorsque le lanthane est présent, les terres rares précitées peuvent être plus particulièrement présentes en substitution de cet élément. Ces éléments promoteurs ou stabilisateurs sont présents en une quantité généralement d'au plus 1% en masse d'élément par rapport à la masse totale du phosphate de la coquille dans le cas du bore et généralement
35 d'au plus 30% pour les autres éléments mentionnés ci-dessus.

Il est à souligner que, le plus souvent, dans les particules de précurseurs, sensiblement tout le phosphate mixte LAP présent est localisé dans la couche entourant le cœur.

Les particules des précurseurs ont par ailleurs un diamètre moyen global compris entre 1,5 et 15 microns, par exemple entre 3 et 8 microns, plus particulièrement entre 3 et 6 microns ou entre 4 et 8 microns.

D'autre part, les particules de précurseurs ont avantageusement un indice de dispersion faible, cet indice de dispersion étant généralement inférieur à 0,6, de préférence d'au plus 0,5, plus particulièrement inférieur à 0,4.

Le diamètre moyen auquel il est fait référence est la moyenne en volume des diamètres d'une population de particules.

Les valeurs de granulométrie données ici et pour le reste de la description sont mesurées au moyen d'un granulomètre laser, notamment de type Laser Coulter ou Malvern.

Par "indice de dispersion" d'une population de particules, on entend, au sens de la présente description, le rapport σ/m tel que défini ci-dessous :

$$\sigma/m = (\varnothing_{84} - \varnothing_{16}) / (2 \times \varnothing_{50}),$$

où : \varnothing_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{84} ;

\varnothing_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{16} ; et

\varnothing_{50} est le diamètre des particules pour lequel 50% des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{50} .

Le précurseur de ce premier mode peut être préparé par le procédé décrit dans WO 2008/012266.

25 Le précurseur selon un second mode de réalisation

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le précurseur est sous forme de particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane de cérium et de terbium, ces particules présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 6 μm , plus particulièrement entre 3 μm et 5 μm , et le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium répondant à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle x et y vérifient les conditions suivantes :

$$0,4 \leq x \leq 0,7;$$

$$35 \quad 0,13 \leq y \leq 0,17.$$

Plus particulièrement, le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium de la coquille peut répondre à la formule générale (II) dans laquelle x vérifie la condition $0,43 \leq x \leq 0,60$ et plus particulièrement $0,45 \leq x \leq 0,60$.

Plus particulièrement aussi, le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium de la coquille peut répondre à la formule générale (II) dans laquelle y vérifie la condition $0,13 \leq y \leq 0,16$ et plus particulièrement $0,15 \leq y \leq 0,16$.

Selon une variante de ce second mode de réalisation x et y vérifient en même temps les deux conditions particulières données ci-dessus.

Le cœur du précurseur selon ce second mode de réalisation peut avoir un diamètre moyen compris notamment entre 1 et 5,5 μm , plus particulièrement entre 2 et 4,5 μm .

Les autres caractéristiques du précurseur selon ce second mode sont identiques à celle du précurseur selon le premier mode de réalisation. On entend notamment ici la nature et la composition du cœur minéral, l'épaisseur et l'homogénéité de la couche. Ce qui a été décrit dans le premier mode s'applique donc de même ici.

Le précurseur de ce second mode peut être préparé par le procédé décrit dans WO 2008/012266.

Les luminophores obtenus à partir du précurseur de ce second mode de réalisation ont comme avantage de présenter en même temps une granulométrie fine et des propriétés de luminescence tout à fait satisfaisantes.

20 Le précurseur selon un troisième mode de réalisation

On va décrire ci-dessous un autre mode particulier de réalisation de précurseurs utilisables pour la préparation des luminophores de l'invention. Ces précurseurs ont un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte d'au moins une terre rare (Ln), Ln désignant le cérium, le cérium en combinaison avec le terbium, ou le lanthane en combinaison avec le cérium et/ou le terbium, et ils contiennent du potassium ou du sodium dans une teneur d'au plus 7000 ppm. Ces précurseurs ont comme avantage de pouvoir être obtenus par des procédés de préparation mettant en œuvre peu ou pas de nitrates ou d'ammoniaque et ceci sans conséquences négatives sur les propriétés de luminescence des produits obtenus.

On désignera pour la suite de la description de ce troisième mode particulier de réalisation par « précurseur au sodium » le précurseur contenant du sodium et par « précurseur au potassium » le précurseur contenant du potassium.

Il est précisé aussi ici et pour l'ensemble de la description de ce mode de réalisation que la mesure de la teneur en sodium ou en potassium est faite selon deux techniques. La première est la technique de fluorescence X et elle permet de mesurer des teneurs en sodium ou en potassium qui sont d'au

moins 100 ppm environ. Cette technique sera utilisée plus particulièrement pour les précurseurs lesquels les teneurs en sodium ou en potassium sont les plus élevées. La seconde technique est la technique ICP (Inductively Coupled Plasma) – AES (Atomic Emission Spectroscopy) ou ICP – OES (Optical Emission Spectroscopy). Cette technique sera utilisée plus particulièrement ici pour les précurseurs pour lesquels les teneurs en sodium ou en potassium sont les plus faibles, notamment pour les teneurs inférieures à environ 100 ppm.

Le phosphate de la coquille peut présenter trois types de structure cristalline selon les variantes de ce mode de réalisation de l'invention. Ces structures cristallines peuvent être mises en évidence par DRX.

Selon une première variante, le phosphate de la coquille peut tout d'abord présenter une structure cristalline de type monazite.

Selon une seconde variante, le phosphate peut avoir une structure de type rhabdophane.

Enfin, selon une troisième variante, le phosphate de la coquille peut avoir une structure de type mixte rhabdophane/monazite.

La structure de type monazite correspond aux précurseurs ayant subi un traitement thermique à l'issue de leur préparation à une température généralement d'au moins 600°C dans le cas de précurseurs au sodium et d'au moins 650°C dans le cas de précurseurs au potassium.

La structure rhabdophane correspond aux précurseurs soit n'ayant pas subi de traitement thermique à l'issue de leur préparation soit ayant subi un traitement thermique à une température n'excédant généralement pas 400°C.

Le phosphate de la coquille pour les précurseurs n'ayant pas subi de traitement thermique est généralement hydraté; toutefois, de simples séchages, opérés par exemple entre 60 et 100°C, suffisent à éliminer la majeure partie de cette eau résiduelle et à conduire à un phosphate de terres rares substantiellement anhydres, les quantités mineures d'eau restante étant quant à elles éliminées par des calcinations conduites à des températures plus élevées et supérieures à 400°C environ.

La structure de type mixte rhabdophane/monazite correspond aux précurseurs ayant subi un traitement thermique à une température d'au moins 400°C, pouvant aller jusqu'à une température inférieure à 600°C, qui peut être comprise entre 400°C et 500°C.

