

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 51357 A1

(51) Cl. internationale :
**B82Y 30/00; B82Y 40/00;
C01B 25/32; C09K 11/71;
B82Y 30/00; B82Y 40/00;
C01B 25/32; C09K 11/71**

(43) Date de publication :
31.05.2022

(21) N° Dépôt :
51357

(22) Date de Dépôt :
01.10.2020

(71) Demandeur(s) :
**Université Mohammed V - RABAT, Avenue des Nations Unies, Agdal, bp 8007 NU,
Rabat, 10000, Maroc (MA)**

(72) Inventeur(s) :
Tahiri Alaoui Yassine ; Semlali aouragh hassani Naoual ; Amedlous Abdallah

(74) Mandataire :
Kartit Zaid

(54) Titre : **Matériaux luminescents à base Hydroxyapatite dérivée du phosphate**

(57) Abrégé : La présente invention présente un matériau luminescent à base d'hydroxyapatite dérivée du phosphate naturel Marocain et dopée avec des ions de terres rares (Tb³⁺ et La³⁺) via la méthode d'échange ionique. Cette substitution permet la génération de luminescence par le phénomène de conversion ascendante après excitation U.V des poudres dopées. Ce matériau luminescent obtenu peut être utilisés dans le domaine d'éclairage, notamment la fabrication des diodes électroluminescente (LED) avec un faible coût, en plus ils contribuent également à la valorisation du phosphate naturel Marocain dans de nouvelles applications.

Abrégé

La présente invention présente un matériau luminescent à base d'hydroxyapatite dérivée du phosphate naturel Marocain et dopée avec des ions de terres rares (Tb^{3+} et La^{3+}) via la méthode d'échange ionique. Cette substitution permet la génération de luminescence par le phénomène de conversion ascendante après excitation U.V des poudres dopées. Ce matériau luminescent obtenu peut être utilisés dans le domaine d'éclairage, notamment la fabrication des diodes électroluminescente (LED) avec un faible coût, en plus ils contribuent également à la valorisation du phosphate naturel Marocain dans de nouvelles applications.

Matériaux luminescents à base Hydroxyapatite dérivée du phosphate naturel Marocain dopées d'ions de terres rares

Description :

- **Domaine de l'invention :**

La présente invention se rapporte au domaine de l'environnement. Il s'agit plus précisément d'une poudre luminescente à utiliser dans la fabrication des ampoules d'éclairage.

- **Etat antérieur :**

La présente invention concerne l'élaboration d'une nouvelle poudre luminescente à partir du phosphate naturel en vue de réduire le coût de fabrication de la nouvelle génération des lampes d'éclairage. Au contraire, la majorité des travaux relatifs à la synthèse des poudres luminescentes ont été principalement basées sur l'utilisation des précurseurs chimiques. Ces derniers s'avèrent coûteux et nuisibles à l'environnement. Comme il est le cas pour les brevets CN110734766 (A), CN106986319 (A) et CN106966376 (A) qui proposent des méthodes permettant l'amélioration de l'intensité lumineuse ; et ce, à l'aide de l'excitation des hydroxyapatites synthétiques co-dopées par des métaux de terres rares autres que ceux utilisés dans cette invention.

- **Problème technique :**

La problématique principale traitée est pour l'élaboration de nouveaux matériaux luminescents à base de ressources naturelles tout en respectant l'environnement. Ces matériaux peuvent être utilisés dans le domaine d'éclairage avec un faible coût, notamment la fabrication des diodes électroluminescente (LED).

- **Bref description des figures :**

Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X du NHAP et NHAP : xTb^{3+} , yLa^{3+} (avec différents pourcentages massiques en Tb^{3+} et La^{3+}).

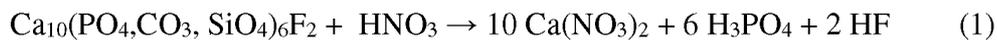
Figure 2 : Spectres infrarouges (IR) du NHAP et NHAP : xTb^{3+} , yLa^{3+} (avec différents pourcentages massiques en Tb^{3+} et La^{3+}).

Figure 3 : Spectroscopie de réflexion diffuse UV-visible (SRD) et représentation énergétique : courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) (figure inclus) du NHAP et NHAP : xTb^{3+} , yLa^{3+} (avec différents pourcentages massiques en Tb^{3+} et La^{3+}).

