



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2741979 C 2015/02/24

(11)(21) **2 741 979**

(12) **BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/11/18  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/05/27  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/02/24  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/04/28  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2009/065395  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/057923  
(30) Priorité/Priority: 2008/11/20 (FR FR 08/06505)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 11/81*(2006.01),  
*C01B 25/45*(2006.01), *C09K 11/77*(2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
BUISSETTE, VALERIE, FR;  
LE-MERCIER, THIERRY, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
RHODIA OPERATIONS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE TERBIUM, EVENTUELLEMENT AVEC DU LANTHANE,  
LUMINOPHORE ISSU DE CE PHOSPHATE ET PROCEDES DE PREPARATION DE CEUX-CI

(54) Title: CERIUM AND/OR TERBIUM PHOSPHATE, OPTIONALLY WITH LANTHANUM, PHOSPHOR RESULTING  
FROM SAID PHOSPHATE, AND METHODS FOR MAKING SAME

**(57) Abrégé/Abstract:**

Le phosphate de terre rare (Ln) de l'invention, Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, présente une structure cristalline soit de type rhabdophane avec une teneur en sodium d'au plus 6000 ppm soit de type monazite la teneur en sodium étant d'au plus 4000 ppm. Le phosphate est obtenu par précipitation d'un chlorure de terre rare à pH maintenu constant inférieur à 2 puis calcination et redispersion dans l'eau chaude. L'invention concerne aussi un luminophore obtenu par calcination à au moins 1000°C du phosphate.



## (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  
27 mai 2010 (27.05.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

**WO 2010/057923 A3**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C09K 11/81* (2006.01)      *C09K 11/77* (2006.01)  
*C01B 25/45* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2009/065395

(22) Date de dépôt international :  
18 novembre 2009 (18.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR 08/06505 20 novembre 2008 (20.11.2008) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** et al.; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-Aubervilliers 93300 (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

15 juillet 2010

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,



**WO 2010/057923 A3**

(54) Title : CERIUM AND/OR TERBIUM PHOSPHATE, OPTIONALLY WITH LANTHANUM, PHOSPHOR RESULTING FROM SAID PHOSPHATE, AND METHODS FOR MAKING SAME

(54) Titre : PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE TERBIUM, EVENTUELLEMENT AVEC DU LANTHANE, LUMINOPHORE ISSU DE CE PHOSPHATE ET PROCEDES DE PREPARATION DE CEUX-CI

(57) Abstract : The invention relates to a rare earth element phosphate (Ln), where Ln is either at least one rare earth element selected from cerium and terbium, or lanthanum in combination with at least one of the above two rare earth elements, having a crystalline structure either of the rhabdophane type with a sodium content of 6000 ppm at most, or of the monazite type with a sodium content of 4000 ppm at most. The phosphate is obtained by the precipitation of a rare earth element chloride at a constant pH lower than 2, and then calcining and redispersing the same in hot water. The invention also relates to a phosphor obtained by calcining the phosphate at at least 1000°C.

(57) Abrégé : Le phosphate de terre rare (Ln) de l'invention, Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, présente une structure cristalline soit de type rhabdophane avec une teneur en sodium d'au plus 6000 ppm soit de type monazite la teneur en sodium étant d'au plus 4000 ppm. Le phosphate est obtenu par précipitation d'un chlorure de terre rare à pH maintenu constant inférieur à 2 puis calcination et redispersion dans l'eau chaude. L'invention concerne aussi un luminophore obtenu par calcination à au moins 1000°C du phosphate.

PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE TERBIUM, EVENTUELLEMENT  
AVEC DU LANTHANE, LUMINOPHORE ISSU DE CE PHOSPHATE ET  
PROCEDES DE PREPARATION DE CEUX-CI

5

La présente invention concerne un phosphate de cérium et/ou de terbium, éventuellement avec du lanthane, un luminophore issu de ce phosphate ainsi que des procédés de préparation de ceux-ci.

Les phosphates mixtes de lanthane, terbium et cérium et les phosphates mixtes de lanthane et de terbium, désignés ci-après d'une manière générale par LAP, sont bien connus pour leurs propriétés de luminescence. Par exemple, lorsqu'ils contiennent du cérium et du terbium, 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 exemple dans des lampes fluorescentes trichromatiques, dans des systèmes de rétro-éclairage pour afficheurs à cristaux liquides ou dans des systèmes plasma.

On connaît plusieurs procédés de préparation des LAP. Ces procédés sont de deux types. Il y a tout d'abord des procédés dits par "voie sèche", où on effectue une phosphatation d'un mélange d'oxydes ou d'un oxyde mixte en présence de phosphate de diammonium. Ces procédés, qui peuvent être éventuellement relativement longs et compliqués, posent surtout un problème pour le contrôle de la taille et de l'homogénéité chimique des produits obtenus. L'autre type de procédés regroupe ceux dits par "voie humide où on réalise une synthèse, en milieu liquide, d'un phosphate mixte des terres rares ou d'un mélange de phosphates de terre rare.

Ces différentes synthèses conduisent à des phosphates mixtes nécessitant, pour leur application en luminescence, un traitement thermique à haute température, environ 1100°C, sous atmosphère réductrice, généralement en présence d'un agent fondant ou flux. En effet, pour que le phosphate mixte soit un luminophore le plus efficace possible, il faut que le terbium et, le cas échéant, le cérium soient le plus possible à l'état d'oxydation 3+.