Selon une variante préférentielle, les phosphates de la coquille sont phasiquement purs, c'est-à-dire que les diffractogrammes DRX ne font apparaître qu'une seule et unique phase monazite ou rhabdophane suivant les

variantes. Néanmoins, le phosphate peut aussi ne pas être phasiquement pur et dans ce cas, le diffractogramme DRX des produits montre la présence de phases résiduelles très minoritaires.

Une caractéristique importante des précurseurs de ce troisième mode de réalisation est la présence de sodium ou de potassium.

Selon des variantes préférées de ce troisième mode de réalisation de l'invention, le sodium ou le potassium sont présents majoritairement dans la coquille (on entend par là au moins 50% du sodium ou du potassium), de préférence essentiellement (on entend par là environ au moins 80% du sodium ou du potassium), voire totalement dans celle-ci.

On peut penser que le sodium ou le potassium, lorsqu'il est dans la coquille, n'est pas présent dans celle-ci simplement en mélange avec les autres constituants du phosphate de la coquille mais qu'il est chimiquement lié avec un ou des éléments chimiques constitutifs du phosphate. Le caractère chimique de cette liaison peut être mis en évidence par le fait qu'un simple lavage, à l'eau pure et sous pression atmosphérique, ne permet pas d'éliminer le sodium ou le potassium présent dans le phosphate de la coquille.

Comme on l'a vu plus haut, la teneur en sodium ou en potassium est d'au plus 7000 ppm, plus particulièrement d'au plus 6000 ppm et encore plus particulièrement d'au plus 5000 ppm dans le cas particulier du sodium. Cette teneur est exprimée, ici et pour l'ensemble de la description de ce troisième mode de réalisation, en masse d'élément sodium ou de potassium par rapport à la masse totale du précurseur.

Encore plus particulièrement, cette teneur en sodium ou en potassium du précurseur peut dépendre des variantes décrites plus haut, c'est-à-dire de la structure cristalline du phosphate de la coquille.

Ainsi, dans le cas où le phosphate de la coquille présente une structure du type monazite cette teneur peut être plus particulièrement d'au plus 4000 ppm et plus particulièrement d'au plus 3000 ppm dans le cas du potassium.

Dans le cas d'un phosphate de la coquille de structure rhabdophane ou mixte rhabdophane/monazite, la teneur en sodium ou en potassium peut être plus élevée que dans le cas précédent. Elle peut être encore plus particulièrement d'au plus 5000 ppm.

La teneur minimale en sodium ou en potassium n'est pas critique. Elle peut correspondre à la valeur minimale détectable par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en sodium. Toutefois, généralement cette teneur minimale est d'au moins 300 ppm, quelle que soit notamment la structure cristalline du phosphate de la coquille.

Elle peut être plus particulièrement d'au moins 1000 ppm. Cette teneur peut être encore plus particulièrement d'au moins 1200 ppm.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la teneur en sodium peut être comprise entre 1400 ppm et 2500 ppm et celle en potassium entre 3000 et
5 4000 ppm.

Selon une variante de ce troisième mode de réalisation particulier de l'invention, le précurseur ne contient, à titre d'élément alcalin, que du sodium ou que du potassium.

Dans ce troisième mode de réalisation particulier, le phosphate de la
10 coquille peut comprendre essentiellement un produit qui répond à la formule générale (III) suivante :



dans laquelle la somme $x+y+z$ est égale à 1 et x peut être compris plus particulièrement entre 0,2 et 0,98 et encore plus particulièrement entre 0,4 et
15 0,95.

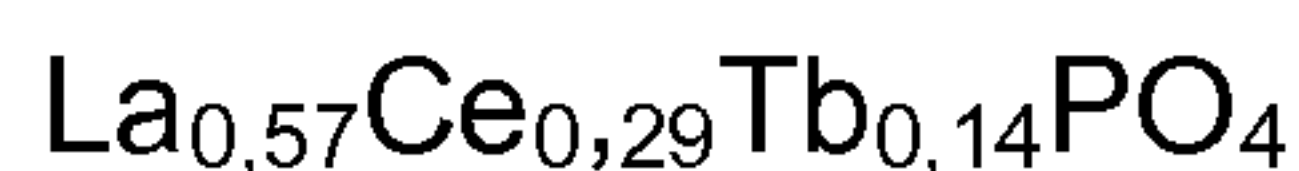
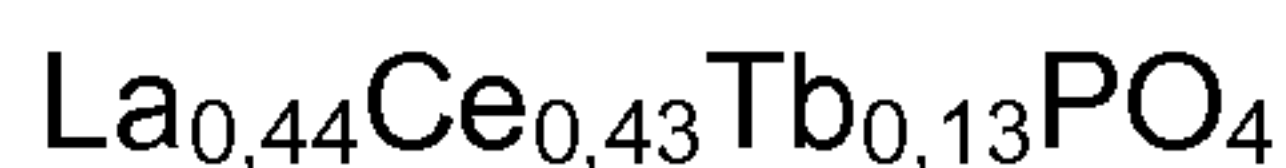
De préférence z est d'au plus 0,5, et z peut être compris entre 0,05 et 0,2 et plus particulièrement entre 0,1 et 0,2.

Si y et z sont tous deux différents de 0, x peut être compris entre 0,2 et 0,7 et plus particulièrement entre 0,3 et 0,6.

Si z est égal à 0, y peut être plus particulièrement compris entre 0,02 et
20 0,5 et encore plus particulièrement entre 0,05 et 0,25.

Si x est égal à 0, z peut être plus particulièrement compris entre 0,1 et 0,4.

On peut mentionner, à titre d'exemples seulement, les compositions plus
25 particulières suivantes :



Là aussi, les autres caractéristiques du précurseur selon ce troisième mode sont identiques à celle du précurseur selon le premier mode de réalisation. On entend encore notamment ici la nature et la composition du cœur minéral, l'épaisseur et l'homogénéité de la couche. Ce qui a été décrit dans le premier mode s'applique donc de même ici.

35

Le procédé de préparation du précurseur selon le troisième mode de réalisation

On va décrire ci-dessous le procédé de préparation du précurseur au sodium.

Le procédé de préparation de ce précurseur est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures d'une ou plusieurs terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des particules du cœur minéral et des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;
- on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la
10 seconde, le pH du milieu ainsi obtenu à une valeur constante et inférieure à 2 ce par quoi on obtient un précipité, la mise à un pH inférieur à 2 de la seconde solution pour la première étape ou le contrôle du pH pour la seconde étape ou les deux étant réalisés au moins en partie avec de la soude;
- on récupère le précipité ainsi obtenu et,
15 - soit, dans le cas de la préparation d'un précurseur dont le phosphate de terre rare de la coquille est de structure cristalline de type monazite, on le calcine à une température d'au moins 600°C;
- soit dans le cas de la préparation d'un précurseur dont le phosphate de terre rare de la coquille est de structure cristalline de type rhabdophane ou de type
20 mixte rhabdophane/monazite, on le calcine, éventuellement, à une température inférieure à 600°C;
- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

Les différentes étapes du procédé vont maintenant être détaillées.