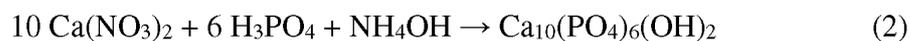
- **Description détaillée :**

Récemment, les diodes électroluminescentes (DEL) sont largement utilisées comme éclairage à semi-conducteurs en raison de leurs nombreuses caractéristiques attrayantes, telles que la luminosité élevée, la longue durée de vie, les économies d'énergie et le respect de l'environnement, etc. Cette invention concerne la synthèse des matériaux luminescents à base d'hydroxyapatite naturelle (NHAP) substituée par des ions de terres rares (Tb^{3+} et La^{3+}) avec un pourcentage massique total de 2% maximum. Les protocoles expérimentaux de préparation des différents matériaux au cours de ce travail sont comme se suit :

Dans un premier temps, la synthèse d'hydroxyapatite naturelle est effectuée à partir d'une réaction de dissolution-précipitation du phosphate naturel Marocain. Une masse de 30g de ce dernier est introduite dans un réacteur de 2L contenant 500mL d'eau distillée. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 20mL d'une solution d'acide nitrique (65%) afin de libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et l'acide phosphorique H_3PO_4 (équation 1). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 3 heures à la température ambiante. A la fin de la réaction, le mélange est centrifugé à 7000 tpm pendant 20 minutes.



Le mélange liquide obtenu subit une précipitation avec NH_4OH (28%) jusqu'à un pH de 10-11 (équation 2). Le mélange réactionnel est laissé mûrir pendant 12 heures à une température de $85^\circ C$ sous agitation magnétique continue. A l'issue de la maturation, le produit est centrifugé et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. Enfin, le précipité est séché dans un dissociateur durant une nuit sous une température de $80^\circ C$.



A partir des résultats obtenus d'analyse de diffraction des rayons X de la poudre de NHAP préparée, nous remarquons que tous les pics présents sont inscrits dans les données ICDD (International Center for Diffraction Data) correspondant à l'hydroxyapatite. Cela confirme bien l'existence d'une phase hexagonale pure d'hydroxyapatite. En vue de préparer une poudre de HAP codopée aux terres rares à l'aide de la méthode d'échange ionique, des quantités bien déterminées de réactifs tels que $TbCl_3$, $6H_2O$ et $La(NO_3)_3$, $6H_2O$ ont été utilisés sous forme de

solutions aqueuses. Ainsi, une masse de 0,5g de poudre de HAP préparée a été ajoutée au mélange de deux solutions contenant la quantité appropriée en Tb^{3+} et en La^{3+} présentant les ions de dopage. L'ensemble est mis en agitation pendant 4h à une température ambiante. Les poudres obtenues après lavage et centrifugation sont calcinées à 700°C pendant 2 heures.

Les échantillons obtenus (NHAP : 2%Tb), (NHAP : 1%Tb, 1%La), (NHAP : 0,5%Tb, 1,5%La) et (NHAP : 1,5%Tb, 0,5%La) sont caractérisés par la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus pour les différents matériaux préparés (NHAP : xTb^{3+} , yLa^{3+}) montrent une structure hexagonale d'hydroxyapatite avec l'absence des phases secondaires et des impuretés. Aucune différence évidente n'a été observée entre les profils DRX des échantillons ayant des concentrations de dopage différentes ; ce qui indique que les faibles concentrations de dopage n'ont pas entraîné de changements significatifs dans le réseau cristallin. De plus, l'absence des phases secondaires confirme que les ions Tb^{3+} (0,091 nm) et La^{3+} (0,095 nm) ont été incorporés dans les sites de Ca^{2+} (0,099 nm).

Par ailleurs, les spectres IR des échantillons montrent les bandes caractéristiques des groupements PO_4^{3-} et OH. Les bandes observées à 564 et 604 cm^{-1} sont attribuées à la déformation antisymétrique ν_4 de PO_4^{3-} . Les pics d'absorption intenses à 1030 et 1094 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement asymétrique ν_3 de PO_4^{3-} . De plus, Les pics situés à 3570 et 631 cm^{-1} sont attribués au mode d'étirement de groupe hydroxyle OH situé dans la structure d'hydroxyapatite.

