



Industriële toepassing en onderzoek naar zeldzame aarden bij Philips na 1945

Andries Meijerink

*Debye Institute, Departement Scheikunde,
Faculteit Bètawetenschappen, Utrecht University
e-mail: a.meijerink@uu.nl*





Inhoud:

- Inleiding zeldzame aarden
- Toepassingen zeldzame aarden
- Philips, Lampen en Licht
 1. TL-buizen
 2. LED-lampen
 3. Geld
- Conclusies

Zeldzame aarden: Lanthaniden + Sc en Y

Universiteit Utrecht



Lanthaniden afgeleid van het Griekse woord "λανθανειν" wat betekent "verborgen liggen" – verborgen positie onderaan PS:

Periodiek Systeem der Elementen

Opvullen schillen volgens het Afbau principe:

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f ...
6s 6p 6d

Ln – 4f binnenschil
wordt opgevuld met elektronen

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Verborgen elementen?

Sinds kort niet meer:

Snel toenemende high tech toepassingen en Chinese exportbeperkingen hebben zeldzame aarden bekend gemaakt.



Kijk

Nr. 3 2011
www.kijk.nl

Winkelprijs € 4,99



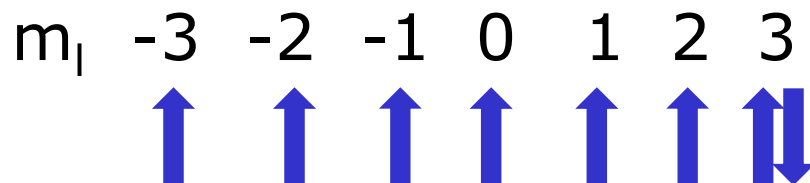


Niet langer verborgen, niet zeldzaam,
maar wel **zeldzaam aardig**:

Gedeeltelijk gevulde 4f binnenschil geeft de zeldzame aarden unieke **optische** en **magnetische** eigenschappen

Opvullen 4f-binnenschil: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6$ configuratie met $n=0-14$.

Voorbeeld: **Tb**³⁺ ($4f^8$) – 8 elektronen in 14 mogelijke orbitalen kan op (14 over 8) manieren: 3003 elektronen configuraties mogelijk. Laagst-energetische toestand heeft een hoog magnetisch moment doordat de magnetische momenten van de elektronen zoveel mogelijk gelijkgericht zijn:



Magnetische eigenschappen:



Sterke magneten door groot magnetisch moment van zeldzame aarden en sterke anisotropie door ongepaarde elektronen in 4f binnenschil → sterk paramagnetische centra en hoge remanentie

Probleem: lage Curie temperatuur (T_c) door zwakke interactie tussen 4f orbitalen – ferromagnetisme verdwijnt beneden 300 K.

Oplossing: legeringen met 3d-overgangsmetalen om T_c te verhogen door interactie 3d-4f.

		B_r (T)	T_c (K)
vb.	SmCo_5	0.8 – 1.1	600-700
	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.0 – 1.4	1000
	Fe/Cr/Ni	< 1	400-1000



Invention Nd-Fe magnets: 1982, General Motors



Windmolens

300 kg Nd per windmolen in
 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magneten



Hybride auto's



Hybrid technology is totally dependent upon Rare Earths

HYBRID electric motor and generator

- Neodymium
- Praseodymium
- Dysprosium
- Terbium

HYBRID NiMH battery

- Lanthanum
- Neodymium
- Cerium



Enabling better emission standards and lower energy consumption



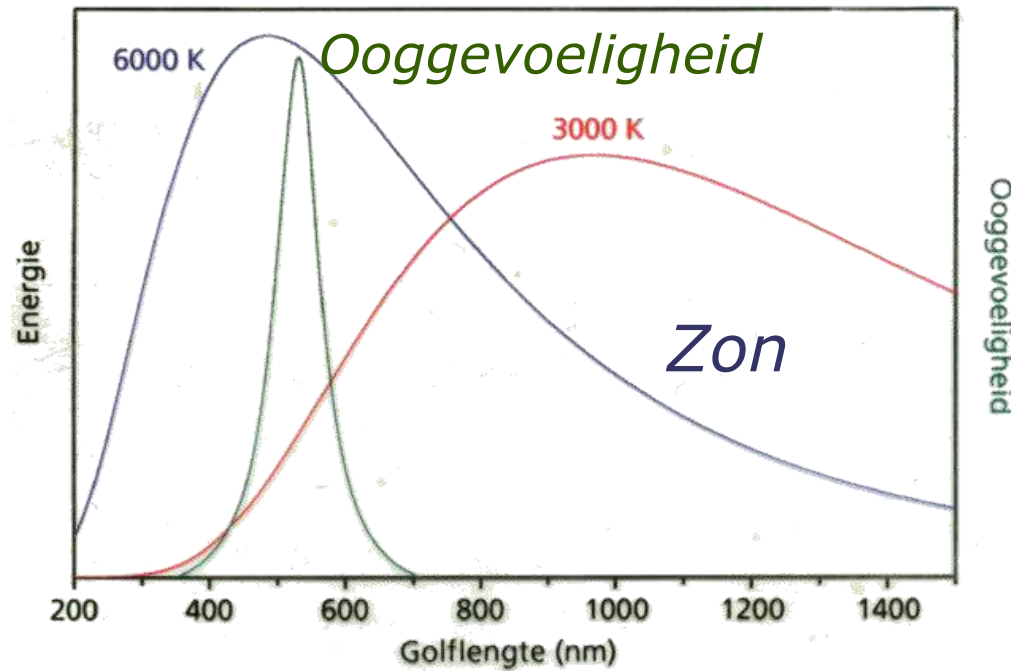
Toyota Prius: 1 kg Nd in magneten elektromotor, 10 kg La in batterij



Universiteit Utrecht



Philips, Lampen en Licht

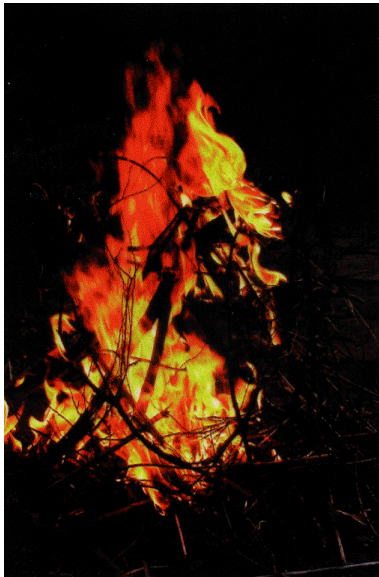


Geschiedenis verlichting

Universiteit Utrecht



790 000 BC	2 000 BC	200 BC	1792 AD	1809 AD
Fire	Oil lamp	Candle	Gas lamp	C-Arc lamp