- 25 Selon l'invention, on réalise une précipitation directe et à pH contrôlé d'un phosphate de terre rare (Ln), et ceci en faisant réagir une première solution contenant des chlorures d'une ou plusieurs terres rares (Ln), ces éléments étant alors présents dans les proportions requises pour l'obtention du produit de composition désirée, avec une deuxième solution contenant des ions
30 phosphates ainsi que des particules du cœur minéral, ces particules étant maintenues à l'état dispersé dans ladite solution.

- 35 On choisit un cœur sous forme de particules ayant une granulométrie adaptée à celle de la composition que l'on cherche à préparer. Ainsi, on peut utiliser notamment un cœur ayant un diamètre moyen compris notamment entre 1 et 10 μm et ayant un indice de dispersion d'au plus 0,7 ou d'au plus 0,6. De préférence, les particules sont de morphologie isotrope, avantageusement sensiblement sphérique.

Selon une première caractéristique importante du procédé, un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution de chlorures de la ou des terres rares doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates.

Selon une deuxième caractéristique importante du procédé selon l'invention, le pH initial de la solution contenant les ions phosphates doit être inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2.

Selon une troisième caractéristique, le pH du milieu de précipitation doit ensuite être contrôlé à une valeur de pH inférieure à 2, et de préférence comprise entre 1 et 2.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition d'un composé basique dans la solution contenant les ions phosphates, et ceci simultanément à l'introduction dans cette dernière de la solution contenant les chlorures de terres rares. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur. La valeur de consigne fixée correspondra avantageusement au pH initial (inférieur à 2) de la solution contenant les ions phosphates.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Les concentrations des chlorures de terres rares dans la première solution peuvent varier dans de larges limites. Ainsi, la concentration totale en terres rares peut être comprise entre 0,01 mol/litre et 3 mol/litre.

On notera enfin que la solution de chlorures de terres rares peut comprendre en outre d'autres sels métalliques, notamment des chlorures, comme par exemple des sels des éléments promoteurs ou stabilisateurs décrits plus haut, c'est-à-dire de bore et d'autres terres rares.

Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des chlorures de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble.

Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait, entre les deux solutions, un rapport molaire PO_4/Ln supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

Comme souligné ci-avant dans la description, la solution contenant les ions phosphates et les particules du cœur minéral doit présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de chlorures de terres rares) un pH inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2. Aussi, si la solution utilisée ne présente pas naturellement un tel pH, ce dernier est amené à la valeur convenable désirée soit par ajout d'un composé basique, soit par ajout d'un acide (par exemple de l'acide chlorhydrique, dans le cas d'une solution initiale à pH trop élevé).

Par la suite, au cours de l'introduction de la solution contenant le ou les chlorures de terres rares, le pH du milieu de précipitation diminue progressivement; aussi, selon l'une des caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention, dans le but de maintenir le pH du milieu de précipitation à la valeur constante de travail désirée, laquelle doit être inférieure à 2 et de préférence comprise entre 1 et 2, on introduit simultanément dans ce milieu un composé basique.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, le composé basique qui est utilisé soit pour amener le pH initial de la seconde solution contenant les ions phosphates à une valeur inférieure à 2 soit pour le contrôle du pH lors de la précipitation est, au moins en partie, de la soude. Par « au moins en partie » on entend qu'il est possible d'utiliser un mélange de composés basiques dont au moins un est de la soude. L'autre composé basique peut être par exemple de l'ammoniaque. Selon un mode de réalisation préférentiel on utilise un composé basique qui est uniquement la soude et selon un autre mode de réalisation encore plus préférentiel on utilise la soude seule et pour les deux opérations précitées c'est-à-dire à la fois pour amener le pH de la seconde solution à la valeur convenable et pour le contrôle du pH de précipitation. Dans ces deux modes de réalisation préférentiels on diminue ou on supprime le rejet de produits azotés qui pourraient être apportés par un composé basique comme l'ammoniaque.

A l'issue de l'étape de précipitation, on obtient directement un phosphate, de terre rare (Ln) déposé comme coquille sur les particules de cœur minéral, éventuellement additivé par d'autres éléments. La concentration globale en terres rares dans le milieu final de précipitation, est alors avantageusement supérieure à 0,25 mol/litre.

A l'issue de la précipitation il est possible éventuellement d'effectuer un mûrissement en maintenant le milieu réactionnel obtenu précédemment à une température située dans la même gamme de température que celle à laquelle la précipitation a eu lieu et pendant une durée qui peut être comprise entre un
5 quart d'heure et une heure par exemple.

Le précipité peut être récupéré par tout moyen connu en soi, en particulier par simple filtration. En effet, dans les conditions du procédé selon l'invention, on précipite un composé contenant un phosphate de terre rare non
gélatineux et filtrable.

10 Le produit récupéré est ensuite lavé, par exemple avec de l'eau, puis séché.

Le produit peut ensuite être soumis à un traitement thermique ou calcination.

15 Cette calcination peut être mise en œuvre ou non et à différentes températures selon la structure du phosphate que l'on cherche à obtenir.

La durée de calcination est généralement d'autant plus faible que la température est élevée. A titre d'exemple uniquement, cette durée peut être comprise entre 1 et 3 heures.

Le traitement thermique se fait généralement sous air.

20 Généralement la température de calcination est d'au plus 400°C environ dans le cas d'un produit dont le phosphate de la coquille est à structure rhabdophane, structure qui est aussi celle présentée pour le produit non calciné issu de la précipitation. Pour le produit dont le phosphate de la coquille est de structure mixte rhabdophane/monazite, la température de calcination
25 est généralement d'au moins 400°C et elle peut aller jusqu'à une température inférieure à 600°C. Elle peut être comprise entre 400°C et 500°C.

Pour l'obtention d'un précurseur dont le phosphate de la coquille est de structure monazite, la température de calcination est d'au moins 600°C et elle peut être comprise entre 700°C environ et une température qui est inférieure à
30 1000°C, plus particulièrement d'au plus 900°C environ.

Selon une autre caractéristique importante du procédé de préparation, le produit issu de la calcination ou encore de la précipitation en cas d'absence de traitement thermique est ensuite redispersé dans de l'eau chaude.

35 Cette redispersion se fait en introduisant le produit solide dans l'eau et sous agitation. La suspension ainsi obtenue est maintenue sous agitation pendant une durée qui peut être comprise entre 1 et 6 heures environ, plus particulièrement entre 1 et 3 heures environ.

La température de l'eau peut être d'au moins 30°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et elle peut être comprise entre environ 30°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C, sous pression atmosphérique. Il est possible de conduire cette opération sous pression, par exemple dans un autoclave, à
 5 une température qui peut être alors comprise entre 100°C et 200°C, plus particulièrement entre 100°C et 150°C.

