

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4017597号

(P4017597)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1G	31/00 (2006.01)	CO1G	31/00
CO1B	25/45 (2006.01)	CO1B	25/45 M
CO9K	11/82 (2006.01)	CO9K	11/82
CO9K	11/83 (2006.01)	CO9K	11/83
HO5B	33/14 (2006.01)	HO5B	33/14 Z

請求項の数 20 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-526826 (P2003-526826)	(73) 特許権者	503124252
(86) (22) 出願日	平成14年9月10日 (2002.9.10)		ロディア エレクトロニクス アンド カ
(65) 公表番号	特表2005-502573 (P2005-502573A)		タリシス
(43) 公表日	平成17年1月27日 (2005.1.27)		フランス国 エフ17041 ラ ロシェ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/003074		ル、リュ シェフ ド ベ、ゼド、イ、-
(87) 国際公開番号	W02003/022743		26
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003.3.20)	(74) 代理人	100067817
審査請求日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		弁理士 倉内 基弘
(31) 優先権主張番号	01 11792	(74) 代理人	100085774
(32) 優先日	平成13年9月12日 (2001.9.12)		弁理士 風間 弘志
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100126527
			弁理士 遠藤 朱砂
		(74) 代理人	100130465
			弁理士 吉田 匠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類元素のバナジウム酸塩又はホスホバナジウム酸塩粒子のコロイド分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の希土類元素のバナジウム酸塩の粒子のコロイド分散体において、該粒子が 6 nm 以下の平均寸法を有し、しかも該分散体が錯化剤であって 2.5 以上の pK (該錯化剤と該希土類元素によって形成される錯体の解離定数の余対数) を有するもの又は水に可溶の 2.5 ~ 5 の pKa を有する 1 価の酸の陰イオンのいずれかを含むことを特徴とする、少なくとも1種の希土類元素のバナジウム酸塩粒子のコロイド分散体。

【請求項2】

少なくとも1種の希土類元素のホスホバナジウム酸塩の粒子のコロイド分散体において、錯化剤であって 2.5 以上の pK (該錯化剤と該希土類元素によって形成される錯体の解離定数の余対数) を有するもの又は水に可溶の 2.5 ~ 5 の pKa を有する 1 価の酸の陰イオンのいずれかを含むことを特徴とする、少なくとも1種の希土類元素のホスホバナジウム酸塩粒子のコロイド分散体。

【請求項3】

粒子が 20 nm 以下の平均寸法を有することを特徴とする請求項2に記載の分散体。

【請求項4】

粒子が 10 nm 以下の平均寸法を有することを特徴とする請求項2に記載の分散体。

【請求項5】

粒子が 6 nm 以下の平均寸法を有することを特徴とする請求項2に記載の分散体。

【請求項6】

10

20

粒子が40%以下の凝集率を有することを特徴とする請求項1又は5に記載の分散体。

【請求項7】

粒子が10%以下の凝集率を有することを特徴とする請求項1又は5に記載の分散体。

【請求項8】

第1希土類元素(ユーロピウム)及び第2希土類元素(イットリウム又はランタン)のバナジウム酸塩又はホスホバナジウム酸塩である請求項1~7のいずれかに記載の分散体。

【請求項9】

錯化剤がオキシ酸若しくはポリオキシ酸、脂肪族アミノ酸、ポリアクリル酸又はこれらの酸の塩から選択されることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の分散体。

10

【請求項10】

前記1価の酸が酢酸であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の分散体。

【請求項11】

次の工程：

・少なくとも1種の錯化剤若しくは1価の酸の陰イオンを含む少なくとも1種の希土類元素化合物の初期コロイド分散体であってそのpHが少なくとも7の値に調整されたもの、又は希土類元素化合物、錯化剤若しくは1価の酸の陰イオンをベースとする錯体の初期分散体であって、OH⁻陰イオンをさらに含有し、そのpHが少なくとも7の値に調整されたもののいずれかをバナジウム酸イオンと接触させ、

・このようにしてバナジウム酸イオンの添加後に得られた媒体のpHを少なくとも9の値に調整し、

20

・該媒体を加熱すること

を含むことを特徴とする請求項1に記載のコロイド分散体の製造方法。

【請求項12】

バナジウム酸イオンと接触させた後の混合物のpHを9~12.5の値に調整することを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

次の工程：

・少なくとも1種の錯化剤若しくは1価の酸の陰イオンを含む少なくとも1種の希土類元素化合物の初期コロイド分散体であってそのpHが少なくとも7の値に調整されたもの、又は希土類元素化合物、錯化剤若しくは1価の酸の陰イオンをベースとする錯体の初期分散体であって、OH⁻陰イオンをさらに含有し、そのpHが少なくとも7の値に調整されたもののいずれかをバナジウム酸イオン及び燐酸イオンと接触させ、