Energie efficiëntie < 1 %



1879: Gloeilamp van Edison



Electriciteit → licht ; **Energie efficiëntie $\sim 2-3 \%$**

1891: Gloeilamp van Philips

1891



Universiteit U



1891 Fabriek - nu museum



Faculteit Scheikunde

1891: Gloeilamp van Philips

2010



Universiteit U



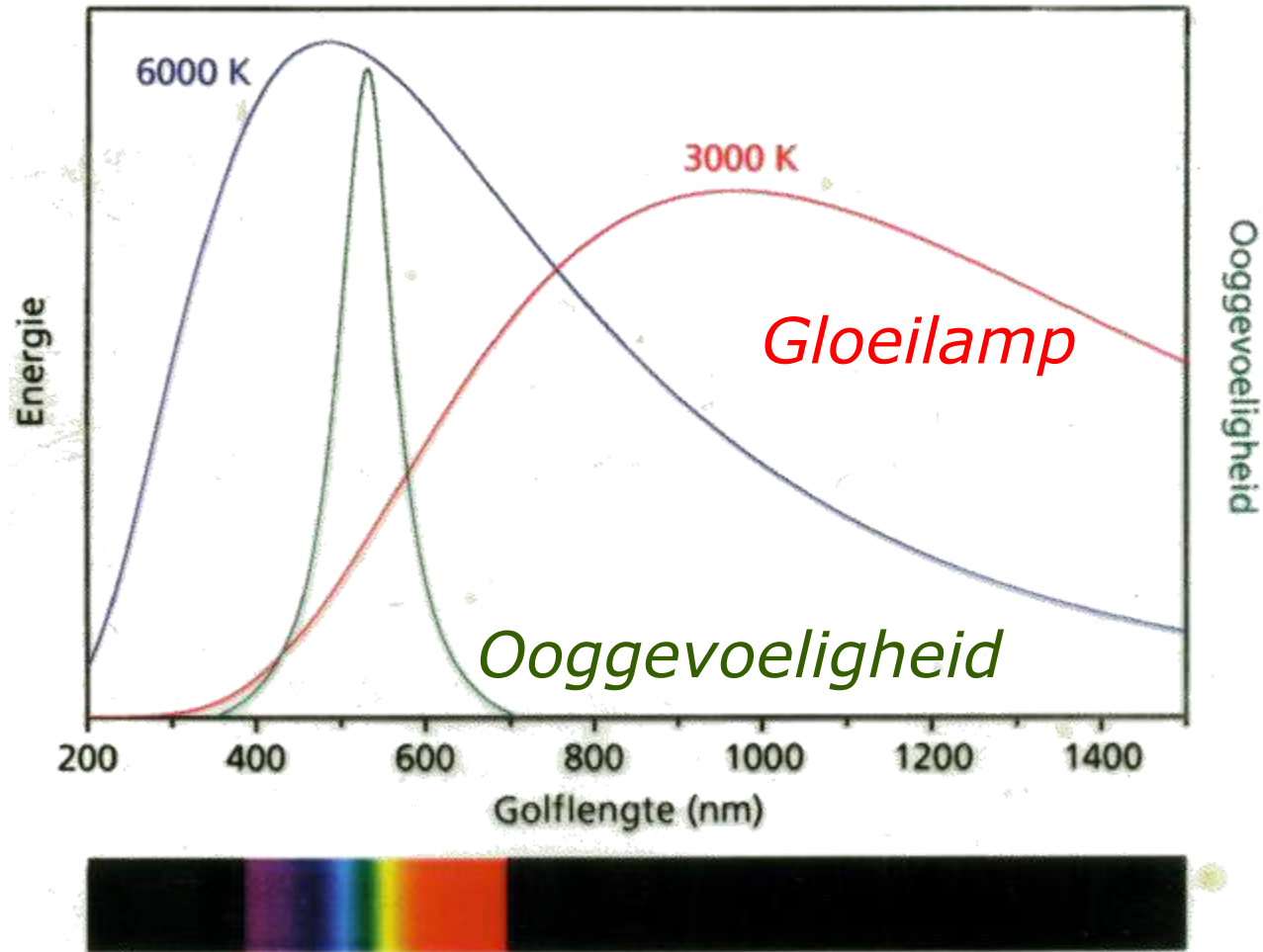
1891 Fabriek – nu museum



Faculteit Scheikunde



Zwarte straler: gloeilamp





DRIVING LICENCE / PERMIS DE CONDUIRE / FÜHRERSCHEIN

RIJBEWIJS

1 Meijerink

2 Andries

3 21.12.1963 Nijkerk

4a 18.06.2008

4b 18.06.2018

4c Gemeente Soest

8 Soesterberg

5 4273063301

9 B
AM



1/9/6/6

7

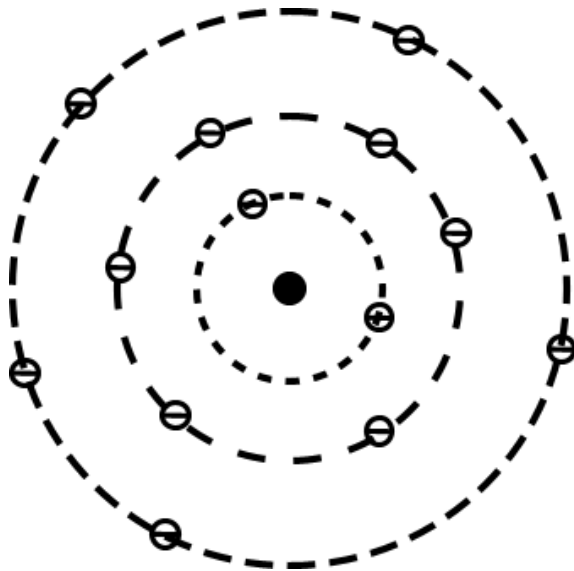
[Signature]

Luminescentie

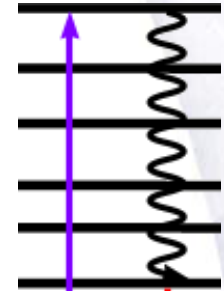
Universiteit Utrecht



Uitzenden van zichtbaar licht onder invloed van externe stimulatie, anders dan zwarte straler, 'koud licht'



"aangeslagen toestand"



UV

Rood

"grondtoestand"



Luminescentie = fosforescentie+fluorescentie

Luminescerend materiaal = fosfor



Licht-emitterende elementen in Periodiek Systeem

Periodiek Systeem																			
H																	He		
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Zeldzame aarden – kampioen onder de 'activatoren'



Hoe het begon:



Dec. 26, 1967 F. F. MIKUS ET AL 3,360,675
 EUROPIUM AND CALCIUM OR MANGANESE ACTIVATED
 TITANIUM VANADATE PHOSPHOR
 Filed Nov. 23, 1964 2 Sheets-Sheet 1

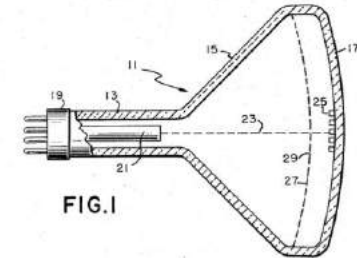


FIG. 1

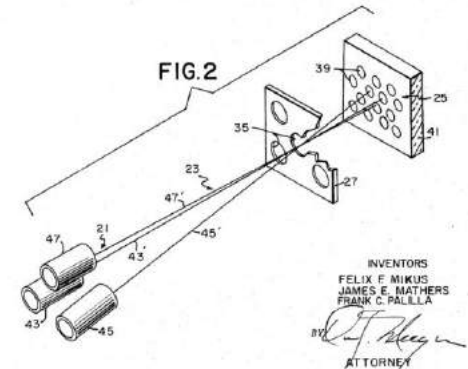


FIG. 2

INVENTORS
 FELIX F. MIKUS
 JAMES E. MATHERS
 FRANK C. SALLA
 BY *[Signature]*
 ATTORNEY

1964 - $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ rode fosfor voor kleuren TV

Begin van toepassing Zeldzame Aarden voor verlichting

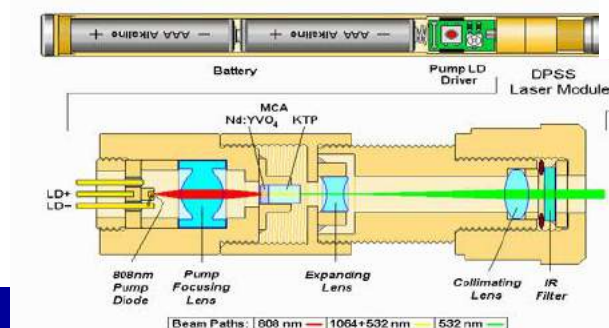
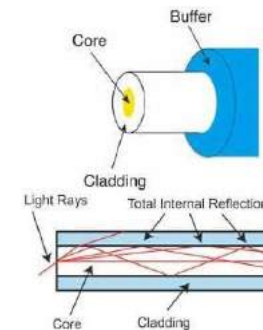
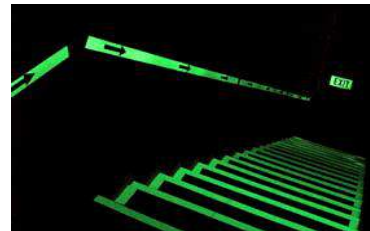
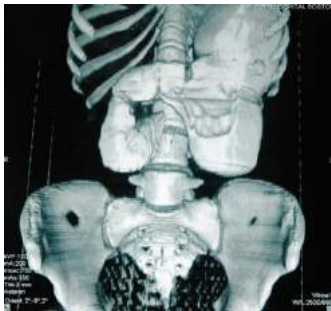
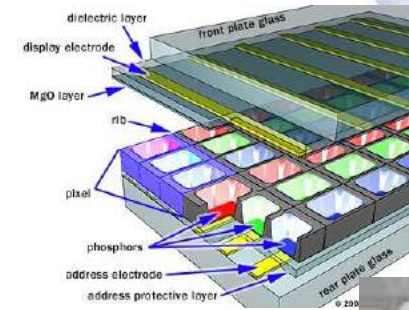
Philips: George Blasse van magneten naar ZA-luminescentie

Toepassingen luminescentie zeldzame aarden:

Universiteit Utrecht

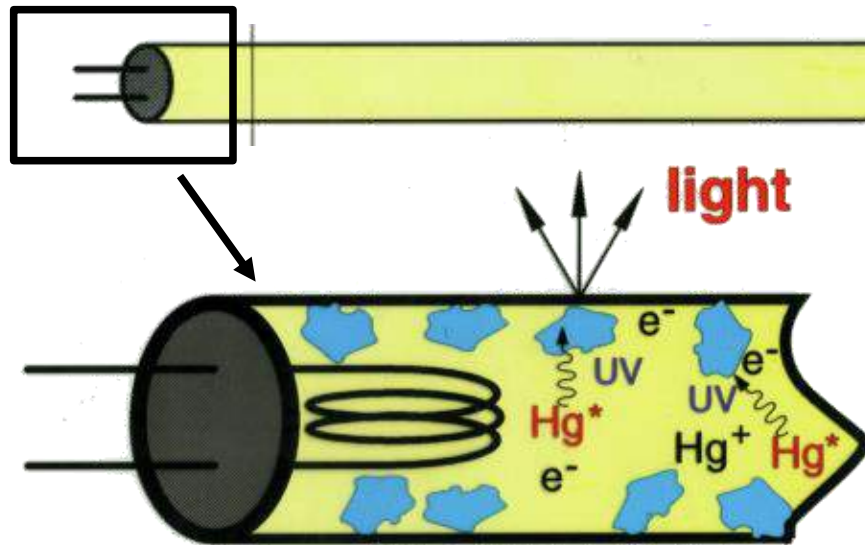


1. TL-buizen en spaarlampen
2. Witte LED-lampen
3. Beeldschermen (PDP, LCD)
4. Scintillatoren, Röntgenfotografie
5. Nalichtende materialen
6. Lasers, fiber versterkers (data transport)
7. Zonnecellen
8. Geld



Faculteit Scheikunde

Fluorescent tube



1856 Geissler tube
1896 Edison – CaWO_4
1934 Inman GE – Eerste
commerciële TL-buis

Eerste commerciële lampfosforen:





1974, Journal of the Electrochemical Society:

A New Generation of "Deluxe" Fluorescent Lamps, Combining an Efficacy of 80 Lumens/W or More with a Color Rendering Index of Approximately 85

J. M. P. J. Verstegen, D. Radielović, and L. E. Vrenken

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Light Division, Eindhoven, The Netherlands