Dans une dernière étape on sépare par tout moyen connu en soi, par exemple par simple filtration le solide du milieu liquide. Il est possible éventuellement de répéter, une ou plusieurs fois, l'étape de redispersion dans
 10 les conditions décrites plus haut, éventuellement à une température différente de celle à laquelle a été conduite la première redispersion.

Le produit séparé peut être lavé, à l'eau notamment, et peut être séché.

Le procédé de préparation du précurseur au potassium va être décrit ci-dessous.

15 Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures d'une ou plusieurs terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des particules du cœur minéral et des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;
- 20 - on contrôle au cours de l'introduction de la première solution dans la seconde, le pH du milieu ainsi obtenu à une valeur constante et inférieure à 2 ce par quoi on obtient un précipité, la mise à un pH inférieur à 2 de la seconde solution pour la première étape ou le contrôle du pH pour la seconde étape ou les deux étant réalisés au moins en partie avec de la potasse;
- 25 - on récupère le précipité ainsi obtenu et,
 - soit, dans le cas de la préparation d'un précurseur dont le phosphate de terre rare de la coquille est de structure cristalline de type monazite, on le calcine à une température d'au moins 650°C, plus particulièrement entre 700°C et 900°C;
 - 30 - soit dans le cas de la préparation d'un précurseur dont le phosphate de terre rare de la coquille est de structure cristalline de type rhabdophane ou de type mixte rhabdophane/monazite, on le calcine, éventuellement, à une température inférieure à 650°C;
 - on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du
 35 milieu liquide.

Comme on le voit, ce procédé est très proche de celui qui a été décrit pour la préparation du précurseur au sodium les différences se trouvant essentiellement dans les températures de calcination. Tout ce qui a été décrit

plus haut pour la préparation du précurseur au sodium s'applique donc ici pour celle du précurseur au potassium, la potasse étant utilisée à la place de la soude.

5 Le procédé de préparation du luminophore de l'invention

Le procédé de préparation du luminophore de l'invention comprend un traitement thermique du précurseur tel que décrit selon les différents modes de réalisation ci-dessus.

10 Ce traitement thermique est conduit sous atmosphère réductrice (H_2 , N_2/H_2 ou Ar/H_2 par exemple).

15 Selon une caractéristique essentielle de l'invention il se fait en présence d'un flux, ou agent fondant, qui est le tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$). L'agent fondant est mélangé avec le précurseur à traiter dans une quantité de tétraborate qui est d'au plus 0,2% en masse de tétraborate par rapport à l'ensemble agent fondant + précurseur. Cette quantité peut être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 0,2%.

La température du traitement est comprise entre 1050°C et 1150°C. La durée du traitement est comprise entre 2 et 4 heures, cette durée s'entendant comme une durée en palier à la température donnée précédemment.

20 Après traitement, les particules sont avantageusement lavées, de manière à obtenir un luminophore le plus pur possible et dans un état désaggloméré ou faiblement aggloméré. Dans ce dernier cas, il est possible de désagglomérer le luminophore en lui faisant subir un traitement de désagglomération dans des conditions douces, par exemple en utilisant un broyeur à boulets.

25 Le luminophore ainsi obtenu est formé de particules présentant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, plus particulièrement entre 4 et 8 microns.

30 Par ailleurs, ces particules présentent le plus souvent une granulométrie très homogène avec un indice de dispersion inférieur à 0,6, par exemple inférieur à 0,5.

35 On peut noter que le traitement thermique selon le procédé de l'invention induit une variation faible entre la taille des particules de précurseurs et celles des luminophores. Cette variation est généralement d'au plus 20%, plus particulièrement d'au plus 10%. De ce fait il n'est pas nécessaire de broyer le luminophore pour ramener sa taille moyenne de particule à la taille moyenne des particule du précurseur de départ. Ceci est particulièrement intéressant

dans le cas où l'on cherche à préparer des luminophores fins, par exemple de diamètre moyen de particule inférieur à 10 μ .

L'absence de broyage et la mise en œuvre d'une simple désagglomération dans le procédé de préparation des luminophores permet
5 d'obtenir des produits qui ne présentent pas de défauts de surface ce qui contribue à améliorer les propriétés de luminescence de ces produits. Les clichés MEB des produits montrent en effet que leur surface est substantiellement lisse. En particulier, ceci a pour effet de limiter l'interaction des produits avec le mercure lorsque ceux-ci sont mis en œuvre dans des
10 lampes à vapeur de mercure et donc de constituer un avantage dans leur utilisation.

Le fait que la surface des luminophores de l'invention est substantiellement lisse peut aussi être mis en évidence par la mesure de la surface spécifique de ces luminophores. En effet, ces luminophores, qui
15 présentent donc une structure cœur/coquille, possèdent une surface spécifique qui est nettement inférieure, par exemple d'environ 30%, à celle de produits qui n'ont pas été préparés par le procédé de l'invention.

Un luminophore selon l'invention, de composition et de taille de particules données présentera, par rapport à un luminophore de même composition et de
20 même taille une meilleure cristallinité et donc des propriétés de luminescence supérieures. Cette cristallinité améliorée peut être mise en évidence lorsque l'on compare l'intensité I1 du pic de diffraction en DRX correspondant à la coquille à celle I2 du pic correspondant au cœur. Par rapport à un produit comparatif de même composition mais qui n'a pas été préparé par le procédé
25 de l'invention le rapport I1/I2 est plus élevé pour le produit selon l'invention.

Les luminophores de l'invention présentent des propriétés de luminescence intenses dans le vert pour des excitations électromagnétiques correspondant aux divers domaines d'absorption du produit.

Ainsi, les luminophores à base de cérium et de terbium de l'invention
30 peuvent être utilisés dans les systèmes d'éclairage ou de visualisation présentant une source d'excitation dans la gamme UV (200 – 280 nm), par exemple autour de 254 nm. On notera en particulier les lampes trichromatiques à vapeur de mercure, les lampes pour rétro-éclairage des systèmes à cristaux liquides, sous forme tubulaire ou planaire (LCD Back
35 Lighting).

Les luminophores à base de terbium de l'invention sont également de bons candidats comme luminophores verts pour les systèmes à excitation VUV (ou "plasma"), que sont par exemple les écrans plasma et les lampes

trichromatiques sans mercure, notamment les lampes à excitation Xénon (tubulaires ou planaires).

Les luminophores de l'invention peuvent également être utilisés comme luminophores verts dans des dispositifs à excitation par diode électroluminescente. Ils peuvent être notamment utilisés dans des systèmes excitable
5 dans le proche UV.

Ils peuvent être également utilisés dans des systèmes de marquage à excitation UV.

Les luminophores de l'invention peuvent être mis en œuvre dans les systèmes de lampes et d'écrans par des techniques bien connues, par exemple par sérigraphie, par électrophorèse ou par sédimentation.
10

Ils peuvent également être également dispersés dans des matrices organiques (par exemple, des matrices plastiques ou des polymères transparents sous UV ...), minérales (par exemple, de la silice) ou hybrides organo-minérales.
15

L'invention concerne aussi, selon un autre aspect, les dispositifs luminescents du type précité, comprenant les luminophores (L) de l'invention à titre de source de luminescence verte.