30

・このようにしてバナジウム酸イオン及び燐酸イオンの添加後に得られた媒体のpHを少なくとも9の値に調整し、

・該媒体を加熱すること

を含むことを特徴とする請求項2に記載のコロイド分散体の製造方法。

【請求項14】

バナジウム酸イオン及び燐酸イオンと接触させた後の混合物のpHを9~12.5の値に調整することを特徴とする請求項13に記載の方法。

40

【請求項15】

初期コロイド分散体又は錯体の初期分散体のpHを7~9.5の値に調整することを特徴とする請求項11~14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

加熱工程後に得られた分散体を限外濾過によって洗浄し、しかもその洗浄された分散体を再度加熱することを特徴とする、請求項11~15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

分散体を80~140の温度に加熱することを特徴とする請求項11~16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

50

蛍光体化合物の製造用又はルミネッセンスデバイスの製造用の請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の分散体。

【請求項 19】

透明被膜をガラス又は石英基板上に付着させるために使用される請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の分散体。

【請求項 20】

透明電極を備えたガラス又は石英基板を含み、その上に請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の分散体を付着させることによって得られた透明被膜が配置された装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種の希土類元素のバナジウム酸塩又はホスホバナジウム酸塩の粒子のコロイド分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

ルミネッセンス及びエレクトロニクス分野は、近年大きな発展をみている。このような発展の例としては、新規なディスプレイ及びイルミネーション技術のためのプラズマシステム（スクリーン及びランプ）の発展が挙げられる。これらの新規な用途は、常に改善された特性を示す蛍光体材料を必要とする。従って、それらの輝度特性とは別に、これらの材料は、特にこれらのものを所望の用途で使用することを容易にさせるように特定の形態又は粒度特性を有することが要求されている。

20

【0003】

より正確に言えば、蛍光体は、可能な限り個々の粒子の形であり且つ極めて小さいことが要求される。

【0004】

コロイドのゾル又は分散体は、このようなタイプの材料を得る有用な方法を構成し得る。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

本発明の目的は、特にルミネッセンス及びエレクトロニクスで使用でき、微細且つ非常に解凝集された生成物を得るのを可能にするゾルを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的のために、及び本発明の第 1 の具体例によれば、この分散体は、少なくとも 1 種の希土類元素のバナジウム酸塩の粒子のコロイド分散体であり、該粒子がせいぜい 6 nm の平均寸法を有し、しかも錯化剤であって 2.5 以上の pK（錯化剤と該希土類元素によって形成される錯体の解離定数の余対数）を有するもの又は水に可溶の 2.5 ~ 5 の pKa を有する 1 価の酸の陰イオンのいずれかを含むことを特徴とする。

【0007】

40

本発明の第 2 の具体例によれば、この分散体は、少なくとも 1 種の希土類元素のホスホバナジウム酸塩の粒子の分散体であり、錯化剤であって 2.5 以上の pK（この錯化剤と前記希土類元素によって形成される錯体の解離定数の余対数）を有するもの又は水に可溶の 2.5 ~ 5 の pKa を有する 1 価の酸の陰イオンのいずれかを含むことを特徴とする。

【0008】

また、本発明は、上記の分散体の製造方法において、次の工程：

・少なくとも 1 種の錯化剤又は前記 1 価の酸の陰イオンを含む少なくとも 1 種の希土類元素化合物の初期コロイド分散体であってその pH が少なくとも 7 の値に調整されたもの、或いは希土類元素化合物、錯化剤又は上記 1 価の酸の陰イオンをベースとする錯体の初期分散体であって、OH⁻陰イオンをさらに含有し、その pH が少なくとも 7 の値に調整

50

されたもののいずれかをバナジウム酸イオンと接触させ、また必要ならば燐酸イオンとも接触させ、

- ・このようにして該バナジウム酸イオン及び随意としての燐酸イオンの添加後に得られた媒体のpHを少なくとも9の値に調整し、

- ・該媒体を加熱すること

を含むことを特徴とする分散体の製造方法である。

【0009】

本発明の分散体の粒子は、別の具体例によれば、ほぼ数ナノメートルの寸法及び一般に該分散体を蛍光体に関わる用途のために特に有用にさせる均一で且つ十分に個別化された形態を有し得る。

10

【0010】

本発明のその他の特徴、詳細及び利点は、次の記載及び本発明を例示することを意図した種々の具体的な実施例を読めばさらに明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