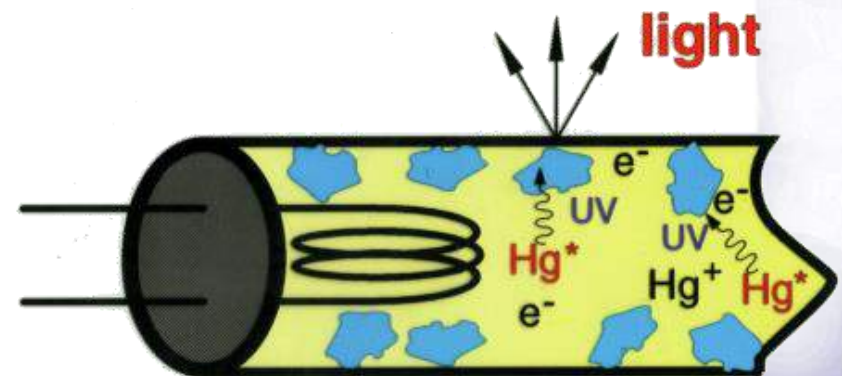
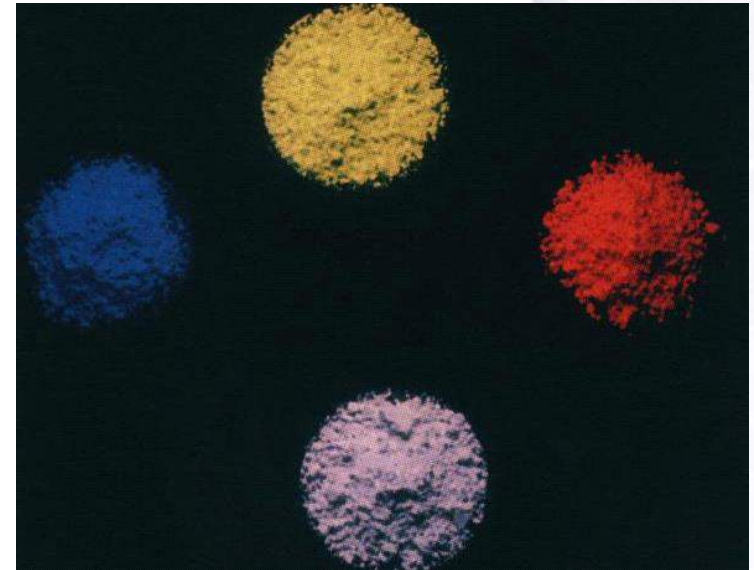
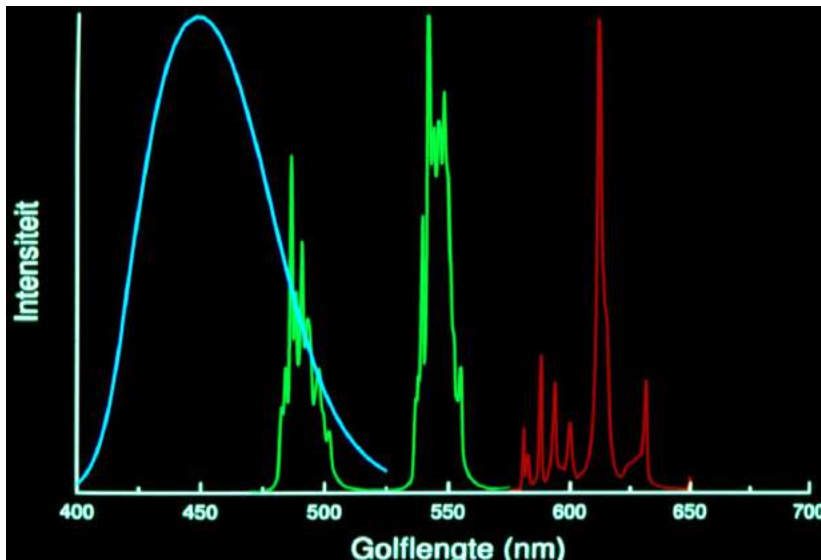
ABSTRACT

It has been shown previously that color-rendering capability and luminous efficacy of fluorescent lamps depend on the spectral composition of the emitted light. Three spectral regions appear to be of special interest, the blue at 450 nm, the green at 540 nm, and the orange-red at 610 nm. Among the hexagonal aluminates blue-emitting $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ and green-emitting $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, together with orange-red-emitting $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$ are particularly suited in a new generation "deluxe" fluorescent lamps. Lamps with a color temperature $>2350^\circ\text{K}$ can be made. The efficacy of the lamps ranks from approximately 82 lm/W at 3000°K to 80 lm/W at 6000°K . The color-rendering index R_a is 81-85. A small increase of R_a is achieved when Mn^{2+} is incorporated in $(\text{Ba},\text{Eu})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$, giving rise to an additional green emission at 515 nm. The new blend is compared to other blends and further prospects in fluorescent lamp developments are outlined.



Fosforen in de TL-buis

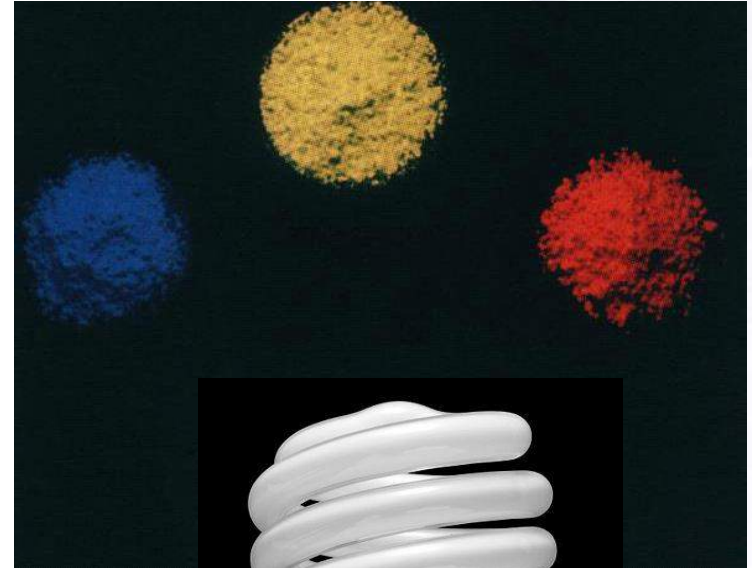
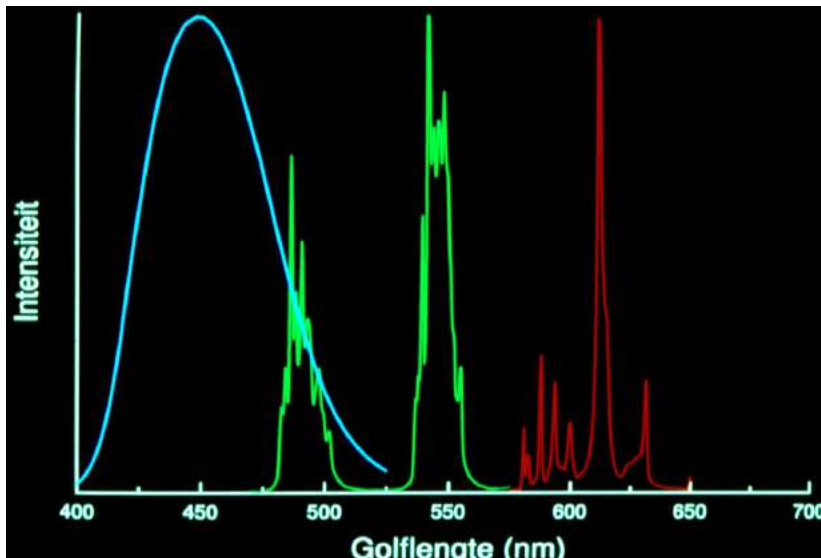
- $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
- $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
- $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$





Fosforen in de TL-buis

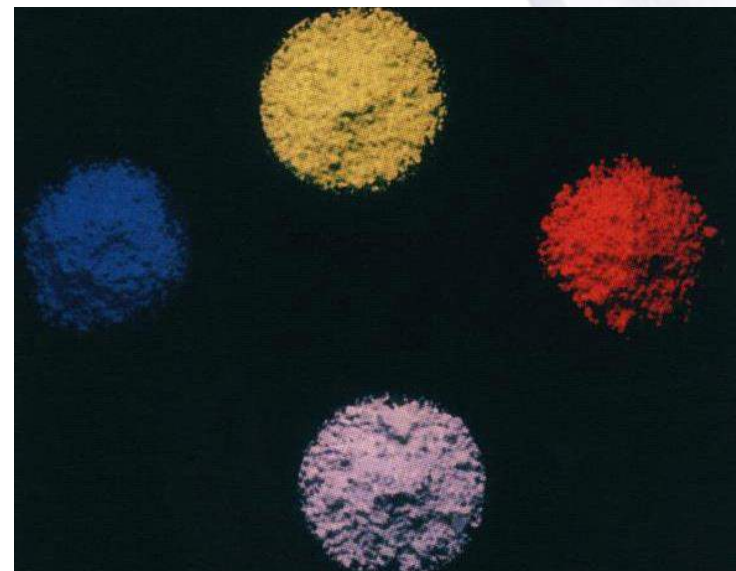
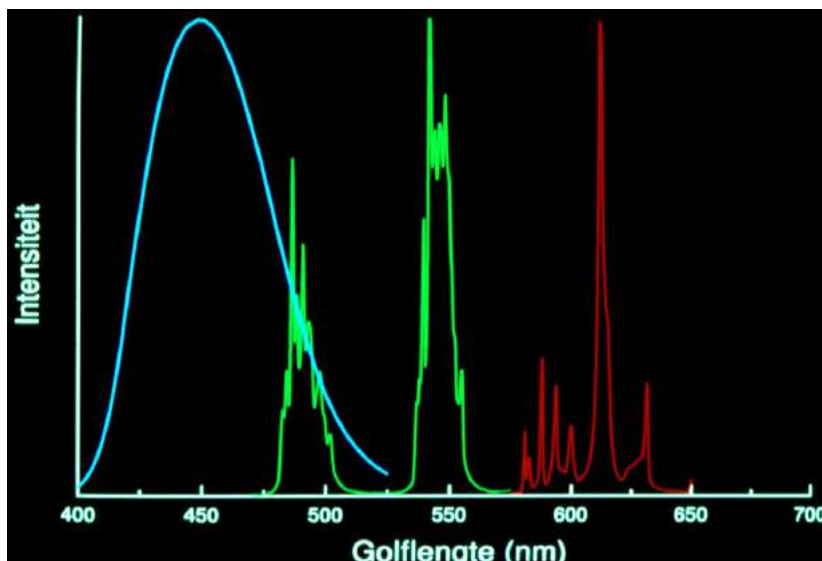
- $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
- $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
- $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$





Fosforen in de TL-buis

- $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
- $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
- $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$



1939!

