(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 679 242**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 09142**

(51) Int Cl[5] : C 09 K 11/81; C 01 D 17/00; C 01 B 25/37, 25/45

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 19.07.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 22.01.93 Bulletin 93/03.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHONE-POULENC CHIMIE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Collin Marie-Pierre, Le Govic Anne-Marie et Huguenin Denis.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Esson Jean-Pierre Rhône-Poulenc Chimie Direction des Brevets.

(54) Phosphate mixte de lanthane, terbium et cérium, procédé de fabrication de ceux-ci à partir de sels insolubles de terres rares.

(57) La présente invention concerne un phosphate mixte de lanthane, terbium et cérium, appelé généralement phosphate de LaCeTb.

Ce phosphate de LaCeTb est un solide comprenant des cristallites sous forme d'aiguille et présentant des coordonnées chromatiques remarquables après calcination à 900 °C, caractéristiques d'un blanc pur.

L'invention concerne également un procédé de préparation de ces composés par précipitation des phosphates à partir d'une suspension d'oxalates de terres rares.

FR 2 679 242 - A1

PHOSPHATES MIXTES DE LANTHANE, TERBIUM ET CERIUM, PROCEDE DE FABRICATION DE CEUX-CI A PARTIR DE SELS INSOLUBLES DE TERRES RARES

La présente invention concerne les phosphates mixte de terres rares utiles notamment pour la fabrication de luminophore.

Elle se rapporte plus particulièrement à un phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium utile notamment comme précurseur de luminophore vert et un procédé de fabrication de celui-ci, à partir de sels de terres rares insolubles dans l'eau.

Dés 1970, il a été découvert que des phospshates mixtes de terres rares et notamment de lanthane, cérium et terbium présentent une propriété de luminescence intéressante. Ainsi, il a été développé de nombreux phosphates de lanthane, cérium, terbium, appelés également "phosphates de LaCeTb" avec différentes concentrations en lanthane, cérium et terbium.

Il a également été proposé des procédés de fabrication de ceux-ci qui peuvent être classés en deux grandes catégories :

- procédés par "voie sèche"
- et procédés par "voie humide".

Les procédés par voie sèche, notamment décrit dans les brevets **JP 62007785, WO 8204438, JP 62089790, JP 59179578, JP 62000579** consistent à former un mélange des oxydes de terres rares ou à prendre un oxyde mixte de terres rares ou un oxalate mixte de terres rares et à réaliser une phosphatation de ce mélange ou composé mixte par calcination en présence de phosphate diammonique. Les oxydes peuvent être obtenus par calcination d'un oxalate mixte de terres rares (JP 62218477).

Les procédés par "voie humide" notamment décrits dans les brevets

JP 57023674, JP 60090287 et JP 62218477 consistent en une synthèse directe d'un phosphate mixte de terres rares ou d'un mélange des phosphates de terres rares par attaque d'un composé solide (carbonate, oxyde) par H_3PO_4 pour précipiter les phosphates.

Ainsi, le brevet JP 57023674 réalise la précipitation des phosphates de terres rares par action de l'acide phosphorique sur les carbonates de terres rares en milieu dilué. Le produit obtenu est séché puis calciné à une température de 1150°C pour donner un produit luminescent dans le vert. Ce procédé requiert l'utilisation d'un milieu dilué. De ce fait, il ne pourra être industrialisé car de grands volumes de solution devront être mis en oeuvre pour produire une faible quantité de phosphate de terres rares.

En outre, ces procédés utilisant la précipitation directe de phosphates mixtes de terres rares conduisent à des gels ou précipités se filtrant très mal.

Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de préparation d'un phosphate mixte de terres rares et plus particulièrement de lanthane, cérium et terbium utilisant des milieux concentrés, notamment en ions phosphates, et terres rares et permettant d'obtenir des phosphates mixtes présentant une texture et répartition granulométrique particulières, ainsi que des propriétés de luminescence dans une couleur donnée stable au cours du vieillissement.

A cet effet, l'invention propose un phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium de formule générale (I) :

$$La_x\ Ce_y\ Tb_{(1-x-y)}PO_4$$

dans laquelle :

x est compris entre 0,4 et 0,6
x + y est supérieur à 0,8

Ce phosphate mixte est constitué selon l'invention de cristallites

en forme d'aiguille.