Ces dispositifs peuvent être des dispositifs à excitation UV, notamment des lampes trichromatiques, en particulier à vapeur de mercure, des lampes de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, des écrans plasma, des lampes à excitation Xénon, des dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et des systèmes de marquage à excitation UV.
20

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans les exemples qui suivent, les produits préparés sont caractérisés en termes de granulométrie, morphologie et composition par les méthodes suivantes.
25

Mesures granulométriques

Les diamètres de particules ont été déterminés au moyen d'un granulomètre laser Coulter (Malvern 2000) sur un échantillon de particules dispersé aux ultrasons (100 W) dans l'eau pendant 5 minutes.
30

Microscopie électronique

Les clichés de MEB sont réalisés sur une coupe (microtomie) des particules, en utilisant un microscope MEB haute résolution de type JEOL 2010 FEG. La résolution spatiale de l'appareil pour les mesures de composition chimique par EDS (spectroscopie à dispersion en énergie) est < 2 nm. La corrélation des morphologies observées et des compositions chimiques
35

mesurées permet de mettre en évidence la structure cœur-coquille, et de mesurer sur les clichés l'épaisseur de la coquille.

Les mesures de composition chimique par EDS sont réalisées par analyse de diffraction aux rayons X, sur des clichés effectués par STEM
5 HAADF. La mesure correspond à une moyenne effectuée sur au moins deux spectres. La résolution spatiale pour la composition est suffisante pour distinguer les compositions du cœur et de la coquille.

Diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes X ont été réalisés en utilisant la raie K_{α} avec du
10 cuivre comme anti-cathode, selon la méthode Bragg-Brentano. La résolution est choisie de manière à être suffisante pour séparer les raies du LaPO_4 : Ce, Tb et du LaPO_4 , de préférence, elle est $\Delta(2\Theta) < 0,02^{\circ}$.

EXEMPLE 1

15 Cet exemple concerne la préparation d'un précurseur de type cœur/coquille à cœur en phosphate de lanthane et à coquille en phosphate de lanthane, de cérium et de terbium.

Etape 1 : Préparation d'un cœur en phosphate de lanthane

Dans 500 mL d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (1,725 mol/L)
20 préalablement amenée à pH 1,8 par addition d'ammoniaque, et portée à 60°C , sont ajoutés, en une heure, 500 mL d'une solution de nitrate de lanthane (1,5 mol/L). Le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,9 par addition d'ammoniaque.

A l'issue de l'étape de précipitation, le milieu réactionnel est encore
25 maintenu 1h à 60°C . Le précipité est ensuite aisément récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air. La poudre obtenue est ensuite soumise à un traitement thermique à 900°C sous air.

Le produit ainsi obtenu, caractérisé par diffraction des rayons X, est un
orthophosphate de lanthane LaPO_4 , de structure monazite. La taille des
30 particules (D_{50}) est de $5,0 \mu\text{m}$, avec un indice de dispersion de 0,4.

La poudre est ensuite calcinée 4h à 1200°C sous air. On obtient alors un
phosphate de terre rare de phase monazite et de taille des particules (D_{50}) de
5,3 μm , avec un indice de dispersion de 0,4. Le produit est ensuite
désaggloméré dans un broyeur à boulets jusqu'à obtenir une taille moyenne
35 de particules (D_{50}) de $4,3 \mu\text{m}$. Il présente une surface spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Etape 2 : Synthèse d'un précurseur cœur-coquille $\text{LaPO}_4 - \text{LaCeTbPO}_4$

Dans un bécher de 1 litre, on prépare une solution de nitrates de terres
rares (Solution A) comme suit : on mélange 29,37 g d'une solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

à 2,8 M (d = 1,678 g/L), 20,84 g d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 2,88 M (d = 1,715 g/L), et 12,38 g d'une solution de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ à 2M (d=1,548), et 462 mL d'eau permutée, soit un total de 0,1 mol de nitrates de terres rares, de composition $(\text{La}_{0,49}\text{Ce}_{0,35}\text{Tb}_{0,16})(\text{NO}_3)_3$.

5 Dans un réacteur de 2 litres, on introduit (Solution B), on introduit 340 ml d'eau permutée, à laquelle on ajoute 13,27 g H_3PO_4 Normapur 85% (0,115 mole) puis de l'ammoniaque NH_4OH 28%, pour atteindre un pH de 1,5. La solution est portée à 60°C. Dans le pied de cuve ainsi préparé, on ajoute ensuite 23,4 g d'un phosphate de lanthane issu de l'étape 1. On régule en pH
10 à 1,5 avec NH_4OH 28%. La solution A précédemment préparée est ajoutée sous agitation au mélange avec une pompe péristaltique à 10ml/mn, en température (60°C), et sous régulation de pH à 1,5. Le mélange obtenu est mûri 1h à 60°C. A l'issue du mûrissement, la solution présente un aspect blanc laiteux. On laisse refroidir jusqu'à 30°C et l'on vidange le produit. Il est ensuite
15 filtré sur fritté, et lavé par deux volumes d'eau, puis séché et calciné 2h à 900°C sous air.

On obtient alors un phosphate de terre rare de phase monazite, présentant deux phases cristallines monazite de compositions distinctes, à savoir LaPO_4 et $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$. La taille des particules (D_{50}) est de 6,3 μm ,
20 avec un indice de dispersion de 0,5.

Le produit présente par observation en MEB sur une coupe de produit une morphologie typique de type cœur-coquille. Le produit présente une quantité en terbium de 66 g de Tb_4O_7 par kg de luminophore.

25 EXEMPLE 2 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore de type cœur-coquille qui n'est pas obtenu par le procédé de l'invention.

La poudre de précurseur obtenue à l'issue de l'étape 2 de l'exemple 1 est calcinée pendant 2h sous atmosphère Ar/H_2 (5% d'hydrogène) à une
30 température de 1100°C. On obtient à l'issue de cette étape un luminophore de type cœur-coquille. La taille des particules (D_{50}) est de 6,8 μm , avec un indice de dispersion de 0,38.

Le luminophore obtenu présente un diagramme de DRX caractéristique d'un composé cœur-coquille. La position des pics indique que la composition
35 de la coquille est identique à la composition de la coquille du précurseur issu de l'étape 2 de l'exemple 1.

Il présente une morphologie de surface proche de celle du précurseur, avec une surface spécifique de 0,54 m^2/g .

La figure 2 est un cliché MEB de particules du luminophore qui montre que leur surface n'est pas lisse.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

5 Cet exemple concerne l'obtention d'un luminophore de type cœur-coquille qui n'est pas obtenu par le procédé de l'invention.

Le précurseur obtenu à l'issue de l'étape 2 de l'exemple 1 est calciné à 1025°C, pendant 3h, sous atmosphère réductrice Ar/H₂ (5% d'hydrogène), en présence de 0,5% en poids de borate de lithium Li₂B₄O₇ par rapport à la
10 quantité de précurseur.