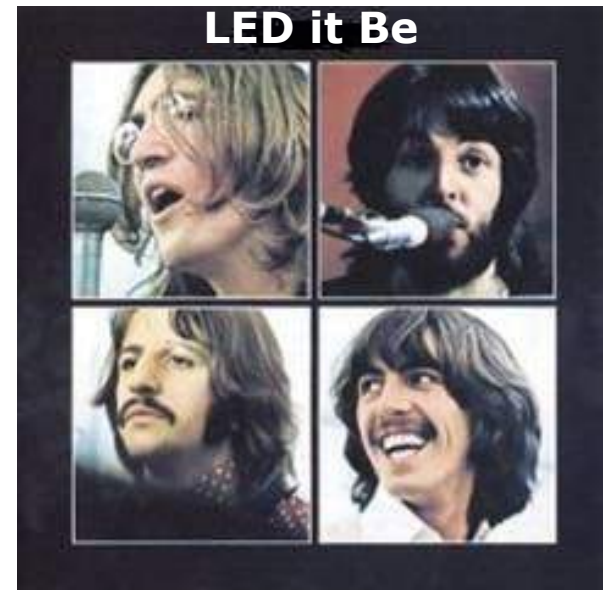
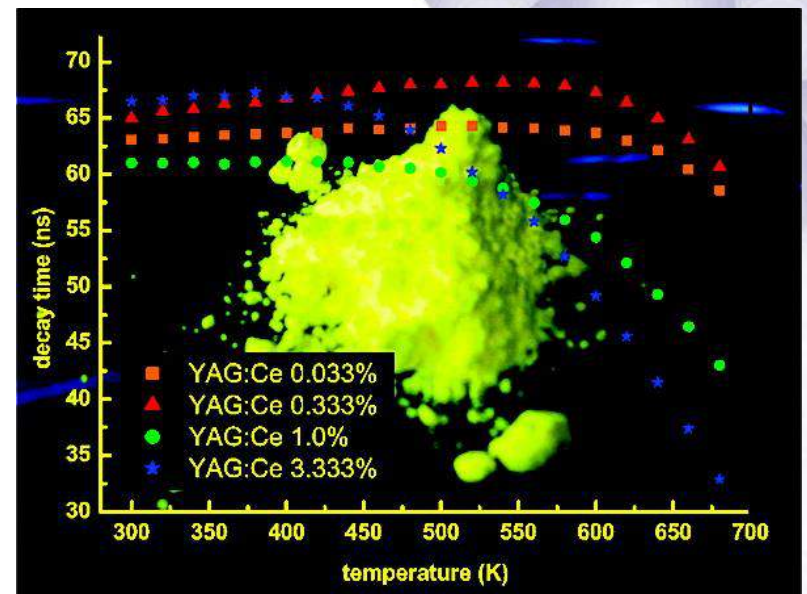


Vers of niet....?



Speciale TL-buizen met veel $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ laten brood en vlees er vers en mooi rood uitzien

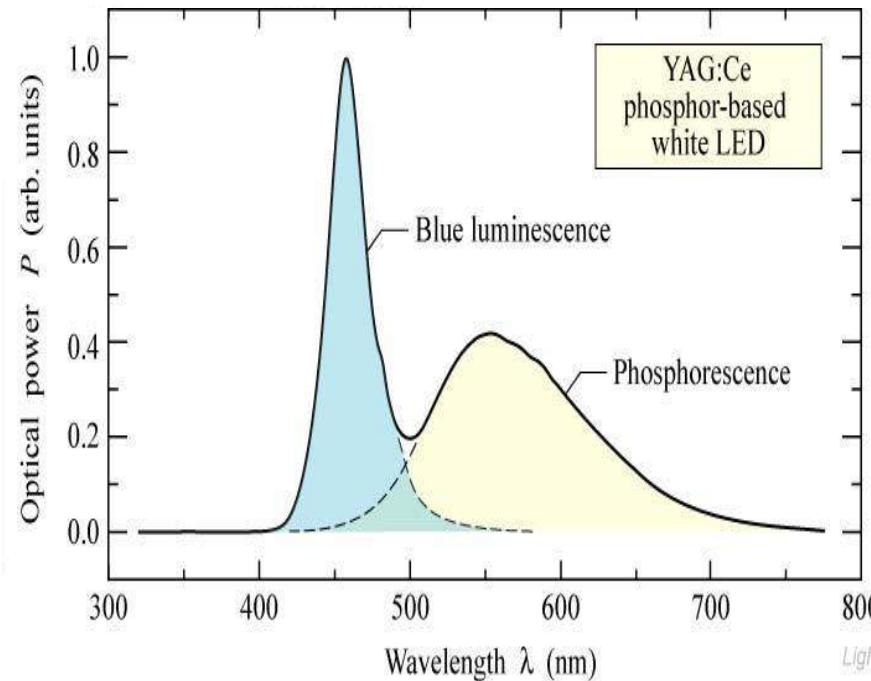
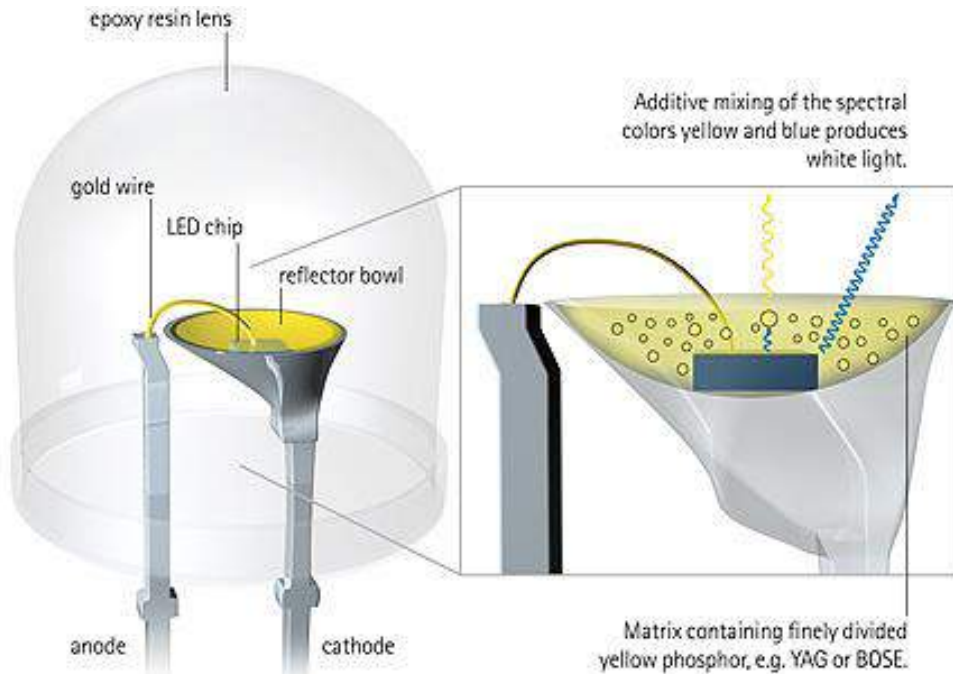
2. Witte LED lampen: 'LED it Be'





1991: Ontdekking UV/Blauwe LED (In,Ga)N door Nakamura (Nichia, Japan)

Witte LED lamp: (LED) Blauw+Geel - fosfor YAG: Ce^{3+}

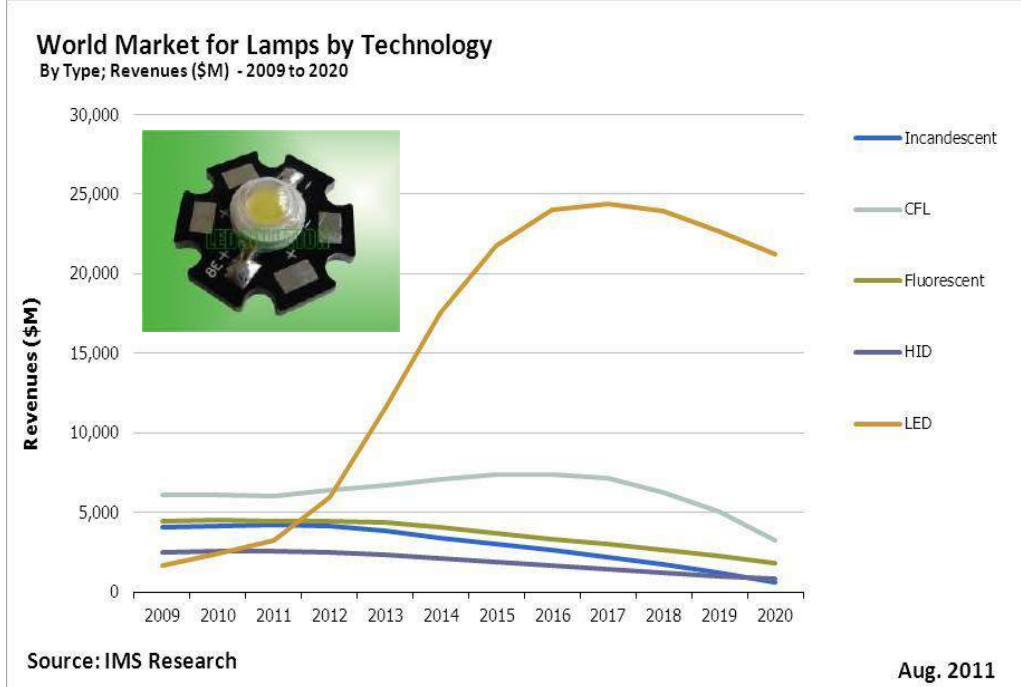


Witte LEDs:

- Efficiënt > 50 lm/W
- Levensduur > 30 000 h

Doorbraak: LEDs voor
huiskamerverlichting

'Revolution in lighting'



'Shine until tomorrow, LED it be'

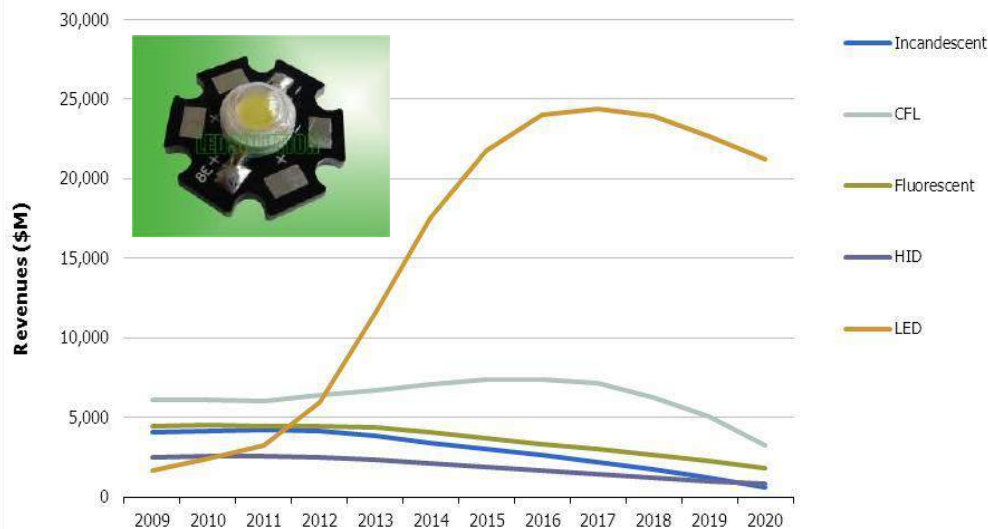
Witte LEDs:

- Efficiënt > 50 lm/W
- Levensduur > 30 000 h

Doorbraak: LEDs voor
huiskamerverlichting

'Revolution in lighting'

World Market for Lamps by Technology
By Type; Revenues (\$M) - 2009 to 2020



Source: IMS Research

Aug. 2011

'Shine until tomorrow, LED it be'

A NEW PHOSPHOR FOR FLYING-SPOT CATHODE-RAY TUBES FOR COLOR TELEVISION: YELLOW-EMITTING $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$

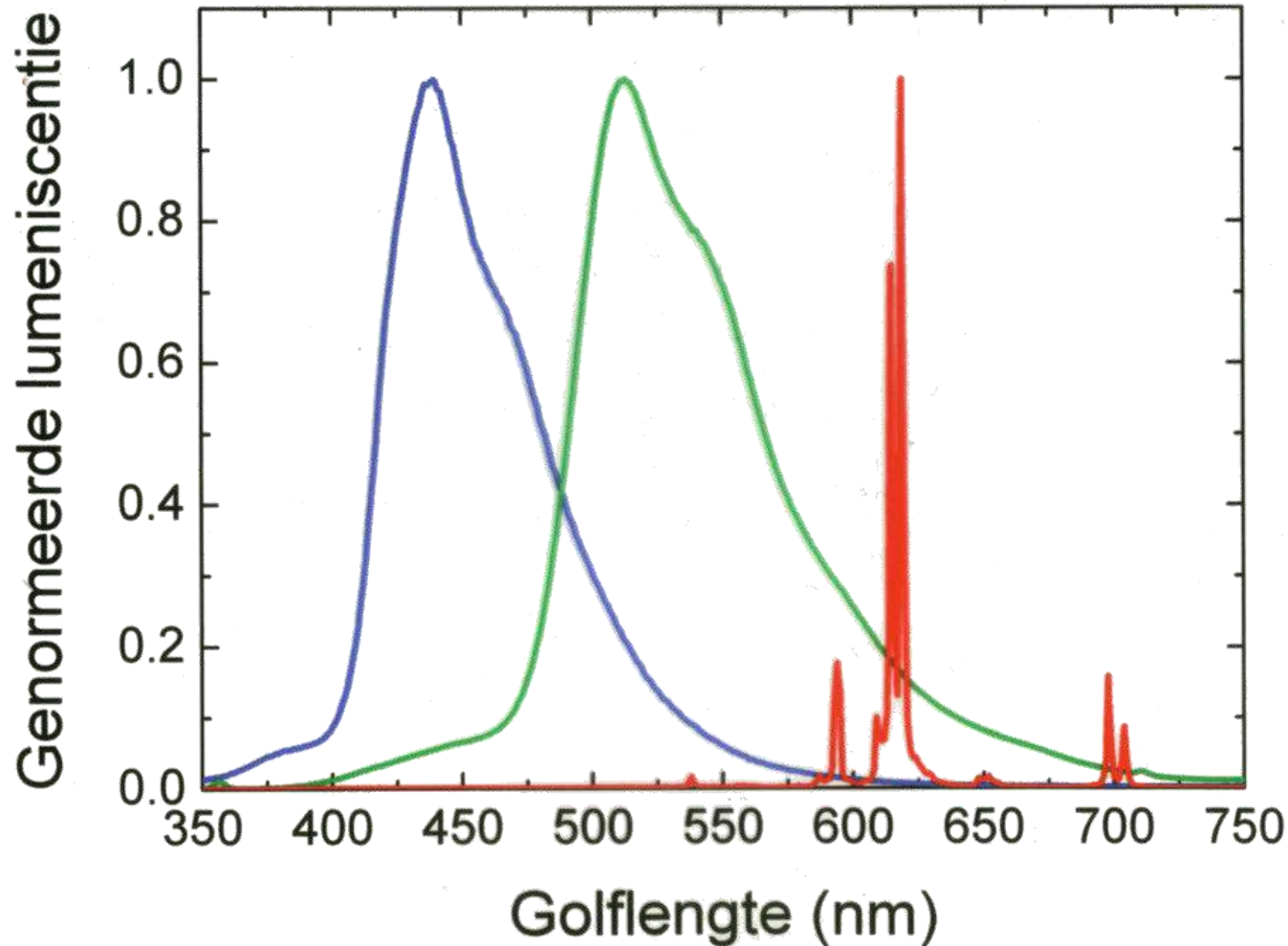
G. Blasse and A. Bril
Philips Research Laboratories
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven, The Netherlands
(Received 29 May 1967)

The fluorescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$ under cathode-ray excitation consists of an emission band peaking at 550 nm. The decay time is 0.07–0.08 μsec . In view of these properties this phosphor is very suitable for flying-spot cathode-ray tubes for color television.



3. Geld





Emissiespectra rode, groene, blauwe fibers en rode sterren in Euro-biljetten

€UROPIUM BEVEILIGT DE €URO

Onderzoekers uit Utrecht hebben het vijf €uro-biljet tegen het UV-licht gehouden en een aantal opvallende zaken ontdekt. De luminescentie bleek veroorzaakt door verbindingen die europium bevatten. Een stof die wel erg bekend voorkwam.

Frank Suyver en Andries Meijerink, Faculteit Scheikunde, Databank Instituut, Universiteit Utrecht

De euro is van ons allemaal! Het is vrijwel onmogelijk om niet op de hoogte te zijn van de grootste monetaire operatie ooit. Bij de introductie van de nieuwe biljetten is veel aandacht besteed aan de beveiliging. Vervallen van de €uro-biljetten is niet eenvoudig onder andere door reliëf, watermerk en hologrammen. De echtheid kan worden vastgesteld door: voel, kijk en kantel. Niet iedereen weet dat de €uro-biljetten als extra beveiliging ook luminescerende materialen be-

vatten. Onder UV-straling zien we direct dat een €uro-biljet oplicht in drie kleuren: rood, groen en blauw. Dit licht wordt opgewekt in vezeltjes in het papier. Daarnaast blijkt ook een deel van de 'gewone' drukinkt te luminesceren. Met behulp van luminescentiemetingen hebben wij geprobeerd te achterhalen welke luminescerende materialen (fوسفoren genaamd) verantwoordelijk zijn voor deze luminescentie.

BEKENDE FOSFOR. Het is niet mogelijk om alleen op basis van het emissiespectrum te bepalen welke verbinding verantwoordelijk moet zijn voor de emissie. Meestal is er meer dan één mogelijkheid. Daarom worden van een luminescerende stof niet alleen emissiespectra maar ook excitatiespectra opgenomen. Een excitatiespectrum toont de intensiteit van de emissie gemeten als functie van de golflengte van de excitierende straling. Het spectrum geeft informatie over de energie van verschillende aangeslagen toestanden die relaxeren naar de lichtemitterende (lagete) aangeslagen toestand. Verder is ook de luminescentielevensduur bepaald. Dit is de tijd waarin de intensiteit van de emissie terugvalt naar 1/e van de beginintensiteit na afloop van een excitatiepuls. Door de emissie- en excitatiespectra en de levens-

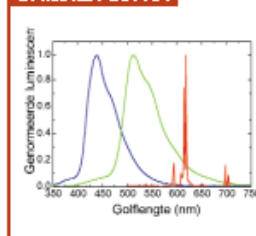
duur van een fosfor te vergelijken met die van bekende materialen, kan meestal een goed idee verkregen worden over de aard van de fosfor.

De emissiespectra van de drie verschillende vezels in een €5,- biljet gaan direct aan dat er met het rode licht iets bijzonders aan de hand is. Deze emissie bestaat uit scherpe lijnen. Lijnemissie is karakteristiek voor overgangen binnen de 4f-schil van zeldzame aardionen. Uit de posities van de pieken is het voor een ingewijde direct duidelijk dat de emissie afkomstig is van drie-waardig europium (Eu^{3+}). Deze rode europiumemissie wordt ook gebruikt in TL-buizen en kleurentelevies. Op basis van de extra informatie uit het excitatiespectrum en de levensduur (0,36 ms) is het waarschijnlijk dat het hier een Eu^{3+} -diketoncomplex betreft, waarin het Eu^{3+} -ion gecoordineerd wordt door drie $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{O}$ groepen.

STABILEIT. De groene en blauwe emissie zijn lastiger te identificeren omdat

Voor een achtergrond van een vijf €uro-biljet in daglicht (boven) en deze fide voor een achtergrond onder bestraling met 254 nm UV-straling uit een kwiklamp.

EMISSIESPECTRA



Emissiespectra van de rood, groene en blauw luminescerende vezels in een biljet van 5 €uro. In een emissiespectrum wordt het aantal uitgezonden fotonen als functie van de golflengte weergegeven. De spectra in deze figuur zijn gemiddeld op 1 voor het emissie maximum.

het een (minder karakteristieke) breedband-emissie betreft. De emissie zou van een organische kleurstof afkomstig kunnen zijn zoals die in de inkt van fluorescerende stifters gebruikt wordt. Een nadeel van luminescerende moleculen is echter de geringe stabiliteit. Omdat bankbiljetten lang mee moeten gaan is het waarschijnlijk dat ook de groene en blauwe emissie van een organische verbinding komen. Een goede mogelijkheid voor groen is SrGa_2S_4 gedoteerd met Eu^{2+} . In dit materiaal zorgt de overgang van een elektron uit de 5d- naar de 4f-schil van tweewaardig europium voor een brede emissieband. De fosfor $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is bekend vanwege de toepassing in groene 'licht emitterende diodes' (LED's). De emissie- en excitatiespectra en luminescentielevensduur van deze fosfor komen goed overeen met de karakteristieken van de groene vezel. De 'dubbele piek' die in het emissiespectrum te zien is wordt veroorzaakt doordat er twee verschillende posities zijn voor Eu^{2+} in het SrGa_2S_4 -kristal. De golflengte van de emissie van Eu^{2+} is gevoelig voor de omgeving en daarom ontstaat er Eu^{2+} -emissie bij een iets verschillende golflengte.