Les méthodes par voie sèche et par voie humide précitées présentent l'inconvénient de conduire à des luminophores de granulométrie non contrôlée, notamment insuffisamment resserrée, ce qui est encore accentué

par la nécessité du traitement thermique d'activation à haute température, sous flux et sous atmosphère réductrice, qui, en général, induit encore des perturbations dans la granulométrie, conduisant ainsi à des particules de luminophores non homogènes en tailles, pouvant en outre contenir des 5 quantités plus ou moins importantes d'impuretés liées notamment à l'emploi du flux, et présentant au final des performances en luminescence insuffisantes.

Il a été proposé dans la demande de brevet EP 0581621 un procédé permettant d'améliorer la granulométrie des LAP, avec une distribution granulométrique resserrée, ce qui conduit à des luminophores particulièrement 10 performants. Le procédé décrit met en œuvre plus particulièrement des nitrates comme sels de terres rares et préconise l'utilisation de l'ammoniaque comme base ce qui a comme inconvénient un rejet de produits azotés. En conséquence si le procédé conduit bien à des produits performants sa mise en œuvre peut être rendue plus compliquée pour être en conformité avec les 15 législations à caractère écologique de plus en plus contraignantes qui proscrivent ou limitent de tels rejets.

Il est certes possible d'utiliser notamment des bases fortes autres que l'ammoniaque comme les hydroxydes alcalins mais celles-ci induisent la présence d'alcalins dans les LAP et cette présence est considérée comme 20 susceptible de dégrader les propriétés de luminescence des luminophores lors de leur utilisation, notamment dans les lampes à vapeur de mercure.

Il y a donc actuellement un besoin pour des procédés de préparation mettant en œuvre peu ou pas de nitrates ou d'ammoniaque, ou encore ne nécessitant pas l'utilisation de flux lors de la préparation des luminophores et 25 ceci sans conséquences négatives sur les propriétés de luminescence des produits obtenus.

Un objet de l'invention est la mise au point d'un procédé de préparation de LAP limitant le rejet de produits azotés, voire sans rejet de ces produits.

Un autre objet de l'invention est de fournir des luminophores qui 30 présentent néanmoins les mêmes propriétés que celles des luminophores actuellement connus, voire des propriétés supérieures.

A cet effet, selon un premier aspect, l'invention fournit un phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des 35 deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline soit de type rhabdophane soit de type mixte rhabdophane/monazite et en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 6000 ppm.

L'invention concerne aussi un phosphate de terre rare (Ln), Ln ayant la même signification que précédemment, et qui est caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 4000 ppm.

L'invention concerne également un phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite, en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 4000 ppm et en ce qu'après calcination à une température d'au moins 1000°C il conduit à un luminophore à base du phosphate de terre rare (Ln) qui présente une structure cristalline de type monazite et qui contient du sodium dans une teneur d'au plus 350 ppm.

Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 350 ppm.

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation d'un phosphate selon l'invention caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures de terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;
- 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 soude;

- on récupère le précipité ainsi obtenu et on le calcine à une température d'au moins 600°C;
- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation d'un luminophore selon l'invention, caractérisé en ce qu'on calcine à une température d'au moins 1000°C un phosphate selon l'invention ou un phosphate obtenu par le procédé selon l'invention.

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un dispositif du type système à plasma, lampe à vapeur de mercure, lampe de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, lampe trichromatique sans mercure, dispositif à excitation par diode électroluminescente, système de marquage à excitation UV, caractérisé en ce qu'il comprend ou en ce qu'il est fabriqué en utilisant un luminophore selon l'invention ou un luminophore obtenu par le procédé selon l'invention.

Les luminophores de l'invention, malgré la présence d'un alcalin, le sodium, présentent de bonnes propriétés de luminescence et une bonne durabilité. Ils peuvent même présenter un meilleur rendement de luminescence que les produits connus.

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 divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