Après que le phosphate ait subi un traitement thermique à une température au moins supérieure à 600°C,il présente une phase cristalline monoclinique.

Les cristallites ont une longueur comprise entre 50 nm et 200 nm et une largeur comprise entre 10 nm et 50 nm.

Ces cristallites ont une phase hexagonale quand elles sont séchées à une température de 50°C environ.

Le phosphate mixte de l'invention comprend des particules constituées par une agrégation des cristallites en forme d'aiguille. Ces agrégats ont un diamètre moyen, mesuré par SEDIGRAPH 500®, compris entre 1 µm et 15 µm, de préférence entre 2µm et 10 µm.

Selon l'invention, le phosphate mixte de lanthane cerium, terbium, appelé ci-après phosphate de LaCeTb, présente avantageusement un indice de dispersion I de la taille des particules compris entre 0,5 et 0,8 environ.

L'indice de dispersion I est déterminé par la formule :

$$I = \frac{\not{\phi}_{84} - \not{\phi}_{16}}{2\not{\phi}_{50}}$$

Dans laquelle :

$\not{\phi}_{84}$ est le diamètre des particules pour lequel 84 % des particules ont un diamètre inférieur à $\not{\phi}_{84}$.

$\not{\phi}_{16}$ est le diamètre des particules pour lequel 16 % des particules ont un diamètre inférieur à $\not{\phi}_{16}$.

$\not{\phi}_{50}$ est le diamètre moyen des particules.

Ainsi, le phosphate de LaCeTb de l'invention présente une

distribution granulométrique resserrée, avec des tailles d'agglomérats de cristallites très petites.

Ces caractéristiques sont importantes et recherchées pour la fabrication de luminophores.

Le phosphate de l'invention présente également la caractéristique remarquable d'une forte clarté même après une calcination à une température élevée sous air.

Cette forte clarté est caractéristique d'une faible concentration en cérium IV et terbium IV après calcination sous air. En d'autres termes, le phosphate de LaCeTb de l'invention se caractérise par le fait que les éléments cérium et terbium à l'état d'oxydation 3+ ne sont pas oxydés à l'état 4+ même par une calcination sous air.

La caractéristique de clarté est démontrée par un test de colorimétrie consistant à déterminer les coordonnées caractéristiques de la couleur du corps dans le système CIE 1976 (L^*, a^*, b^*) définis par la Commission Internationale d'Eclairage, et répertorié dans le Recueil de normes française (AFNOR) couleur colorimétrique n° X08-012 (1983). Ces coordonnées sont déterminées au moyen d'un colorimétre commercialisée par la Société Pacific Scientific.

Ainsi, les phosphates de LaCeTb de l'invention présentent après calcination à 700°C sous air, une clarté, représentée par la coordonnée L^*, supérieure à 90 et avantageusement comprise entre 95 et 97.

Cette coordonnée L^* permet de mesurer la couleur blanche du produit qui est directement reliée à la présence d'espèces colorées dans le produit tels que du cérium et/ou terbium à l'état d'oxydation 4+.

Les produits de l'invention présentent également des coordonnées de couleur a^*, b^* comprises respectivement entre - 2 et - 1 ; 5 et 9 environ.

En outre, les produits de l'invention calcinés à une température de 900°C toujours sous atmosphère non réductrice présentent des coordonnées chromatiques remarquables, caractéristiques d'une couleur blanche

pratiquement pure : $L^* > 99$

$-0,7 < a^* < -0,1$ et $0,5 < b^* < 1,5$

Il est également possible d'apprécier la présence ou l'absence du cérium et/ou terbium à l'état d'oxydation 4+, par une analyse de surface des produits par la technique X.P.S. décrite, notamment, dans la publication PRALINE et COLL. Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena, 21 (1980) P. 17 à 30 et 31 à 46.

Ainsi, les produits de l'invention présentent, dans la gamme d'énergie correspondant aux électrons 3D du Cérium, deux doublets caractéristiques de l'état d'oxydation 3+ et l'absence de satellite, situé à 32,7 eV du premier pic, caractéristique d'un degré d'oxydation 4.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium de formule générale I décrite ci-dessus, consistant à réaliser une suspension aqueuse d'un oxalate mixte de lanthane, cérium et terbium insoluble dans l'eau ou d'un mélange d'oxalates de lanthane, cérium ou terbium insolubles dans l'eau, à mélanger cette suspension aqueuse avec un phosphate comprenant au plus une fonction acide non neutralisée, à maintenir ce mélange à une température supérieure à 70°C, puis à séparer le précipité et le sécher éventuellement.