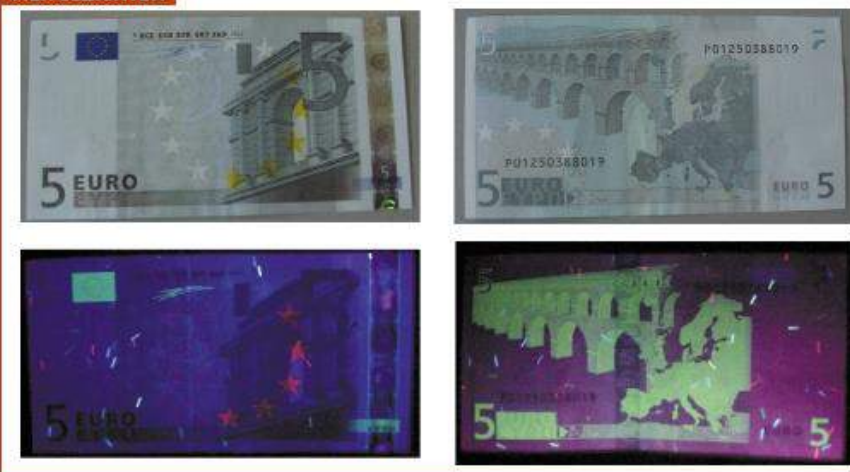
Het lastigst is de blauwe vezel omdat er veel materialen zijn die blauw licht uitstralen (ook het papier zelf geeft een zwakke blauwpaarse emissie). We verdenken de €uro-beveiligers ervan dat ze het zeer toepaselijk vonden om europium te gebruiken voor de €uro en daarom ook voor de blauwe fosfor een europiumemissie-

sie gebruikt hebben. Wederom zit er veel informatie in het excitatiespectrum en de levensduur. Een goede kandidaat voor de blauwe fosfor is $(\text{BaO})_x \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$. Bij de synthese van dit materiaal worden zoveel een fase met $x = 0,83$ als één met $x = 1,29$ gevormd. De fasen met verschillende waarden voor x geven Eu^{2+} -emissie bij een iets verschillende golflengte, zoals in het emissiespectrum te zien is. Emissie- en excitatiespectra zoals die in de literatuur gepubliceerd zijn komen zeer goed overeen met de door ons gemeten spectra, evenals de korte (sub-microseconde) levensduur van de emissie. Deze blauwe fosfor is overigens nauw verwant aan de blauwe fosfor die in TL-buizen gebruikt wordt om samen met de rode en groene fosfor wit licht te maken.

NEDERLANDSE BANK. Op basis van de luminescentiemetingen hebben we een goed idee gekregen van de luminescerende materialen die de biljetten zo mooi doen oplichten onder een UV-lamp. Eigenlijk hadden we van tevoren wel kunnen bedenken dat een ion met een naam als europium hier voor verantwoordelijk moest zijn. Om onze antwoorden op hun juistheid te controleren hebben we contact opgenomen met de Nederlandse Bank. Na enige telefoontjes belde een met beveiliging van bankbiljetten belaste onderzoeker op. Het bleek geen onbekende. Enige jaren geleden bezocht hij samen met een collega onze groep, waarbij wij hem zeer veel informatie over luminescerende materialen konden verstrekken. Niet geheel onverwacht kon hij ons niet veel informatie geven. Wie fosforen gebruikt worden voor de beveiliging van de €uro-biljetten is geheim en alleen de direct betrokken onderzoekers zullen weten of onze speurtocht tot een juiste identificatie van de fosforen heeft geleid. Voor een verdere analyse van de samenstelling van de fosforen zijn veel destructieve technieken vereist en stukmaken van bankbiljetten is verboden, evenals namaken. ♦

 **Wij willen Oer Rode, Celso de Mello**
Donnerdag en Markie van Veen bedanken voor hun hulp en suggesties bij het schrijven van dit artikel.

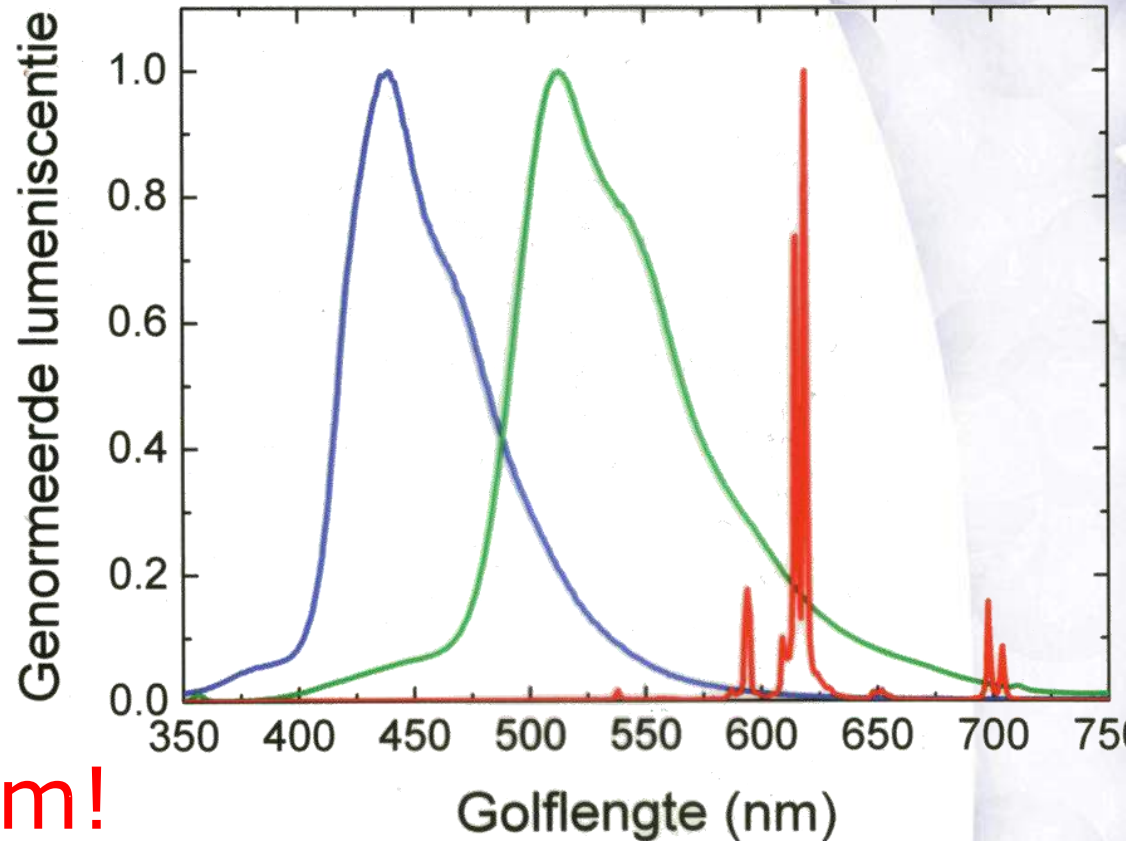
VIER GEZICHTEN





Zeldzame aarden in geld

- Eu^{3+} in een diketon
- Eu^{2+} in sulfide
- Eu^{2+} in aluminaat



Allemaal €uropium!

(geen toeval)

Emissiespectra rode, groene, blauwe fibers en rode sterren in Euro-biljetten

Conclusies



- De unieke en superieure eigenschappen (optisch, magnetisch) van zeldzame aarden hebben geleid tot een breed scala van high-tech toepassingen – alternatieven zijn veelal inferieur.
- Niet de geweldige groei in toepassingen, maar vooral het dreigende tekort zorgen ervoor dat zeldzame aarden niet langer verborgen liggen maar eindelijk zichtbaar zijn.
- Zeldzame aarden zijn ideaal voor het efficiënt omzetten en opwekken van licht, met toepassingen in energiezuinige lichtbronnen, lasers, bankbiljetten, beeldschermen, medische diagnostiek, homeland security, nalichtende fosforen en wellicht efficiëntere zonnecellen.



Frans-Duitse dominantie in Europa??



Zorg voor kleine landen



**Sarkozy + Merkel =
Merkozy = Europa ???**





Frans-Duitse as in Periodiek Systeem?