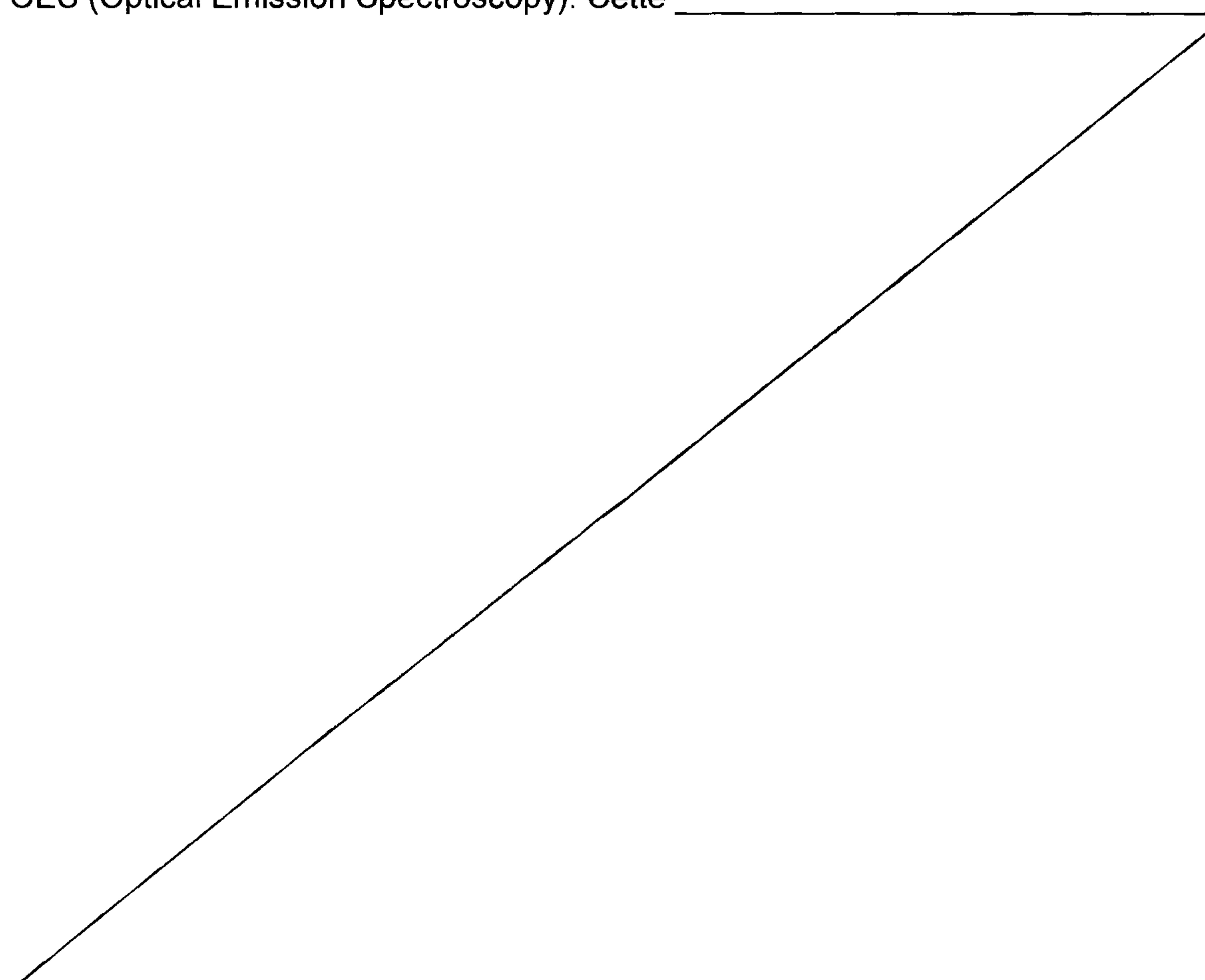
On précise aussi pour la suite de la description que, sauf indication contraire, dans toutes les gammes ou limites de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses, les gammes ou limites de valeurs ainsi définies couvrant donc toute valeur au moins égale et supérieure à la borne inférieure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

En ce qui concerne les teneurs en sodium mentionnées dans la suite de la description pour les phosphates et les luminophores, on notera que sont données des valeurs minimales et des valeurs maximales. On doit comprendre que l'invention

couvre toute plage de teneur en sodium définie par l'une quelconque de ces valeurs minimales avec l'une quelconque de ces valeurs maximales.

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

Il est précisé aussi ici et pour l'ensemble de la description que la mesure de la teneur en sodium est faite selon deux techniques. La première est la technique de fluorescence X et elle permet de mesurer des teneurs en sodium qui sont d'au moins 100 ppm environ. Cette technique sera utilisée plus particulièrement pour les phosphates ou précurseurs ou les luminophores pour lesquels les teneurs en sodium 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 ou les luminophores pour lesquels les teneurs en sodium sont les plus faibles, notamment pour les teneurs inférieures à environ 100 ppm.

Comme cela a été vu plus haut, l'invention concerne deux types de produits : des phosphates, appelés aussi par la suite précurseurs, et des luminophores obtenus à partir de ces précurseurs. Les luminophores ont, eux, des propriétés de luminescence suffisantes pour les rendre directement utilisables dans les applications souhaitées. Les précurseurs n'ont pas de propriétés de luminescence ou éventuellement des propriétés de luminescence trop faibles pour une utilisation dans ces mêmes applications.

Ces deux types de produits vont maintenant être décrits plus précisément.

#### Les phosphates ou précurseurs

Les phosphates de l'invention se présentent selon deux modes de réalisation qui diffèrent l'un de l'autre par la structure cristallographique des produits. Les caractéristiques communes à ces deux modes de réalisation vont être décrites tout d'abord.

Les phosphates de l'invention sont essentiellement, la présence d'autres espèces phosphatées résiduelles étant en effet possible et, préférentiellement, totalement de type orthophosphate de formule  $\text{LnPO}_4$ ,  $\text{Ln}$  étant tel que défini plus haut.

Les phosphates de l'invention sont des phosphates de cérium ou de terbium ou encore d'une combinaison de ces deux terres rares. Ce peut être aussi des phosphates de lanthane en combinaison avec au moins une de ces deux terres rares précitées et ce peut être aussi tout particulièrement des phosphates de lanthane, de cérium et de terbium.

Les proportions respectives de ces différentes terres rares peuvent varier dans de larges limites et, plus particulièrement, dans les gammes des valeurs qui vont être données ci-dessous. Ainsi, les phosphates de l'invention comprennent essentiellement un produit qui peut répondre à la formule générale (1) suivante :



dans laquelle la somme  $x+y+z$  est égale à 1 et au moins un de  $y$  et de  $z$  est différent de 0.

Dans la formule (1) ci-dessus,  $x$  peut être compris plus particulièrement entre 0,2 et 0,98 et encore plus particulièrement entre 0,4 et 0,95.

La présence des autres espèces phosphatées résiduelles mentionnées plus haut peut entraîner que le rapport molaire Ln (ensemble des terres rares)/PO<sub>4</sub> puisse être inférieur à 1 pour l'ensemble du phosphate.