Le produit obtenu après séchage éventuel, est traité thermiquement à une température supérieure à 600°C, avantageusement comprise entre 700°C et 1000°C pour réaliser une transformation de la phase cristalline hexagonale en phase pure monoclinique.

Le produit ainsi traité présente des propriétés de luminescence à une longueur d'onde d'environ 550 nm après exposition à un rayon de longueur d'onde environ 254 nm, c'est à dire dans le vert.

Le milieu réactionnel après mélange des ions phosphates est avantageusement maintenu à une température comprise entre 70° et 100°C.

Il est également préférable de le maintenir sous agitation.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le milieu réactionnel est maintenu pendant une durée comprise entre 15 minutes et

24 heures pour permettre à la réaction d'être complète.

La quantité d'ions phosphates mélangés à la suspension est déterminée pour obtenir un rapport $PO_4^{\equiv}/TR$ compris entre 1 et 5, de préférence entre 1,5 et 3.

Les phosphates convenables pour l'invention, sont par exemple les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ou d'ammonium comprenant au plus une fonction acide non neutralisée. Les composés préférés de l'invention sont le phosphate diammonique et le phosphate triammonique.

Ils sont mis en oeuvre soit sous forme solide, soit sous forme de solution aqueuse.

Dans ce dernier cas, la concentration en phosphate est, par exemple, avantageusement comprise entre 50 g/l et 250 g/l.

Les composés insolubles de terres rares préférés de l'invention sont les oxalates de lanthane, cérium ou terbium, ou les oxalates mixtes de deux ou trois de ces éléments.

La suspension aqueuse est réalisée par addition des oxalates de terres rares dans de l'eau selon une concentration molaire totale en terres rares, exprimée en élément, comprise entre 0,1 mole/l et 1,0 mole/l, et avec une répartition des terres rares correspondant aux proportions stoechiométriques du phosphate mixte désiré et défini par la formule (I).

Ainsi, le procédé de l'invention permet d'utiliser un milieu concentré en terres rares et donc permet de produire industriellement des phosphates mixtes de terres rares.

L'ordre d'addition ou de mélange de la suspension avec le composé phosphate n'est pas critique. Toutefois, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé phosphate est ajouté dans la suspension de composés insolubles de terres rares.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le pH du milieu réactionnel ou mélange est maintenu et contrôlé à une valeur comprise

entre 2 et 10, de préférence entre 6 et 9.

Le précipité obtenu est ensuite séparé par tout moyen classique comme, par exemple, la filtration, la décantation ou la centrifugation.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un précipité facilement séparable par filtration.

Le précipité est avantageusement séché, par exemple à une température comprise entre 50°C et 100°C , puis calciné comme indiqué précédemment.

Cette calcination peut être réalisée sous une atmosphère quelconque, par exemple une atmosphère neutre ou oxydante, sans risque d'oxydation des espèces cérium et terbium de l'état 3+ à l'état 4+.

Ainsi, la calcination peut être réalisée sous air, ce qui représente un avantage considérable pour le procédé de fabrication des phosphates de LaCeTb qui étaient généralement obtenus par traitement thermique sous atmosphère réductrice.

Selon l'invention, le phosphate de LaCeTb peut comprendre également d'autres éléments jouant le rôle notamment de promoteur des propriétés de luminescence ou de stabilisateur des degrés d'oxydation des éléments cérium et terbium.

Ces éléments peuvent être ajoutés, par exemple, au moment de la précipitation du phosphate de LaCeTb.

Les propriétés de luminescence du composé calciné ou ses caractéristiques texturales (granulométrie, forme des particules, par exemple) peuvent être encore améliorées par un traitement thermique avec un "flux".

Ce traitement thermique est classiquement utilisé dans les procédés d'élaboration des luminophores, notamment pour adapter le luminophore à l'utilisation souhaitée.

Ces luminophores, à base de phosphates de LaCeTb sont notamment utilisés dans le domaine des lampes à mercure, à basse pression.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre

indicatif.