Selon les données de la littérature, la largeur de la bande interdite détectée expérimentalement à l'aide d'analyse UV-visible dans les poudres de HAP se situe dans la plage de 3,9 à 5,6eV. Dans ce travail, les valeurs d'énergie de gap E_g des échantillons synthétisés varient de 5,01 à 5,11eV et se classent par l'ordre décroissant suivant : NHAP > Tb:La/NHAP(0,5;1,5) > Tb:La/NHAP (1,5;0,5) > Tb:La/NHAP(1;1) > Tb/NHAP(2). Le passage de l' E_g de 5,11eV initial dans NHAP à des valeurs inférieures dans les poudres où Ca^{2+} a été remplacé par différentes concentrations de Tb^{3+} et La^{3+} est associé à une diminution des lacunes d'oxygène provenant des groupes -OH.

Les résultats de l'analyse photoluminescence montrent que les échantillons de poudres synthétisés émettent des bandes d'émission nettes typiques correspondant aux transitions de l'ion Tb^{3+} : $5D_4 \rightarrow 7F_6$, $5D_4 \rightarrow 7F_5$, $5D_4 \rightarrow 7F_4$ et $5D_4 \rightarrow 7F_3$. L'intensité relative de l'émission à $5D_4 \rightarrow 7F_5$ (couleur verte) est plus forte que les autres émissions de luminescence. Une poudre d'hydroxyapatite dopée au Terbium/Lanthane atteint l'intensité lumineuse maximale, lorsque

MA

51357A1

la concentration de dopage aux deux ETRs est (Tb:La/NHAP(1;1)). Cependant, l'intensité de luminescence diminue lorsque la teneur dopée en Tb^{3+} est supérieure à 1%, et le rapport de Tb^{3+}/La^{3+} occupant les sites de Ca (II) dans le cristal NHAP augmente.

Revendications

1. Un matériau luminescent sous forme de poudre à base d'hydroxyapatite dérivée du phosphate naturel et dopée avec des ions de terres rares (Tb^{3+} et La^{3+}) obtenu via un procédé d'échange ionique ; ledit matériau est obtenu selon un procédé composé des étapes suivantes :
 - a) Réaliser une synthèse d'hydroxyapatite naturelle moyennant une réaction de dissolution-précipitation du phosphate naturel et l'introduite dans un réacteur.
 - b) Libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et l'acide phosphorique H_3PO_4 par une réaction de dissolution du minéral en ajoutant une solution d'acide nitrique (65%)
 - c) Maintenir le mélange réactionnel sous une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 3 heures à la température ambiante ; ledit mélange est centrifugé à 7000 tpm pendant 20 minutes, subit une précipitation dudit mélange avec NH_4OH (28%) jusqu'à un pH de 10-11, laissé mûrir pendant 12 heures à une température de $85^{\circ}C$ sous agitation magnétique continue.
 - d) Le produit est centrifugé et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée.
 - e) Le précipité est séché dans un dessiccateur durant une nuit sous une température de $80^{\circ}C$.
 - f) Le produit séché à subit une calcination à $700^{\circ}C$.
2. Le matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est préparé à base de quantités bien déterminées de réactifs tels que $TbCl_3, 6H_2O$ et $La(NO_3)_3, 6H_2O$ utilisés sous forme de solutions aqueuses.
3. Le matériau selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il a une structure hexagonale pure d'hydroxyapatite avec l'absence des phases secondaires et des impuretés.
4. le matériau selon les revendications 1,2 et 3 caractérisé en ce qu'ils émettent des bandes d'émission nettes typiques correspondant aux transitions de l'ion Tb^{3+} : $5D_4 \rightarrow 7F_6$, $5D_4 \rightarrow 7F_5$, $5D_4 \rightarrow 7F_4$ et $5D_4 \rightarrow 7F_3$.
5. Le matériau selon les revendications précédentes caractérisé en ce que l'intensité relative de l'émission à $5D_4 \rightarrow 7F_5$ (couleur verte) est plus forte que les autres émissions de luminescence.
6. Le matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il peut être utilisé pour produire des lampes d'éclairage.