Si au moins un de x et de y est différent de 0 dans la formule (1), de 5 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.

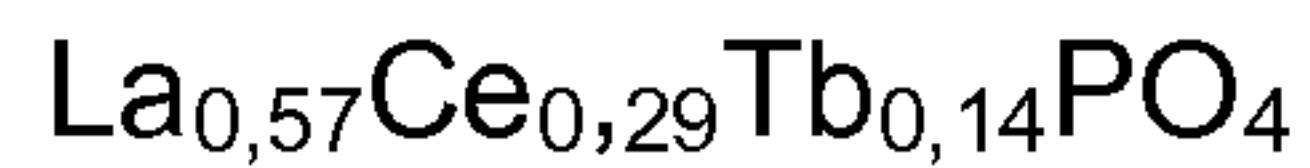
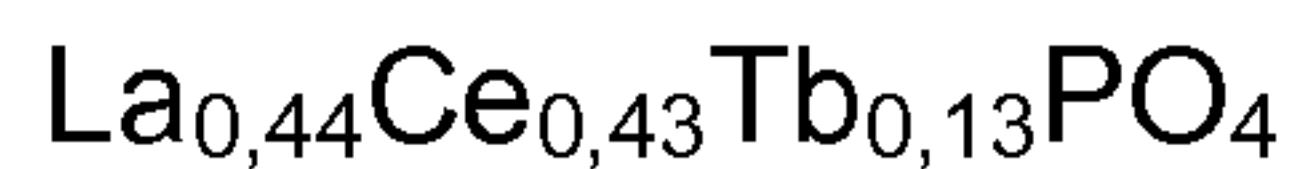
Si y et z sont tous deux différents de 0, x peut être compris entre 0,2 et 0,7 et plus particulièrement entre 0,3 et 0,6.

Si z est égal à 0, y peut être plus particulièrement compris entre 0,02 et 10 0,5 et encore plus particulièrement entre 0,05 et 0,25.

Si y est égal à 0, z peut être plus particulièrement compris entre 0,05 et 0,6 et encore plus particulièrement entre 0,08 et 0,3.

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

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



Le phosphate de l'invention 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 25 particulièrement le bore et d'autres terres rares comme le scandium, l'yttrium, 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 30 masse totale du phosphate de l'invention dans le cas du bore et généralement d'au plus 30% pour les autres éléments mentionnés ci-dessus.

Les phosphates de l'invention se caractérisent aussi par leur granulométrie.

Ils sont en effet constitués de particules présentant généralement une 35 taille moyenne comprise entre 1 et 15 µm, plus particulièrement entre 2 µm et 6 µm.

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 de type Malvern sur un échantillon de particules dispersées dans l'eau aux ultrasons (130 W) pendant 1 minute 30 secondes.

5 Par ailleurs, les particules ont de préférence un faible indice de dispersion, typiquement d'au plus 0,5 et de préférence d'au plus 0,4.

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

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

10 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

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

Cette définition de l'indice de dispersion donnée ici pour les particules des précurseurs s'applique aussi pour le reste de la description aux luminophores.

Une caractéristique importante des phosphates de l'invention et 20 commune aux deux modes de réalisation est la présence de sodium. La quantité de sodium dépend du mode de réalisation. On peut penser que le sodium n'est pas présent dans le phosphate simplement en mélange avec les autres constituants de celui-ci mais qu'il est chimiquement lié avec un ou des éléments chimiques constitutifs du phosphate.

25 Selon un mode de réalisation particulier les phosphates ne contiennent que du sodium à titre d'alcalin.

Les deux modes de réalisation des phosphates de l'invention ont par ailleurs des caractéristiques plus spécifiques qui vont être décrites ci-dessous.

Pour le premier mode de réalisation de l'invention, le phosphate présente 30 une structure cristalline de type rhabdophane ou de type mixte rhabdophane/monazite.

Les structures cristallines auxquelles il est fait référence ici et dans le reste de la description peuvent être mise en évidence par la technique de diffraction aux rayons X (DRX).

35 Les phosphates peuvent avoir ainsi une structure de type rhabdophane et ils peuvent être dans ce cas phasiquement purs, c'est-à-dire que les diagrammes DRX ne font apparaître qu'une seule et unique phase rhabdophane. Néanmoins, les phosphates de l'invention peuvent aussi ne pas

être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

Les phosphates peuvent avoir aussi une structure de type mixte rhabdophane/monazite.

- 5 La structure rhabdophane ou mixte rhabdophane/monazite correspond aux phosphates 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 inférieure à 600°C, notamment comprise entre 400°C et 500°C.
- 10 La teneur en sodium du phosphate selon ce premier mode de réalisation est d'au plus 6000 ppm, plus particulièrement d'au plus 5000 ppm. Cette teneur est exprimée, ici et pour l'ensemble de la description, en masse d'élément sodium par rapport à la masse totale du phosphate.

15 La teneur minimale en sodium 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 en sodium est généralement d'au moins 300 ppm, plus particulièrement d'au moins 1200 ppm.

20 Le phosphate de structure cristalline de type rhabdophane est constitué de particules elles-mêmes constituées d'une agrégation de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 35 nm. Cette taille peut varier en fonction de la température du traitement thermique ou de la calcination subie par le précurseur lors de sa préparation.