Exemple 1

Une suspension d'oxalate mixte de lanthane, cerium et terbium, contient 0,6 mole/l en éléments terres rares et une concentration respective de chacune des terres rares de :

La = 0,25 mole/l
Ce = 0,27 mole/l
Tb = 0,08 mole/l

A cette suspension portée à 100°C, on ajoute une solution contenant du phosphate triammonique à une concentration de 1,8 mole/l.

La quantité de solution est déterminée pour avoir un rapport molaire $PO_4^=/TR$ égal à 3.

Le pH du milieu réactionnel est de 7 en fin d'addition de la solution de phosphate triammonique. Le mélange est maintenu à 100°C pendant 4 heures.

Le phosphate mixte de LaCeTb obtenu a comme formule :

$$La_{0,42}\ Ce_{0,44}\ Tb_{0,14}\ PO_4$$

Après filtration du précipité, lavage avec de l'eau et séchage à 50°C, on obtient une poudre blanche avec un rendement pondéral de 100 % par rapport à l'oxalate mis en oeuvre.

L'analyse difractionnelle aux rayons X montre que le produit à une phase cristalline hexagonale.

L'analyse granulométrique du produit séché montre une répartition granulométrique centrée autour d'une dimension moyenne de particule égale à 1,8 µm avec un indice de dispersion de 0,6.

Ces particules sont des agglomérats de cristallites élémentaires en forme d'aiguille de longueur 0,15 µm environ et 0,01 µm de large environ, comme le montre l'analyse au microscope électronique à

transmission (Fig. 1).

Cette poudre calciné à 900°C correspond à un orthophosphate de LaCeTb de structure cristalline monoclinique bien cristallisé, comme illustré par le spectre d'analyse aux rayons X de la figure 2.

L'analyse granulométrique du produit calciné montre que le diamètre moyen des particules est de 1,5 µm avec un indice de dispersion de 0,9. Ces particules sont des agglomérats de grains submicroniques de dimension comprise entre 0,1 et 0,4 µm.

Exemple 2

Cet essai est identique à l'exemple 1 mais la suspension d'oxalates de terres rares contient 0,25 mole/l en élément terre rare, avec le même rapport entre les terres rares entre elles.

Après filtration du précipité, lavage avec de l'eau, on obtient une poudre blanche avec un rendement pondéral de 100 % par rapport à l'oxalate mis en oeuvre.

Le produit obtenu conduit après calcination à 900°C à un orthophosphate de LaCeTb présentant la même structure cristalline que celui de l'exemple 1.

L'analyse granulométrique du produit séché à 50°C montre une répartition granulométrique de diamètre moyen égal à 2,5 µm avec un indice de dispersion de 1.

Le produit calciné est constitué d'agglomérats dont la taille moyenne est du même ordre de grandeur que ceux du produit séché mais ces agglomérats sont constitués de grains élémentaires de taille comprise entre 0,3 et 1 µm.

Exemple 3

Cet essai est identique à l'exemple 2, à la différence que la solution de phosphate tri-ammonique est ajoutée pour obtenir un rapport

PO_4^{3-}/TR égal à 2.

Le produit obtenu séché ou calciné à 900°C présente la même structure cristalline et la même morphologie que celles correspondant au produit séché ou calciné respectivement décrit dans l'exemple 2.

Les coordonnées chromatiques de ce produit après calcination à 700°C sont : L^* = 95,7 ; a^* = 1,66 et b^* = 7,62.

Après calcination à 900°C ces coordonnées sont L^* = 99,6 ; a^* = - 0,43 et b^* = 1,3.

Exemple 4

A la suspension d'oxalate mixte décrite dans l'exemple 1 et portée à 100°C, on ajoute une solution contenant du phosphate diammonique. Le rapport PO_4^{3-}/TR est de 5 et le pH est régulé à 5.

Après un mûrissement de 12 heures, ce mélange est séparé par filtration et lavé à l'eau. On récupère alors avec un rendement pondéral de 100%, une poudre blanche conduisant après un traitement thermique à 900°C à un orthophosphate de LaCeTb de structure monoclinique bien cristallisé.

Exemple 5

A une solution de phosphate triammonique portée à 100°C, on ajoute en 15 minutes une suspension d'oxalate mixte de lanthane, cérium, terbium à une concentration de 0,15 mole/l, le rapport PO_4^{3-}/TR est de 3 et le pH est régulé à 7.