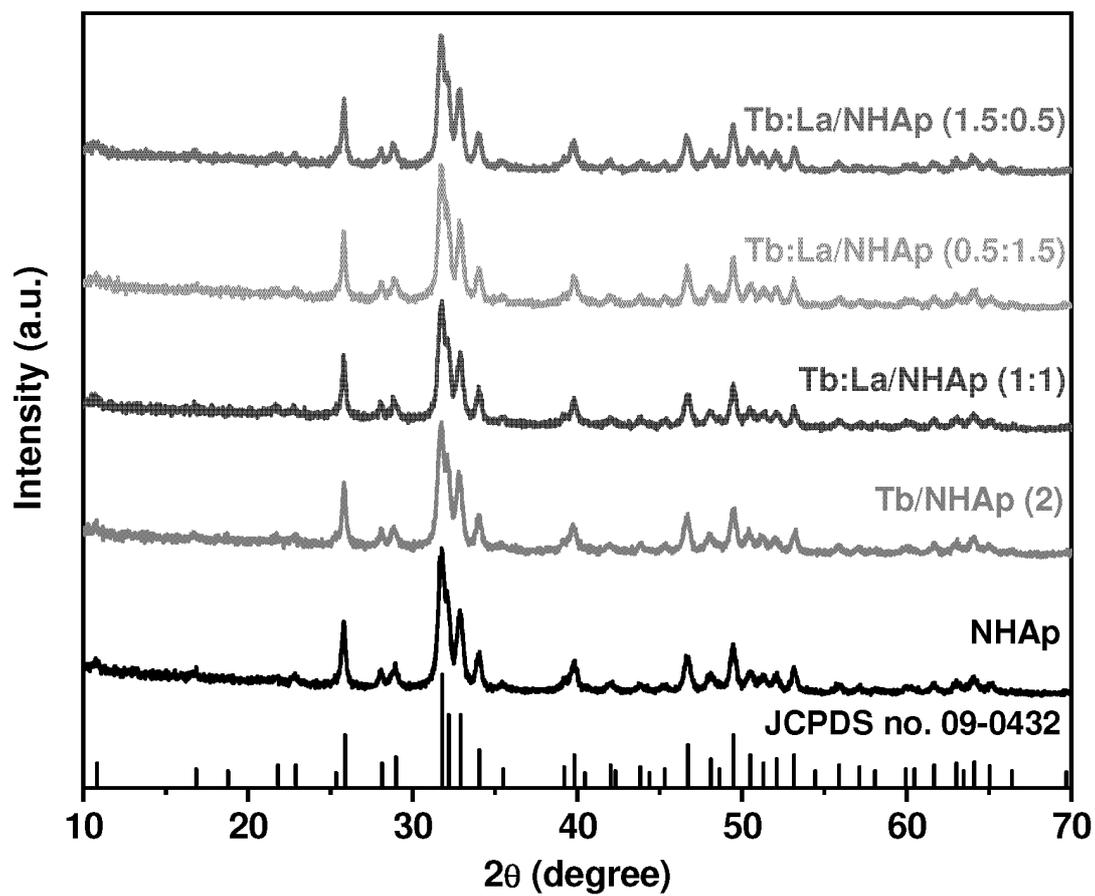


Figure 1

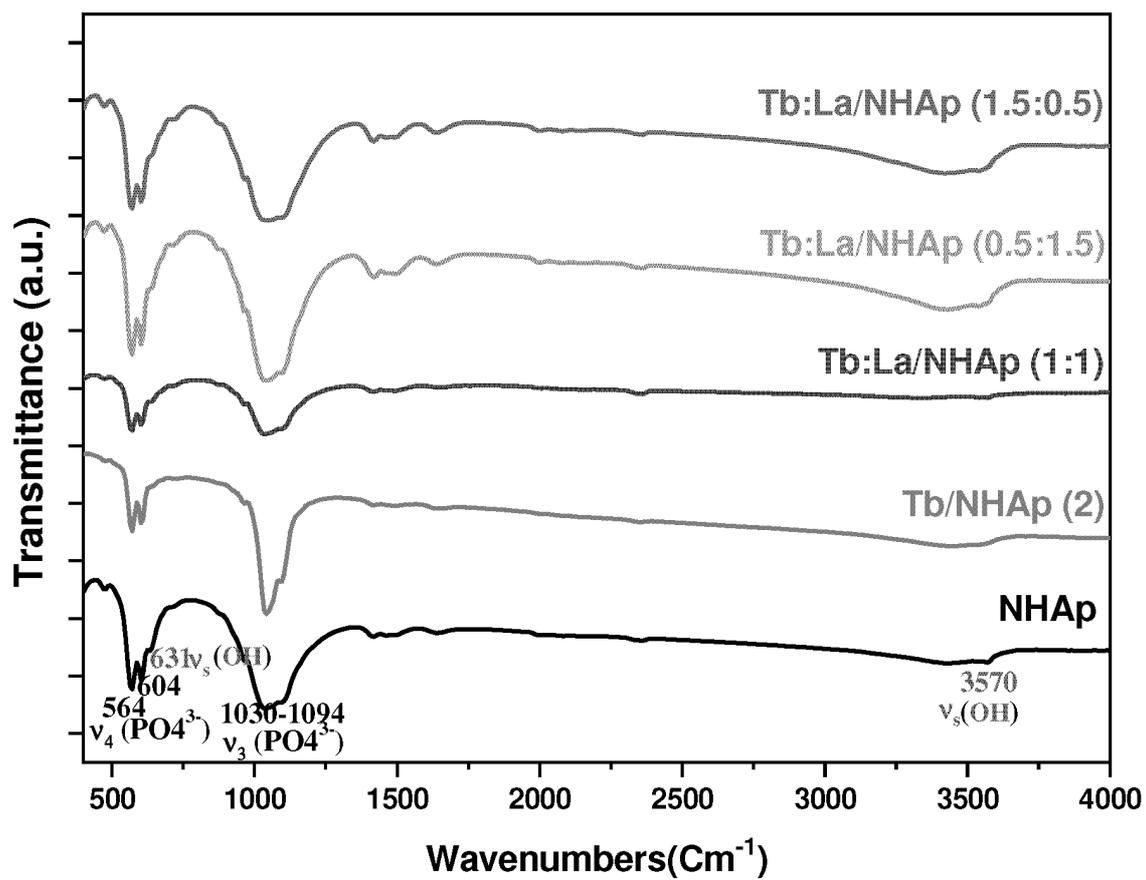


Figure 2

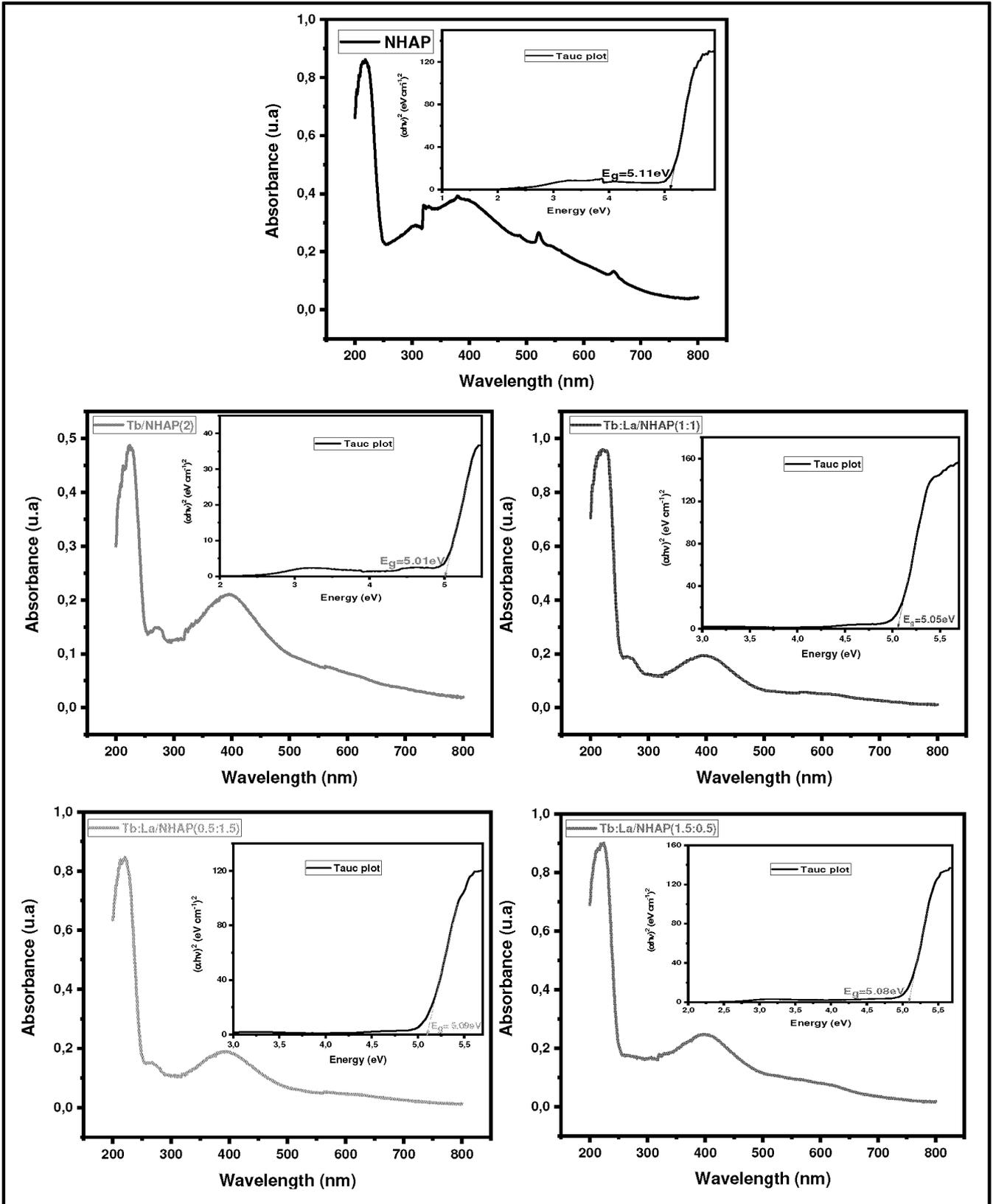


Figure 3

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 51357	Date de dépôt : 01/10/2020
Déposant : Université Mohammed V - RABAT	
Intitulé de l'invention : Matériaux luminescents à base Hydroxyapatite dérivée du phosphate	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 23/11/2020
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
5 Pages
- Revendications
6
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C09K11/71, C01B25/32, B82Y30/00, B82Y40/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN106986319A, UNIV SHAANXI SCIENCE & TECH, 2017-07-28 Paras [0010] à [0013] ; Revendication 1	1-6
A	CN110734766A, UNIV NANJING INFORMATION SCIENCE & TECH, 2020-01-31 Paras [0011] à [0018] ; Revendication 2	1-6
A	CN106966376A, UNIV SHAANXI SCIENCE & TECH, 2017-07-21 Paras [0011] à [0015]	1-6

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- D1 : CN106986319A
- D2 : CN110734766A
- D3 : CN106966376A

1. Nouveauté