Periodiek Systeem der Elementen

1 IA New Original	2 IIA	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H 1.00794	2 He 4.002602																
3 Li 6.941	4 Be 9.012182											5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0074	8 O 15.9994	9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797
11 Na 22.989770	12 Mg 24.3050											13 Al 26.981538	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955910	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938049	26 Fe 55.8457	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.293
55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57 to 71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.96655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98038	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 to 103	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (285)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (282)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 La 138.9055	58 Ce 140.116	59 Pr 140.90765	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.500	67 Ho 164.93032	68 Er 167.259	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
89 Ac (227)	90 Th 232.0381	91 Pa 231.03688	92 U 238.02891	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

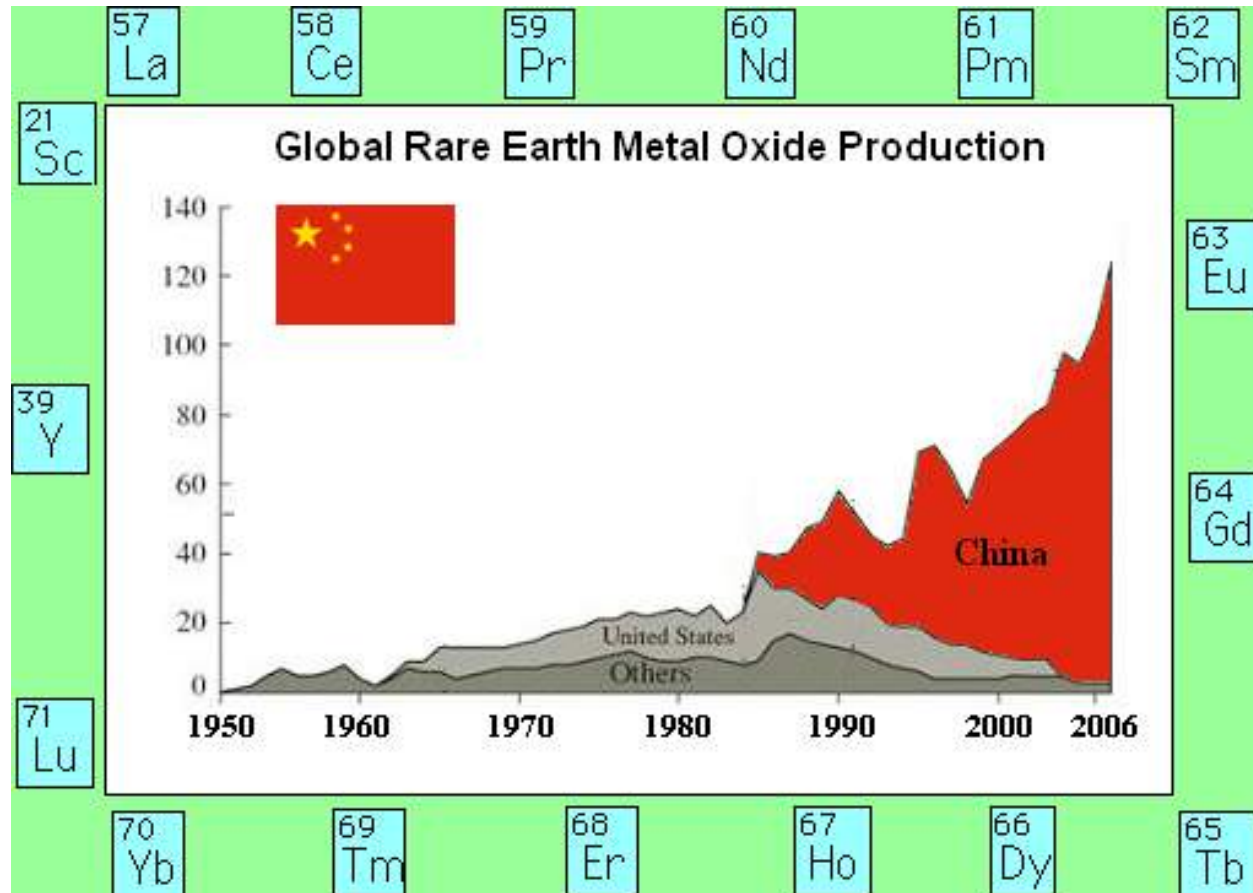




Productie zeldzame aarden



Tot 2009: productie > vraag



Meer dan 90% productie in China
Mijnen in o.a. VS, Australië stilgelegd

Grootste mijn: Bayan Obo, Binnen-Mongolie

Universiteit Utrecht



Productie en zuivering zeldzame aarden: geconcentreerd zuur voor oplossen ZA-verbindingen, herhaald zuiveren over kolommen met water/oplosmiddelen:

- Milieuvervuilend
 - Energie- en waterintensief
 - Radioactief afval (U, Th)
- productie naar China in jaren '90



7 km breed meer bij Baotou met zuur afvalwater en radioactieve restproducten

Tekort zeldzame aarden:

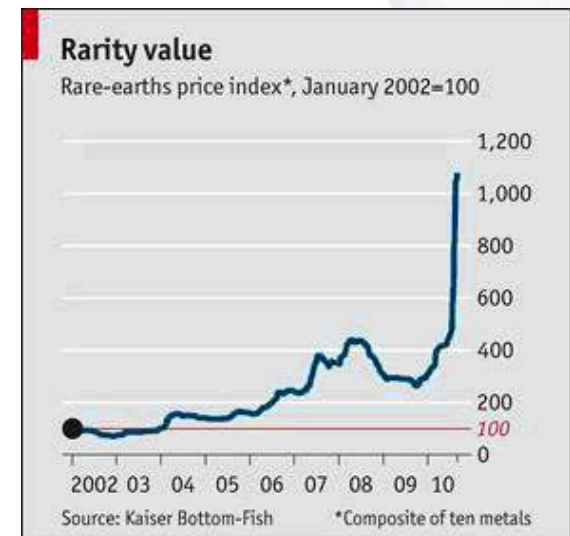


- Toegenomen vraag (meer toepassingen)
- Beslissing China grote voorraden strategisch belangrijke grondstoffen niet langer (te) goedkoop op de markt te brengen
- Monopoliepositie China

→ Tekorten op korte termijn

Toekomst:

- Nieuwe mijnen buiten China (her)openen
→ opstarttijd > 5 jaar
- Winning is sterk milieubelastend →
nieuwe energie- en waterefficiënte processen
- Recycling zeldzame aarden
- Alternatieven voor zeldzame aarden



Zeldzame aard voorraden in mijnen wereldwijd:



Comparison of some Significant Rare Earth Deposits

Source: IMCOA 2009

Deposit	Resource (million tonnes)	Grade (% TREO)	TREO (million tonnes)	HREE Content (% TREO)	Cut-off Grade
Bayan Obo, China	1,460	3.9%	56	2%	n/a
Kvanefjeld, Greenland	215	1.0%	2.6	14%	0.015% U ₃ O ₈
Mountain Pass, USA	20	9.2%	1.8	1%	5% REO
Nechalacho, Canada	65	2.1%	1.3	20%	1.6% REO
Mt Weld, Australia	12	9.7%	1.2	3%	2.5% REO
Nolans, Australia	30	2.8%	0.9	4%	1.2% REO
Dong Pao, Vietnam	11	6.9%	0.8	n/a	6.9% REO
Bear Lodge, USA	9	4.1%	0.4	n/a	1.5% REO
Hoidas Lake, Canada	1.5	2.6%	0.04	7%	1.5% REO

Note: each company publishes their resources/reserves differently to comply with local rules; accordingly, these figures need to be reviewed with care as they do not necessarily make allowances for the varying recovering associated with each reserve/resource.

Vorraden 30-50% in China:
 $60 \cdot 10^6 / 150 \cdot 10^3$
→ 400 jaar

Belangrijk bij winning zijn ook het Total RE % en het % Heavy RE (Eu-Lu)

Ook voorraden in Brazilië, Zuid-Afrika, Estland

to avoid:



I am the very model of a
modern major general

There's hydrogen, aluminum,
And hydrogen and oxygen and nitrogen and
And neptunium, neptunium,
And iron, americium, lutetium,
And astatine and astatine and astatine and radium
And protactinium and protactinium and protactinium
And iodine and thorium and thulium and thulium

There's yttrium, ytterbium, actinium, rubidium
And gadolinium, gadolinium, gadolinium
And strontium and silicon and samarium,
And bromine, beryllium and barium.

There's holmium and erbium and erbium and erbium
And francium and francium and francium and francium
And cerium and cerium and cerium and cerium
And plutonium, plutonium, plutonium, plutonium
And promethium, potassium, polonium, and technetium, titanium,
And calcium and curium.

There's sulfur, californium and fermium, berkelium
And also mendelevium, einsteinium, nobelium
And argon, krypton, neon, radon, xenon, and sodium
And chlorine, carbon, and sodium

These are the only ones of which the news has come to Ha'vard,
And there may be many others but they haven't been discavared.

* Lanthanide series

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

** Actinide series

Serious threat in next 100 years

Rising threat from increasing use

Limited availability future risk to supply

Abundant element

Formed by radioactive decay

Insufficient information

Periodic table of endangered elements

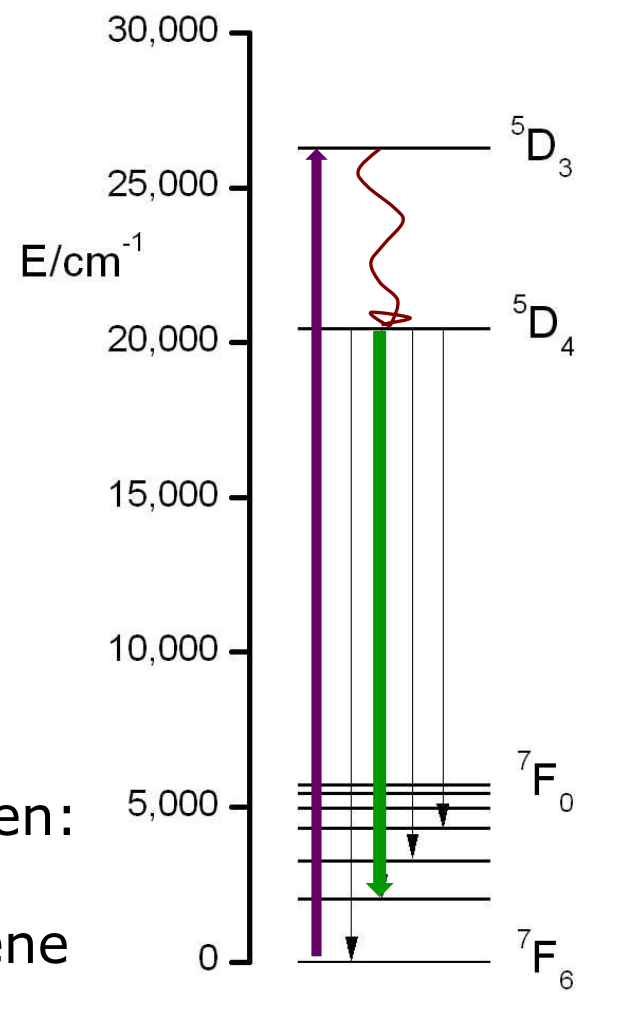
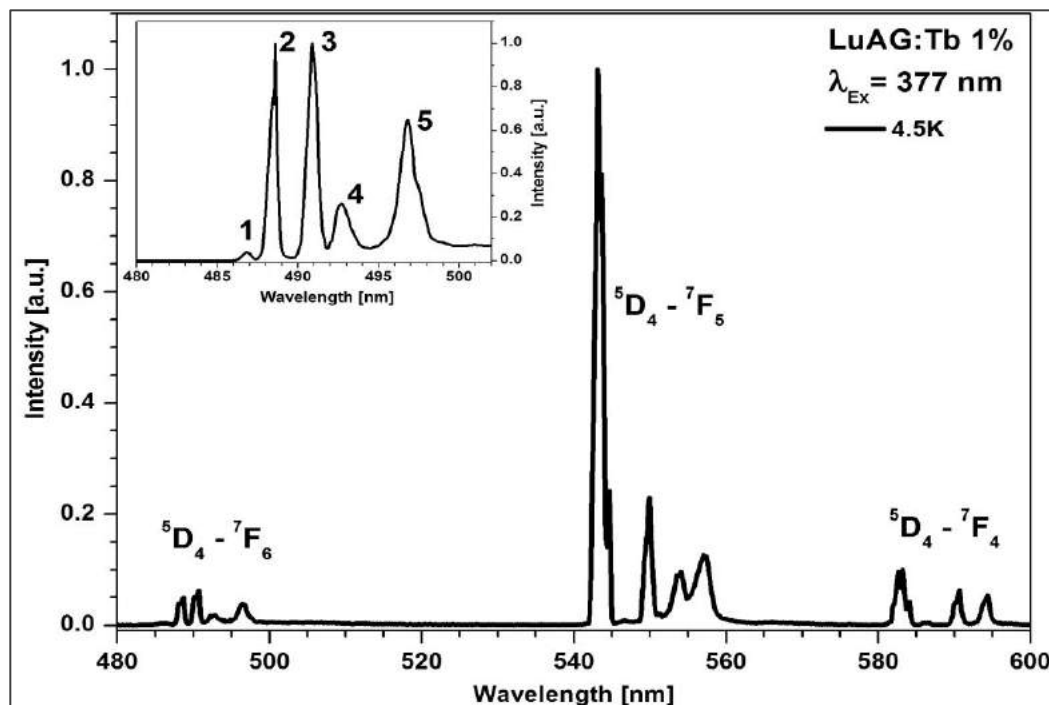
Endangered elements song