Les particules présentent une surface lisse et un D₅₀ de 6,8 µm. La surface spécifique mesurée est de 0,26 m²/g.

EXEMPLE 4

15 Cet exemple concerne l'obtention d'un luminophore de type cœur-coquille selon l'invention.

Le précurseur obtenu à l'issue de l'étape 2 de l'exemple 1 est calciné à 1100°C, pendant 4h, sous atmosphère réductrice Ar/H₂ (5% d'hydrogène), en présence de 0,1% en poids de borate de lithium Li₂B₄O₇ par rapport à la
20 quantité de précurseur.

Le luminophore obtenu présente un diagramme de DRX caractéristique d'un composé cœur-coquille.

Les particules présentent une surface lisse et un D₅₀ de 6,8 µm. La surface spécifique mesurée est de 0,28 m²/g. Par MET on mesure une
25 épaisseur de la coquille de 500 nm en moyenne.

La figure 3 est un cliché MEB de particules du luminophore qui montre que leur surface est lisse.

EXEMPLE 5 COMPARATIF

30 Cet exemple concerne l'obtention d'un luminophore cœur-coquille qui n'est pas obtenu par le procédé de l'invention.

Le précurseur obtenu à l'issue de l'étape 2 de l'exemple 1 est calciné à 1100°C, pendant 2h, sous atmosphère réductrice Ar/H₂ (5% d'hydrogène), en présence de 1% en poids de borate de lithium Li₂B₄O₇ par rapport à la quantité
35 de précurseur cœur-coquille.

Le luminophore obtenu présente un diagramme de DRX caractéristique d'un composé cœur-coquille.

Les particules présentent une surface est lisse et elles présentent un D_{50} de 8,3 μm . La surface spécifique mesurée est de 0,24 m^2/g .

On donne dans le tableau ci-dessous les différentes caractéristiques des produits des exemples.

Exemple	PL	D50 (σ/m)	Indice de cristallinité
2 comparatif	100	6,8 (0,38)	1,1
3 comparatif	98	6,8 (0,43)	1,8
4	102	6,8 (0,39)	1,7
5 comparatif	95	8,3 (0,5)	2,6

PL désigne le rendement de photoluminescence. Dans le tableau le rendement du luminophore de l'exemple 2 est pris comme référence, avec une valeur de 100. Les mesures ont été faites par intégration du spectre d'émission entre 450 nm et 700 nm, sous excitation à 254 nm, mesuré sur un spectrophotomètre Jobin –Yvon.

L'indice de cristallinité de la coquille est mesurée par le rapport de cristallinité I_1/I_2 I_2 étant l'intensité des pics de diffraction du cœur (au pic maximum entre 28,4 et 28,6 degrés) et I_1 celle du pic de la coquille (au pic maximum entre 28,6 et 29 degrés). Une coquille bien cristallisée se caractérise par un indice de cristallinité élevé.

On retrouve sur la figure 1 les diffractogrammes pour les luminophores des exemples 2 à 5.

Les données du tableau font bien apparaître les propriétés intéressantes du produit de l'invention ainsi que les avantages procurés par son procédé de préparation lorsque l'on prend comme point de comparaison le produit de l'exemple 2 qui a été obtenu par un procédé de l'art antérieur.

Ainsi, le produit de l'exemple 4 selon l'invention présente par rapport à celui de l'exemple 2 une meilleure cristallinité avec un rendement de photoluminescence amélioré et une granulométrie identique à celle du produit de l'exemple 2 ce qui traduit une absence de frittage lors de la calcination.

Le produit de l'exemple 3 n'a pas été obtenu par un procédé présentant l'ensemble des caractéristiques du procédé de l'invention. Ce produit est bien cristallisé mais il présente une perte de rendement de photoluminescence par rapport au produit comparatif.

Le produit de l'exemple 5, qui n'a pas non plus été obtenu par un procédé présentant l'ensemble des caractéristiques du procédé de l'invention, présente aussi une baisse du rendement de photoluminescence et surtout une augmentation importante de la granulométrie des particules ainsi que de l'indice de dispersion, conséquence d'un frittage des particules lors de la calcination du précurseur.

REVENDICATIONS

1- Luminophore formé de particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé dans lequel on traite thermiquement sous atmosphère réductrice un précurseur comprenant des particules ayant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, ces

5 particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, le traitement thermique ayant lieu en présence, à titre d'agent fondant, de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité

10 massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1050°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

2- Luminophore selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel la coquille des particules du précurseur recouvre le cœur minéral sur une épaisseur comprise entre 0,3 et 1 micron, plus particulièrement entre 0,5 et 0,8 micron.

20

3- Luminophore selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel le cœur minéral des particules du précurseur est à base d'un phosphate ou d'un oxyde minéral, plus particulièrement un phosphate de terre rare ou un oxyde d'aluminium.

25

4- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel le phosphate mixte de la coquille des particules du précurseur répond à la formule générale (I) suivante :

30



dans laquelle :

35 x est compris, inclusivement, entre 0 et 0,95;
y est compris, inclusivement, entre 0,05 et 0,3; et
la somme (x+y) est inférieure ou égale à 1.

5- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel le phosphate mixte de la coquille des particules du précurseur répond à la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

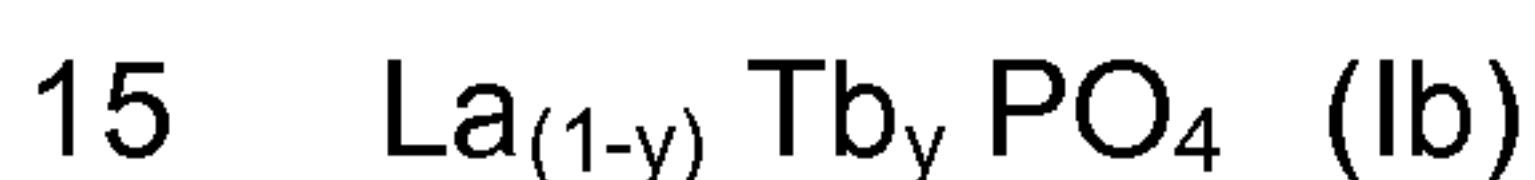
x est compris, inclusivement, entre 0,1 et 0,5;

y est compris, inclusivement, entre 0,1 et 0,3,

et la somme (x+y) est comprise entre 0,4 et 0,6.

10

6- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel le phosphate mixte de la coquille des particules du précurseur répond à la formule générale (Ib) suivante :



dans laquelle :

y est compris, inclusivement, entre 0,05 et 0,3;

ou encore à la formule (Ic) suivante :



20 dans laquelle :

y est compris, inclusivement, entre 0,01 et 0,3.