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-6. Par conséquent, l'objet des revendications 1-6 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de préparation de nanoparticules d'hydroxyapatite co-dopées terbium / strontium marquées fluorescentes vertes avec une intensité de luminescence élevée est caractérisé en ce que le procédé comprend les étapes suivantes:

- i. Prendre la poudre solide de Tb4O7, à laquelle un excès **d'acide nitrique** concentré a été ajouté, chauffée au bain-marie, l'acide nitrique était suffisamment volatil après avoir ajouté de l'eau désionisée et continuer à s'évaporer jusqu'à la cristallisation des cristaux de Tb(NO3) 3, puis l'eau désionisée et obtenir une solution de nitrate de terbium;
- ii. Prendre du nitrate de calcium, du nitrate de strontium, de l'hydrogénophosphate de diammonium et de l'hydroxyde de sodium dissous dans de l'eau désionisée et une solution doublée, la solution de nitrate de terbium préparée en (1) mélangée avec une solution de nitrate de calcium, une solution de nitrate de strontium et une solution **d'hydrogénophosphate de diammonium** a été ajoutée goutte à goutte à la solution mélangée ci-dessus à mélanger complètement avec une solution d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à **14** jusqu'à ce que la valeur du pH soit stabilisée et agitée pour obtenir une solution A;

- iii. La solution A est laissée au repos pendant le vieillissement, puis lavée, filtrée par aspiration, séchée et broyée pour obtenir une nanoparticule d'hydroxyapatite co-dopée Tb 3+ / Sr 2+ marquée par fluorescence verte avec une intensité de luminescence élevée, dans laquelle Tb 3+ / Les nanoparticules d'hydroxyapatite co-dopées avec Sr 2+ satisfont aux rapports molaires suivants: $(Tb\ 3+ + Ca\ 2+ + Sr\ 2+) / P = 1,67$.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 au moins par les étapes c, d et e. en effet, le document D1 ne divulgue pas une étape de précipitation avec l'ajout de l'ammoniaque jusqu'à un PH de 10-11, comme il ne divulgue pas l'étape de centrifugation aux étapes c et d.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé alternatif d'élaboration du Matériau luminescent à base Hydroxyapatite.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1, D2 ou D3 seuls ou combinées, lui permettant d'arriver au procédé de la présente demande sans faire preuve d'esprit inventif.

Ainsi, l'objet des revendications 1-6 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.