25 Il est précisé ici et pour l'ensemble de la description que la valeur mesurée en DRX correspond à la taille du domaine cohérent calculé à partir de la largeur de la raie principale de diffraction correspondant au plan cristallographique (012). On utilise pour cette mesure le modèle de Scherrer, tel que décrit dans l'ouvrage Théorie et technique de la radiocristallographie, A.Guinier, Dunod, Paris, 1956.

30 Il faut noter que la description qui vient d'être faite sur la taille des cristallites s'applique essentiellement au cas des phosphates de structure rhabdophane car la détermination de cette taille par la technique DRX devient beaucoup plus difficile dans le cas d'une structure de type mixte rhabdophane/monazite.

35 Cette taille de cristallite qui est plus importante que celles de phosphates de l'art antérieur obtenus après un traitement thermique à même température et pouvant présenter en outre la même taille de particules traduit une meilleure cristallisation des produits.

Les phosphates du premier mode de réalisation n'ayant pas subi de traitement thermique sont généralement hydratés; 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 des phosphates 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.

Pour le second mode de réalisation les phosphates présentent une structure cristalline de type monazite ce qui correspond à des produits qui sont obtenus après un traitement thermique plus poussé que dans le cas des phosphates du premier mode et opéré à une température d'au moins 600°C, avantageusement comprise entre 700 et 1000°C.

Comme pour le mode de réalisation précédent, les phosphates peuvent être dans ce cas phasiquement purs, c'est-à-dire que les diagrammes DRX ne font apparaître qu'une seule et unique phase monazite. Néanmoins, les phosphates de l'invention peuvent aussi ne pas être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

La teneur en sodium du phosphate selon ce second mode de réalisation est d'au plus 4000 ppm, plus particulièrement d'au plus 3000 ppm.

Comme pour le premier mode de réalisation, la teneur minimale en sodium n'est pas critique et 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 en sodium est généralement d'au moins 300 ppm, plus particulièrement d'au moins 1200 ppm.

Les phosphates de structure cristalline monazite sont constitués de particules elles-mêmes constituées d'une agrégation de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 40 nm, plus particulièrement d'au moins 80 nm et encore plus particulièrement d'au moins 100 nm, cette taille variant aussi en fonction de la température de calcination subi par le précurseur lors de sa préparation. Là encore, on peut faire ici la même remarque que précédemment en ce qui concerne la meilleure cristallisation des phosphates de l'invention par rapport aux phosphates de même structure de l'art antérieur.

Bien que les phosphates ou précurseurs selon l'invention présentent, pour ceux ayant subi une calcination ou un traitement thermique à une température généralement supérieure à 600°C, et avantageusement comprise

entre 800 et 900°C, des propriétés de luminescence à des longueurs d'onde variables selon la composition du produit et après exposition à un rayon de longueur d'onde donné (par exemple émission à une longueur d'onde d'environ 550 nm, c'est-à-dire dans le vert après exposition à un rayon de longueur d'onde de 254 nm pour les phosphate de lanthane, de cérium et de terbium), il est possible et même nécessaire d'améliorer encore ces propriétés de luminescence en procédant sur les produits à des post-traitements, et ceci afin d'obtenir un véritable luminophore directement utilisable en tant que tel dans l'application souhaitée.

On comprend que la frontière entre un simple phosphate de terres rares et un réel luminophore reste arbitraire, et dépend du seul seuil de luminescence à partir duquel on considère qu'un produit peut être directement mis en œuvre de manière acceptable par un utilisateur.

Dans le cas présent, et de manière assez générale, on peut considérer et identifier comme précurseurs de luminophores des phosphates de terres rares selon l'invention qui n'ont pas été soumis à des traitements thermiques supérieurs à environ 900°C, car de tels produits présentent généralement des propriétés de luminescence que l'on peut juger comme ne satisfaisant pas au critère minimum de brillance des luminophores commerciaux susceptibles d'être utilisés directement et tels quels, sans aucune transformation ultérieure.

A l'inverse, on peut qualifier de luminophores, les phosphates de terres rares qui, éventuellement après avoir été soumis à des traitements appropriés, développent des brillances convenables, et suffisantes pour être utilisés directement par un applicateur, par exemple dans des lampes ou des écrans de télévision.

La description des luminophores selon l'invention va être faite ci-dessous.

#### Les luminophores

Les luminophores de l'invention présentent des caractéristiques communes avec les phosphates ou précurseurs qui viennent d'être décrits.

Ainsi, ils présentent les mêmes caractéristiques de granulométrie que ceux-ci, c'est à dire une taille moyenne de particule comprise entre 1 et 15 µm avec un indice de dispersion d'au plus 0,5. Tout ce qui a été décrit plus haut au sujet de la granulométrie pour les précurseurs s'applique de même ici.

Ils présentent aussi, sous une forme d'orthophosphate de même formule que celle donnée plus haut, une composition sensiblement identique à celle des précurseurs. Les proportions relatives de lanthane, cérium et terbium qui ont été données plus haut pour les précurseurs s'appliquent aussi ici. De

même, ils peuvent comprendre les éléments promoteurs ou stabilisateurs qui ont été mentionnés plus haut pour les phosphates et dans les proportions indiquées.

Les luminophores ont une structure cristalline de type monazite. Selon un mode de réalisation préférentiel, les luminophores de l'invention sont phasiquement purs, c'est-à-dire que les diagrammes DRX ne font apparaître que la seule et unique phase monazite. Néanmoins, les luminophores de l'invention peuvent aussi ne pas être phasiquement purs et dans ce cas, les diagrammes DRX des produits montrent la présence de phases résiduelles très minoritaires.