7- Luminophore selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel les particules du précurseur présentent un diamètre moyen compris entre 3 et 6 μm et en ce que le phosphate de lanthane, de cérium et de terbium répond à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle x et y vérifient les conditions suivantes :

30 $0,4 \leq x \leq 0,7$;

$0,13 \leq y \leq 0,17$.

8- Luminophore selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé précité dans lequel la coquille du précurseur est à base d'un phosphate mixte d'au moins une terre rare (Ln), Ln désignant le cérium, le cérium en combinaison avec le terbium, ou le lanthane en combinaison avec le cérium et/ou le terbium, le précurseur contenant du potassium ou du sodium dans une teneur d'au plus 7000 ppm.

35

9- Luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est formé de particules présentant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, plus particulièrement entre 4 et 8 microns, et un indice de dispersion inférieur à 0,6.

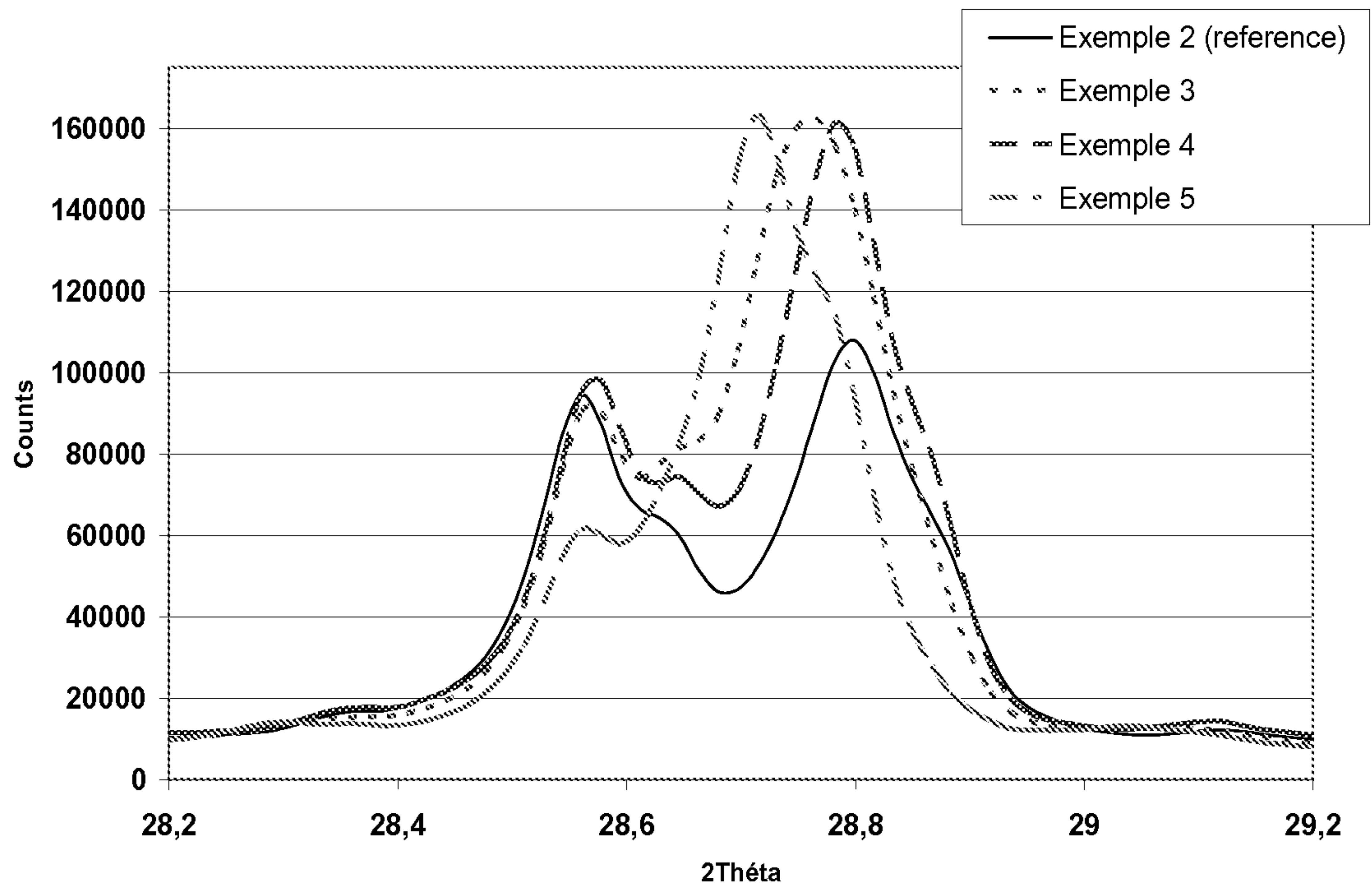
10- Procédé de préparation d'un luminophore selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite thermiquement un précurseur comprenant des particules ayant un diamètre moyen compris entre 1,5 et 15 microns, ces particules comprenant un cœur minéral et une coquille à base d'un phosphate mixte de lanthane et/ou de cérium, éventuellement dopé par du terbium, recouvrant de façon homogène le cœur minéral sur une épaisseur supérieure ou égale à 300 nm, le traitement thermique ayant lieu en présence, à titre d'agent fondant, de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dans une quantité massique d'au plus 0,2%, à une température comprise entre 1100°C et 1150°C et sur une durée comprise entre 2 heures et 4 heures.

11- Utilisation d'un luminophore selon l'une des revendications 1 à 9, dans des dispositifs à excitation UV, notamment dans des lampes trichromatiques, notamment à vapeur de mercure, les lampes de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, les écrans plasma, les lampes à excitation Xénon, les dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et les systèmes de marquage à excitation UV.

12- Dispositif luminescent comprenant un luminophore selon l'une des revendications 1 à 9 à titre de source de luminescence verte.

13- Dispositif luminescent selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un dispositif à excitation UV, notamment de lampes trichromatiques, notamment à vapeur de mercure, de lampes de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, d'écrans plasma, de lampes à excitation Xénon, de dispositifs à excitation par diodes électroluminescentes et de systèmes de marquage à excitation UV.