用語「希土類元素」とは、この記載を通して、イットリウム及び57~71の原子番号を有する周期律表の元素よりなる群からなる元素を意味するものとする。

【0012】

この記載を通して且つ特に指示がない限り、与えられる値の様々な間隔又は範囲は、これらの間隔又は範囲を全て含むものとする。

20

【0013】

本発明は、1種以上の希土類元素のバナジウム酸塩又はホスホバナジウム酸塩の粒子の分散体又はゾルに相当する。ここで、これらのものは、本質的に式 L_nVO_4 のバナジウム酸塩又は式 $L_n(VO_4)_x(PO_4)_y$ (これらの式において、 $x+y=1$ であり、 L_n は1種以上の希土類元素を表す)を主体とする粒子であるものとする。

【0014】

さらに、他の記載について、表現「バナジウム酸又はホスホバナジウム酸希土類元素のコロイド分散体又はゾル」とは、一般には、上に与えられた意味のうち希土類元素のバナジウム酸塩又はホスホバナジウム酸塩を主体とするコロイド寸法の細かい固体粒子からなる任意の系であって、それらの粒子が水和され、水性液体相中で分散状態にあることができるものをいう。これらの粒子は、上記の錯化剤又は1価の酸の陰イオンのある量をさらに含有できる。また、これらのものは、随意として、例えば、硝酸、酢酸、塩化物、クエン酸若しくはアンモニウムの陰イオン又はナトリウムイオン又はバナジウム酸若しくは燐酸陰イオン(HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $P_3O_{10}^{5-}$ など)のような、分散体の製造に使用される希土類元素塩から誘導され得る残部量の結合又は吸収イオンも含有し得る。このような分散体中で、希土類元素は、完全にコロイドの形で又は同時にイオン、錯体イオン及びコロイドの形のいずれかで見いだされ得る。好ましくは、希土類元素の少なくとも80%はコロイドの形である。

30

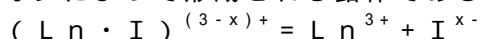
【0015】

また、水性液体相は、錯化剤又は1価の酸又はこの酸の陰イオン、様々な形の上記の希土類元素塩の陰イオン及びバナジウム酸イオン又はホスホバナジウム酸イオンも含み得る。

40

【0016】

本明細書において、用語「錯化剤」とは、希土類元素陽イオンと共有結合又はイオン-共有結合を確立できる化合物又は分子をいう。本発明の状況内で好適な錯化剤は、高い錯体解離定数 K_s を有する錯化剤であり、ここで問題となる錯体は、該錯化剤と希土類元素陽イオンによって形成される錯体である。この平衡状態の例としては、次式：



(式中、 L_n は希土類元素を表し、 I は錯化剤を表し、 I^- は錯化剤の陰イオンを表し、 x は錯体のイオン化状態に依存して1、2又は3に等しい)

50

が挙げられ、錯体の解離定数 K_s は、次式：

$$K_s = [L_n^{3+}] \times [I^x] / [(L_n \cdot I)^{(3-x)+}]$$

によって与えられる。

【0017】

pK は、 K_s の余対数である。錯体 $(L_n \cdot I)^{(3-x)+}$ が安定であればあるほど pK の値は大きい。

【0018】

本発明の状況内で好適な錯化剤とは、2.5以上、好ましくは少なくとも3の pK を有するものである。

【0019】

錯化剤は、特にオキシ酸若しくはポリオキシ酸又はそれらの塩から選択できる。オキシ酸の例としては、グリコール酸又は乳酸が挙げられ、ポリオキシ酸としては、リンゴ酸及びクエン酸が挙げられる。

【0020】

また、錯化剤は、脂肪族アミノ酸、好ましくは脂肪族ポリアミノ酸又はそれらの塩からも選択できる。このような錯化剤の例としては、エチレンジアミノ四酢酸又はニトリトリ酢酸或いは式 $(NaCOO^-)CH_2CH_2-CH(COO^-Na)N(CH_2COO^-Na)_2$ の N, N -ジ(カルボキシメチル)グルタミン酸のナトリウム塩が挙げられる。

【0021】

その他の好適な錯化剤として、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸ナトリウムのようなそれらの塩、より具体的には、重量平均分子量が2000~5000であるものを使用することが可能である。

【0022】

錯化剤は、酸の形又はイオン化された形のいずれかであることができる。

【0023】

最後に、1種以上の錯化剤が同一の分散体中に存在してよいことに留意されたい。

【0024】

本発明によれば、分散体は、水に可溶の2.5~5の pK_a を有する1価の酸の陰イオンも含むことができる。この pK_a とは、問題の酸の酸定数の余対数である。この酸は、特に蟻酸、プロピオン酸又はモノクロル酢酸であることができる。より具体的には、これは酢酸であることができる。ここで、繰り返しになるが、1価の酸のいくらかの陰イオンが同一の分散体中に存在してよい。