Les luminophores de l'invention contiennent du sodium dans une teneur d'au plus 350 ppm, plus particulièrement d'au plus 250 ppm et encore plus particulièrement d'au plus 100 ppm. Cette teneur est exprimée, là aussi, en masse d'élément sodium par rapport à la masse totale du luminophore.

La teneur minimale en sodium n'est pas critique. Là aussi, comme pour les phosphates, elle peut correspondre à la valeur minimale détectable par la technique d'analyse utilisée pour mesurer la teneur en sodium. Toutefois, généralement cette teneur est d'au moins 10 ppm et plus particulièrement d'au moins 50 ppm.

Selon un mode de réalisation particulier les luminophores ne contiennent pas d'autre élément que le sodium en tant qu'élément alcalin.

Les luminophores de l'invention sont constitués de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 250 nm. Cette longueur, qui est mesurée par la même technique que pour les précurseurs, peut varier en fonction de la température du traitement thermique ou de la calcination subi par le luminophore lors de sa préparation.

Cette longueur de cohérence peut être d'au moins 290 nm.

Comme pour les précurseurs, on observe aussi ici que cette longueur de cohérence est plus importante que celles des luminophores de l'art antérieur obtenus après un traitement thermique à même température et pouvant présenter en outre la même taille de particules. Cela traduit là encore une meilleure cristallisation des produits ce qui est bénéfique pour leur propriété de luminescence, notamment pour le rendement de luminescence.

Les particules constituant les luminophores de l'invention peuvent avoir une forme sensiblement sphérique. Ces particules sont denses.

Les procédés de préparation des précurseurs et des luminophores de l'invention vont maintenant être décrits.

Les procédés de préparation des phosphates ou précurseurs

Le premier procédé qui va être décrit concerne la préparation des précurseurs selon le premier mode de réalisation, c'est-à-dire ceux à structure cristalline soit de type rhabdophane soit de type mixte rhabdophane/monazite.

- 5 Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures de terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant 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, éventuellement, on le calcine à une

15 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.

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 phosphates.

25 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.

30 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.

35 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 5 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 10 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 15 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, 20 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  $\text{PO}_4/\text{Ln}$  supérieur à 1, et avantageusement 25 compris entre 1,1 et 3.

Comme souligné ci-avant dans la description, la solution contenant les ions phosphates 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 30 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 35 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), 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 quart d'heure et une heure par exemple.

Le précipité de phosphate 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 phosphate de terre rare non gélatineux et aisément filtrable.

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. La température et la durée de cette calcination sont fonction de la structure cristalline souhaitée pour le phosphate qui en sera issu. Généralement une température de calcination jusqu'à environ 400°C permet d'obtenir un produit à structure rhabdophane, structure qui est aussi celle présentée par le produit non calciné issu de la précipitation. Pour la structure mixte rhabdophane/monazite, la température de calcination est généralement

d'au moins 400°C environ et elle peut aller jusqu'à une température inférieure à 600°C; elle peut être comprise ainsi entre 400°C et 500°C.

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.

La taille de cristallite du phosphate sera d'autant plus grande que la température de calcination sera élevée.

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

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 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 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.

On obtient ainsi le phosphate de terre rare (Ln) à structure rhabdophane ou rhabdophane/monazite de l'invention et présentant les teneurs requises en sodium.

Le procédé de préparation des phosphates de terre rare (Ln) selon le second mode de réalisation de l'invention, c'est-à-dire à structure cristalline de type monazite est très proche de celui qui vient d'être décrit. Il n'en diffère que par le fait que le produit issu de la précipitation est calciné à une température d'au moins 600°C. Ce qui a été décrit plus haut pour les étapes précédentes dans le procédé de préparation des phosphates du premier mode s'applique donc de même ici pour le procédé de préparation des phosphates du second mode.

Le traitement thermique ou calcination peut se faire plus particulièrement à une température comprise entre 800 et 900°C.

Là encore, la taille de cristallite du phosphate sera d'autant plus grande que la température de calcination sera élevée.

5 La suite du procédé et notamment l'étape de redispersion dans l'eau est identique à celle décrite plus haut pour les phosphate selon le premier mode de réalisation.

Le procédé de préparation des luminophores

10 Les luminophores de l'invention sont obtenus par calcination à une température d'au moins 1000°C d'un phosphate ou précurseur selon les deux modes de réalisation tels que décrits plus haut ou d'un phosphate ou précurseur obtenu par les procédés qui ont aussi été décrits précédemment. Cette température peut être comprise entre 1000°C et 1300°C environ.

15 Par ce traitement, les phosphates ou précurseurs sont transformés en luminophores efficaces.

La calcination peut se faire sous air, sous gaz inerte mais aussi et de préférence sous atmosphère réductrice ( $H_2$ ,  $N_2/H_2$  ou  $Ar/H_2$  par exemple) afin, dans ce dernier cas, de convertir l'ensemble des espèces Ce et Tb à leur état d'oxydation (+III).

20 De manière connue, la calcination peut se faire en présence d'un flux ou agent fondant comme, par exemple, le fluorure de lithium, le tétraborate de lithium, le chlorure de lithium, le carbonate de lithium, le phosphate de lithium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium, l'oxyde de bore et l'acide borique et les phosphates d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

25 Dans le cas de l'utilisation d'un flux, on obtient un luminophore qui présente des propriétés de luminescence qui, généralement, sont au moins équivalentes à celles des luminophores connus. L'avantage de l'invention le plus important ici est que les luminophores proviennent de précurseurs qui sont eux-mêmes issus d'un procédé qui rejette moins de produits azotés que 30 les procédés connus ou pas du tout.