Efficiëntie lampen:

Gloeilamp	10 lm/W
Halogeenlamp	25 lm/W
LED-lamp	50 lm/W
Spaarlamp	50 lm/W
TL-buis	100 lm/W
Na-lamp	150 lm/W

Emissie spectrum Tb^{3+}

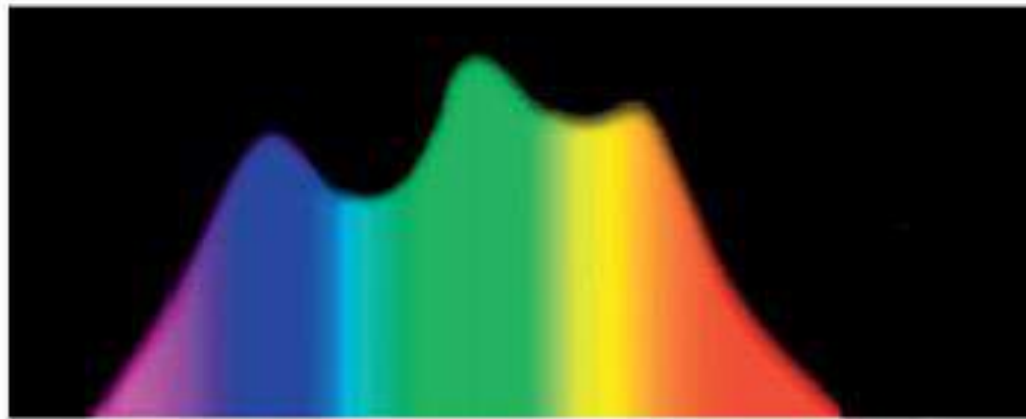


Karakteristieke luminescentie van lanthaniden:

- Scherpe emissielijnen
- Onafhankelijk van de omgeving (bijv. groene emissie Tb^{3+} , rode emissie Eu^{3+})
- Hoge kwantumefficiëntie ($>90\%$)

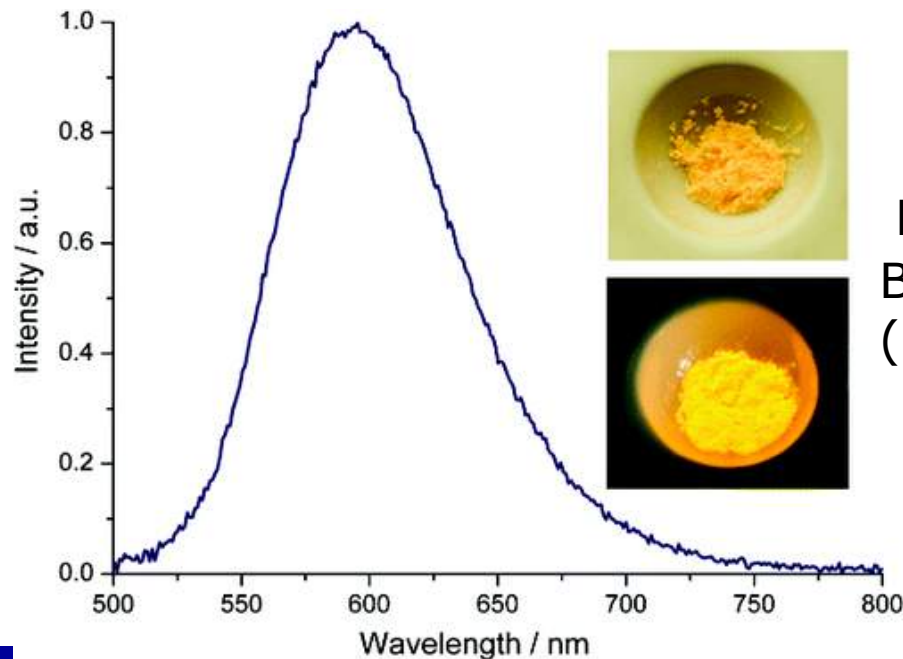
Narrow band red for more lumen/W

Universiteit Utrecht



Eye sensitivity curve
cones combined –
color vision

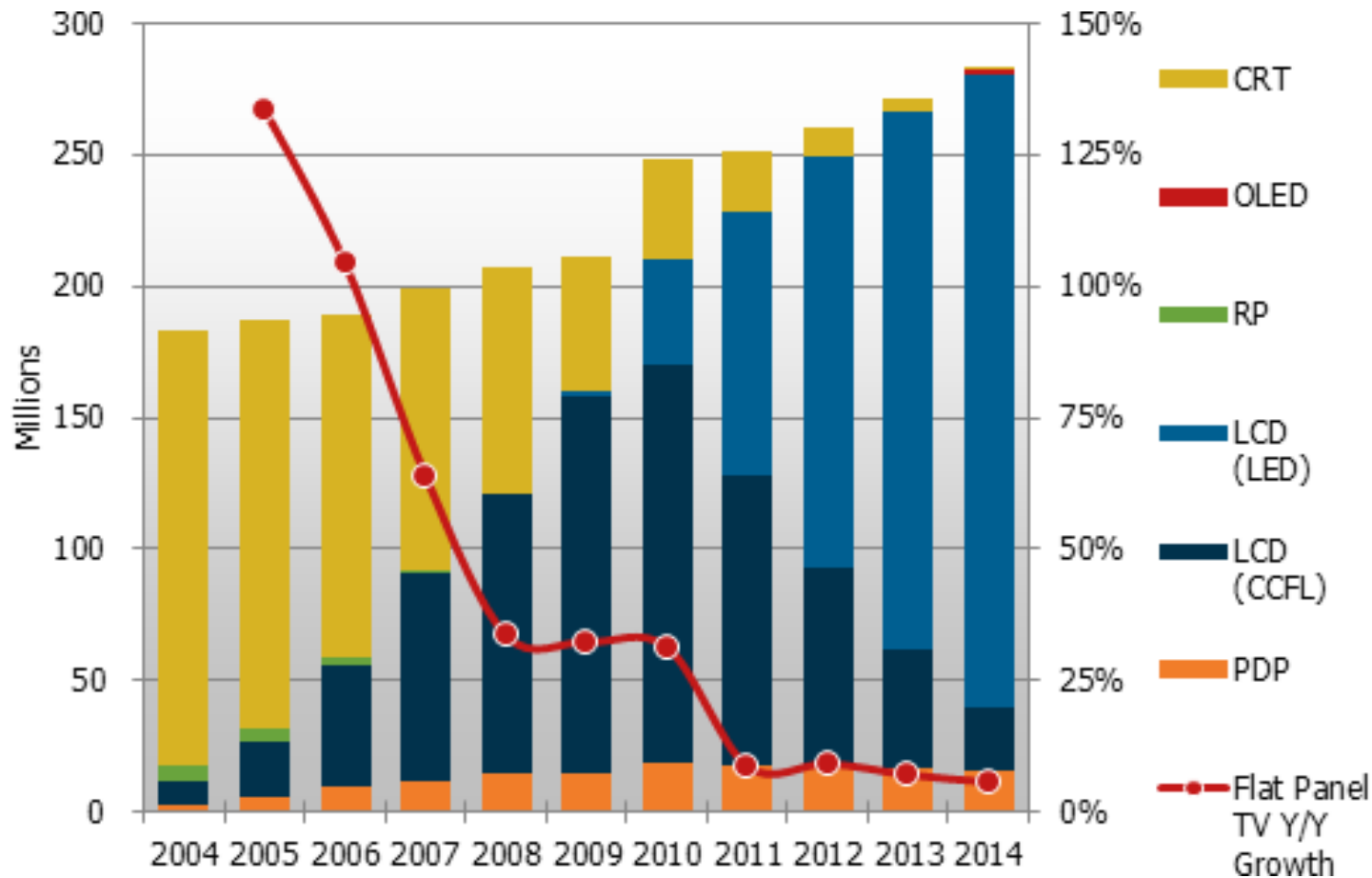
Drop in eye
sensitivity beyond
630 nm gives lower
lumen/W efficiency
(lumen is measure
for intensity light
perceived by the
eye).



Emission spectrum
 $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$
(Schnick et. al)



Ontwikkelingen in de beeldschermmarkt:



Bron:
<http://www.displaysearch.com/>

LCD: verschuiving van koude kathode TL-buis naar LED backlight