Figure 1



2/2

Figure 2

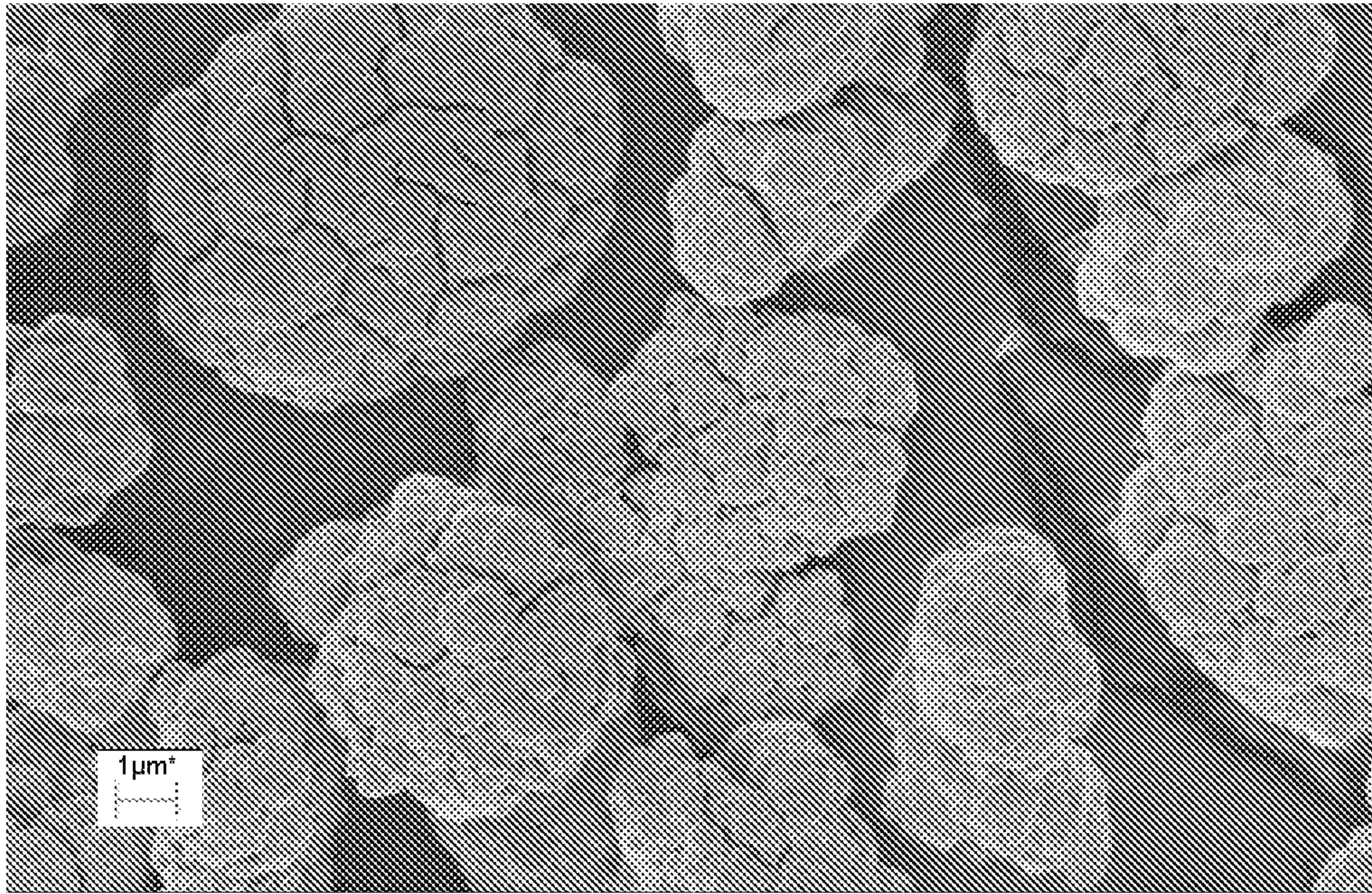


Figure 3

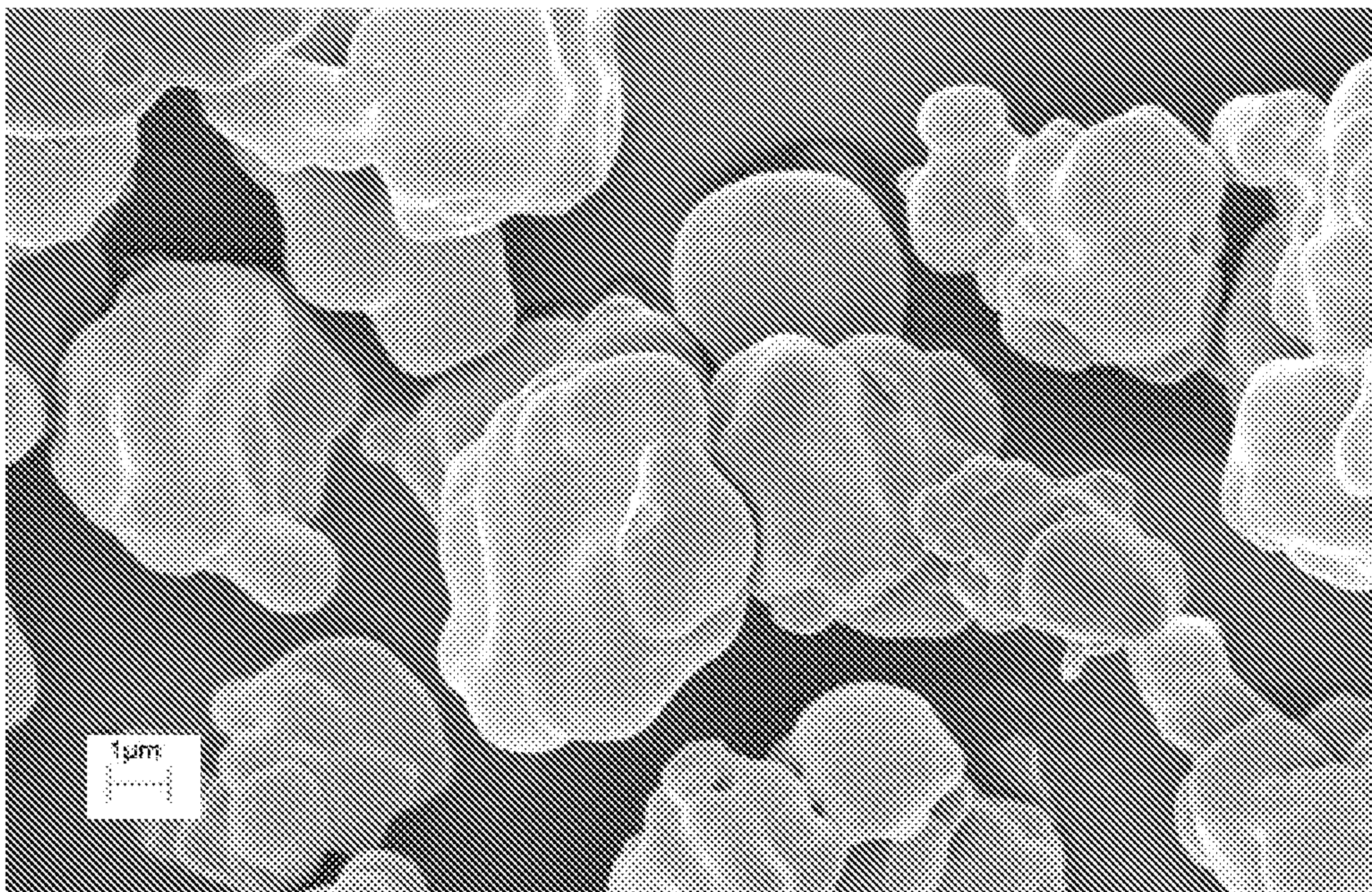


Figure 3