Il est aussi possible de conduire la calcination en absence de tout flux donc sans mélange préalable de l'agent fondant avec le phosphate et ce qui contribue à diminuer le taux d'impuretés présentes dans le luminophore. De plus on évite ainsi l'utilisation de produits qui peuvent contenir de l'azote ou 35 dont la mise en œuvre doit se faire dans des normes strictes de sécurité compte tenu de leur possible toxicité ce qui est le cas d'un nombre important des agents fondants mentionnés plus haut.

Toujours dans le cas de la calcination sans flux on constate, et il s'agit d'un avantage important de l'invention, que les précurseurs de l'invention permettent d'obtenir des luminophores dont les propriétés de luminescence sont au moins équivalentes à celles des luminophores obtenus à partir de 5 précurseurs de l'art antérieur.

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 10 désagglomération dans des conditions douces.

Les luminophores de l'invention présentent des propriétés de luminescence intenses 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 15 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 20 Lighting). Ils présentent une forte brillance sous excitation UV, et une absence de perte de luminescence à la suite d'un post-traitement thermique. Leur luminescence est en particulier stable sous UV à des températures relativement élevées (100 – 300°C).

Les luminophores à base de terbium et de lanthane ou de lanthane, de 25 cérium et 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 Xenon (tubulaires ou planaires). Les luminophores de l'invention possèdent une forte émission verte sous 30 excitation VUV (par exemple, autour de 147 nm et 172 nm. Les luminophores sont stables sous excitation VUV.

Les luminophores de l'invention peuvent également être utilisés comme 35 luminophores verts dans des dispositifs à excitation par diode électroluminescente. Ils peuvent être notamment utilisés dans des systèmes excitables dans le proche UV.

Ils peuvent également être 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 pulvérisation, par électrophorèse ou sédimentation.

5 Ils peuvent également être 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.

L'invention concerne aussi, selon un autre aspect, les dispositifs luminescents du type précité, comprenant, à titre de source de luminescence 10 verte, les luminophores tels que décrits plus haut ou les luminophores obtenus à partir de procédés décrits aussi précédemment.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la teneur en sodium est déterminée, comme indiqué précédemment, par deux techniques de mesure. Pour la technique de 15 fluorescence X, il s'agit d'une analyse semi quantitative effectuée sur la poudre du produit tel quel. L'appareil utilisé est un spectromètre de Fluorescence X MagiX PRO PW 2540 de PANalytical. La technique ICP-AES (ou OES) est mise en œuvre en effectuant un dosage quantitatif par ajouts dosés avec un appareil ULTIMA de JOBIN YVON. Les échantillons sont 20 préalablement soumis à une minéralisation (ou digestion) en milieu nitrique-perchlorique assistée par micro-ondes en réacteurs fermés. (Système MARS – CEM).

Le rendement de luminescence est mesuré sur les produits sous forme de poudre en comparant les aires sous la courbe du spectre d'émission entre 25 380 nm et 750 nm enregistré avec un spectrofluorimètre sous excitation de 254 nm et en attribuant une valeur de 100% à l'aire obtenue pour le produit comparatif.

#### EXEMPLE 1 COMPARATIF

30 Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'art antérieur.

Dans 1L d'une solution à 1,73 mol/L d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de grade analytique préalablement amenée à pH 1,6 par addition d'ammoniaque et portée à 60°C, sont ajoutés en une heure 1L d'une solution de nitrates de 35 terres rares de pureté 4N, de concentration globale 1,5 mol/L et se décomposant comme suit : 0,66 mol/L de nitrate de lanthane, 0,65 mol/L de nitrate de cérium et 0,20 mol/L de nitrate de terbium. Le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,6 par ajout d'ammoniaque.

A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 1h à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h à 840°C sous air. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition 5  $(La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO_4$ .

### EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de lanthane, de cérium et de terbium selon l'invention.

10 Dans 1L d'une solution à 1,5 mol/L d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  de grade analytique préalablement amenée à pH 1,6 par addition de soude NaOH et portée à 60°C, sont ajoutés en une heure 1L d'une solution de chlorures de terres rares de pureté 4N, de concentration globale 1,3 mol/L et se décomposant comme suit : 0,57 mol/L de chlorure de lanthane, 0,56 mol/L de 15 chlorure de cérium et 0,17 mol/L de chlorure de terbium. Le pH au cours de la précipitation est régulé à 1,6 par ajout de soude.

A l'issue de l'étape de précipitation, le mélange est encore maintenu 15 minutes à 60°C. Le précipité résultant est ensuite récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché à 60°C sous air, puis soumis à un traitement thermique de 2h 20 à 840°C sous air. A l'issue de la calcination, le produit obtenu est redispersé dans l'eau chaude à 80°C pendant 3h, puis lavé et filtré, et enfin séché. On obtient à l'issue de cette étape un précurseur de composition 15  $(La_{0,44}Ce_{0,43}Tb_{0,13})PO_4$ .

25 Les caractéristiques des produits des exemples 1 et 2 sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	1 comparatif	2 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	31000	46000
Teneur en sodium	0	2200 ppm
Taille des cristallites (012)	49 nm	102 nm
Granulométrie		
$\varnothing_{50}$	4,7 µm	4,5 µm
I indice de dispersion	0,5	0,5

Le phosphate précurseur de l'invention est mieux cristallisé que celui de l'art antérieur tout en conservant des caractéristiques granulométriques semblables.