Le mélange est soumis à un mûrissement de 2 heures.

Après séparation et lavage du solide, on récupère avec un rendement pondéral de 100 %, une poudre blanche conduisant après un traitement thermique à 900°C à un orthophosphate de LaCeTb de structure monoclinique bien cristallisé.

La répartition granulométrique du phosphate calciné à 900°C est centrée autour de 3 µm avec un indice de dispersion de 0,9.

Test de luminescence

Les phosphates de LaCeTb obtenus selon le procédé de l'invention sont analysés pour déterminer leur propriété de luminescence.

La luminescence est déterminée au moyen d'un spectromètre "BENTHAM"® permettant d'obtenir un spectre d'émission de l'échantillon excité avec une lampe à vapeur de mercure basse pression, de longueur d'onde de 254 nm, et le calcul de l'intégrale des intensités d'émission entre deux longueurs d'ondes, appelée "Brillance".

Ces deux longueurs d'ondes sont 540 et 560 mm.

Les résultats obtenus, après traitement thermique des phosphates de LaCeTb des exemples 1 à 5 à une température de 900°C pendant 2 heures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

ESSAI	1	2	3	4	5
Brillance (ua)	110	132	143	130	132

REVENDICATIONS

1- Phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium de formule générale (I) :

$$La_x\ Ce_y\ Tb_{(1-x-y)}\ PO_4$$

dans laquelle :

x est compris entre 0,4 et 0,6
x + y est supérieur à 0,8

caractérisé en ce qu'il est constitué de cristallites en forme d'aiguille.

2- Phosphate selon la revendication 1, caractérisée en ce que les cristallites ont une longueur comprise entre 50 nm et 200 nm et une largeur comprise entre 10 nm et 50 nm.

3- Phosphate selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules formées par un agrégat de cristallites est compris entre 1 µm et 15 µm, de préférence entre 2 µm et 10 µm.

4- Phosphate selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'indice de dispersion I de la taille des particules est compris entre 0,5 et 0,8.

5- Phosphate selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, après calcination à une température de 900°C sous air, il présente une clarté (L) mesurée par colorimétrie supérieure à 99.

6- Phosphate selon l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce que après calcination à 900°C, les coordonnées a,b sont comprises respectivement entre $-0,7 < a^* < -0,1$ et $0,5 < b^* < 1,5$.

7- Phosphate selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un autre élément formant un promoteur de luminescence, ou de stabilisation.

8- Procédé de fabrication d'un phosphate mixte selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une suspension aqueuse d'un oxalate mixte de lanthane, cérium et terbium ou d'un mélange d'oxalates de lanthane, cérium ou terbium, à mélanger cette suspension avec un phosphate comprenant au plus une fonction acide non neutralisée à porter et maintenir la suspension à une température au-dessus de 70°C puis à séparer le précipité, le sécher et calciner à une température supérieure à 600°C.

9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la suspension de sels insolubles de terres rares et d'ions phosphates est maintenue à une température comprise entre 70°C et 100°C.

10- Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la quantité d'ions phosphates mélangés à la suspension de sels insolubles de terres rares est déterminée pour obtenir un rapport molaire $PO_4^{\equiv}$/TR compris entre 1 et 5, de préférence entre 1,5 et 3.

11- Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le sel de phosphate est un phosphate diammonique ou un phosphate triammonique.

12- Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la concentration molaire en terres rares dans la suspension est comprise entre 0,10 mole/l et 1,0 mole/l exprimée en élément terre rare.

13- Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le mélange de la suspension aqueuse avec le phosphate est réalisé en contrôlant le pH du mélange obtenu à une valeur comprise entre 2 et 10, de préférence entre 6 et 9.

14- Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'on ajoute à la suspension ou au mélange suspension/phosphate un composé, d'un autre élément jouant le rôle de promoteur luminescence.

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit composé est soluble ou insoluble dans la suspension de sels insolubles de terres rares.