### 5 EXEMPLE 3 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'art antérieur obtenu à partir du phosphate de l'exemple 1.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 1 est retraité sous atmosphère réductrice (Ar/H<sub>2</sub>) pendant 2h à 1000°C. Le produit de calcination obtenu est alors lavé dans l'eau chaude à 80°C pendant 3h, puis filtré et séché.

### EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation d'un luminophore selon l'invention obtenu à partir du phosphate de l'exemple 2.

Le phosphate précurseur obtenu à l'exemple 2 est retraité dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3.

Les caractéristiques des produits des exemples 3 et 4 sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous.

20

Tableau 2

Exemple	3 comparatif	4 invention
Caractéristiques cristallines		
Phase	Monazite	Monazite
Cristallinité (intensité du pic principal, en nombre de coups)	56000	73000
Teneur en sodium	0	330 ppm
Longueur de cohérence dans le plan (012)	120 nm	305 nm
Granulométrie		
Ø <sub>50</sub>	4,5 µm	5,0 µm
I indice de dispersion	0,5	0,5
Rendement de luminescence	100%	100%

Le rendement de luminescence du luminophore de l'invention est donné par rapport au luminophore 3 comparatif.

Le luminophore de l'invention présente donc une cristallinité améliorée et un rendement de luminescence équivalent au luminophore obtenu dans l'exemple comparatif, tout en conservant la même qualité de granulométrie.

## REVENDICATIONS

- 1- Phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline soit de type rhabdophane soit de type mixte rhabdophane/monazite et en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 6000 ppm.
- 2- Phosphate selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa teneur en sodium est d'au plus 5000 ppm.
- 3- Phosphate selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 35 nm.
- 4- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'après calcination à une température d'au moins 1000°C il conduit à un luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln), Ln étant tel que défini à la revendication 1, qui présente une structure cristalline de type monazite et qui contient du sodium dans une teneur d'au plus 350 ppm.
- 5- Phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite, en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 4000 ppm et en ce qu'après calcination à une température d'au moins 1000°C il conduit à un luminophore à base du phosphate de terre rare (Ln) qui présente une structure cristalline de type monazite et qui contient du sodium dans une teneur d'au plus 350 ppm.

- 6- Phosphate selon la revendication 4, caractérisé en ce que sa teneur en sodium est d'au plus 3000 ppm.
- 7- Phosphate selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 40 nm.
- 8- Phosphate selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites dont la taille, mesurée dans le plan (012) est d'au moins 100 nm.
- 9- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que sa teneur en sodium est d'au moins 300 ppm.
- 10- Phosphate selon la revendication 10, caractérisé en ce que sa teneur en sodium est d'au moins 1200 ppm.
- 11- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend un produit de formule générale (1) suivante :
- $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Tb}_z\text{PO}_4$  (1)
- dans laquelle la somme  $x+y+z$  est égale à 1 et au moins un de  $y$  et de  $z$  est différent de 0.
- 12- Phosphate selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend un produit de formule (1) dans laquelle  $x$  est compris entre 0,4 et 0,95.
- 13- Phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$  et un indice de dispersion d'au plus 0,5.
- 14- Phosphate selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ .
- 15- Phosphate selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,4.

16- Luminophore à base d'un phosphate de terre rare (Ln) Ln représentant soit au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le terbium, soit le lanthane en combinaison avec au moins l'une des deux terres rares précitées, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristalline de type monazite et en ce qu'il contient du sodium, la teneur en sodium étant d'au plus 350 ppm.

17- Luminophore selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules dont la longueur de cohérence, mesurée dans le plan (012), est d'au moins 250 nm.

18- Luminophore selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce sa teneur en sodium est d'au moins 10 ppm.

19- Luminophore selon la revendication 18, caractérisé en ce sa teneur en sodium est d'au moins 50 ppm.

20- Luminophore selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 1 µm et 15 µm et un indice de dispersion d'au plus 0,5.

21- Luminophore selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant une taille moyenne comprise entre 2 µm et 6 µm.

22- Procédé de préparation d'un phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 9 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures de terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;

- 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 soude;

- on récupère le précipité ainsi obtenu et, éventuellement, on le calcine à une température inférieure à 600°C;

- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

23- Procédé de préparation d'un phosphate selon l'une quelconque des revendications 4 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu, une première solution contenant des chlorures de terres rares (Ln), dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2;

- 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 soude;

- on récupère le précipité ainsi obtenu et on le calcine à une température d'au moins 600°C;

- on redisperse dans l'eau chaude le produit obtenu puis on le sépare du milieu liquide.

24- Procédé de préparation d'un luminophore selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'on calcine à une température d'au moins 1000°C un phosphate selon l'une des revendications 1 à 15 ou un phosphate obtenu par le procédé selon la revendication 22 ou 23.

- 25- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'on effectue la calcination sous atmosphère réductrice.
- 26- Dispositif du type système à plasma, lampe à vapeur de mercure, lampe de rétro-éclairage de systèmes à cristaux liquides, lampe trichromatique sans mercure, dispositif à excitation par diode électroluminescente, système de marquage à excitation UV, caractérisé en ce qu'il comprend ou en ce qu'il est fabriqué en utilisant un luminophore selon l'une quelconque des revendications 16 à 21 ou un luminophore obtenu par le procédé selon la revendication 24 ou 25.