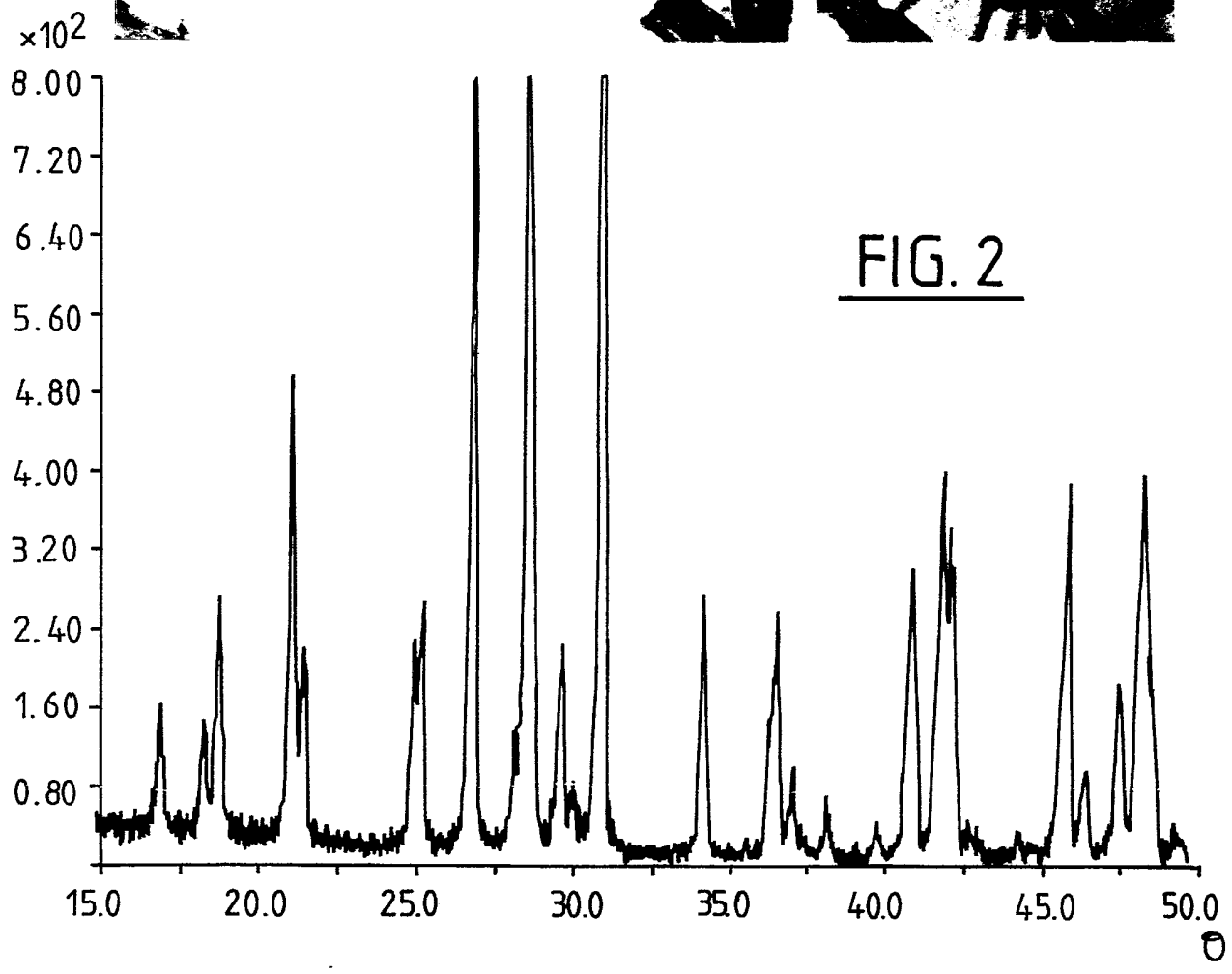

x10²
8.00
7.20
6.40
5.60
4.80
4.00
3.20
2.40
1.60
0.80
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
θ

FIG. 2

2679242

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FR 9109142
FA 460238

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-291413 & JP-A-59 179 578 (HITACHI) 12 Octobre 1984 * abrégé *	1,8,10, 11
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-80569E & JP-A-57 133 182 (TOKYO SHIBAURA) 17 Août 1982 * abrégé *	1,7-9, 11,14
A	US-A-4 423 349 (S.NAKAJIMA & AL) * le document en entier *	1

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C09K
C01B

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
24 MARS 1992	DROUOT M.C.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)