【0025】

上に示されるように、錯化剤と上記の陰イオンは、分散体中に混合物として存在することができる。

【0026】

錯化剤及び/又は1価の酸の陰イオンの含有量(希土類元素原子の数に対する錯化剤又は1価の酸のモル数として表される)は、変更できる。特に、これは、0.01~0.25、具体的には0.05~0.21であることができる。この含有量は、50000rpmで6時間にわたって超遠心分離した後に回収されるコロイドの炭素及び希土類元素化学アッセイによって決定される。このような含有量は、いくつかの錯化剤又は陰イオンが分散体中に存在するならば、錯化剤又は陰イオンの総計に相当する。

【0027】

また、モル比 VO_4/L_n 又は $(VO_4+PO_4)/L_n$ も変更でき、そしてこれは0.7~1.2、より具体的には0.8~1.1であることができる。

【0028】

また、モル比 $PO_4/(VO_4+PO_4)$ も変更でき、そしてこれは、例えば0~0.85、より具体的には0.6~0.8であることができる。これら2つの比は、50000rpmで6時間にわたって超遠心分離した後に回収されるコロイドについて問題の化学種を化学アッセイすることによって決定される。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の第1の具体例に従う分散体（バナジウム酸塩）は、ナノスケールの分散体である。このことは、コロイドがせいぜい6 nm、具体的にはせいぜい5 nmの平均寸法を有する分散体を意味する。このコロイド粒子は、具体的には、約3 nm～約5 nmの平均寸法を有し得る。

【0030】

本発明の第2の具体例の場合には、コロイドは任意の寸法であることができる。しかしながら、一つの特定の具体例によれば、その平均寸法は、せいぜい20 nm、より具体的にはせいぜい10 nmである。より具体的には、この第2の具体例の状況内において、コロイドは、第1の具体例のコロイドの平均寸法、しかして上に与えられた値をも有し得る

10

【0031】

上記の寸法は、必要ならば極低温顕微鏡で補完されるHRTEM（高分解能透過型電子顕微鏡）によって決定される。

【0032】

これらの小さな寸法の他に、本発明のバナジウム酸塩分散体のコロイドは、僅かに凝集体を形成し又はそれを全く形成しない。凍結標本について透過型極低温電子顕微鏡によって実施される分析（Dubochet技術）から、低い割合のコロイド凝集、例えば、数として40%以下、より具体的には10%以下、さらに5%以下が示される。即ち、観察された物体又は粒子の全てについて、それらのせいぜい60%、より具体的にはせいぜい90%、さらに具体的にはせいぜい95%が単一の微結晶から形成される。ここで、バナジウム酸塩の分散体の場合に記載されたものは、平均粒度がせいぜい6 nmであるホスホバナジウム酸塩の分散体の場合にも当てはまる。

20

【0033】

さらに、コロイド粒子は、それらの形態に関して等方性又は実質的に等方性である。それら形状は、実際には、針状又は板様形状の粒子とは対照的に、球形（完全に等方性の形態）の形状に近い。

【0034】

本発明の分散体では、希土類元素は、上記のような任意の希土類元素であることができる。しかしながら、この希土類元素は、より具体的には、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、ユーロピウム又はイットリウムであることができる。本発明は、2種の希土類元素の分散体であってそのうちの少なくとも1種がユーロピウムであり、Eu/Ln（ここで、Lnはユーロピウム以外の希土類元素を表す）原子比が0.01/0.99～0.20/0.80、より具体的には0.02/0.98～0.15/0.85に変化し得るものの場合に、特によく適合する。この第2の希土類元素は、特にイットリウム又はランタンであることができる。

30

【0035】

本発明の分散体の濃度は、一般には少なくとも15 g/L、具体的には少なくとも20 g/L、さらに具体的には少なくとも50 g/Lであり、これらの濃度は、バナジウム酸又はホスホバナジウム酸希土類元素の当量濃度として表される。この濃度は、所定容量の分散体を空気中で乾燥及び焼成した後に決定される。

40

【0036】

ここで、本発明の分散体の製造方法を説明する。

【0037】

上記のように、本発明の方法は、出発点が少なくとも1種の錯化剤又は上記の1価の酸の陰イオンを含む少なくとも1種の希土類元素化合物のコロイド分散体である第1工程を含む。

【0038】

このコロイド分散体は、一般には希土類元素の酸化物及び/又は水和酸化物（水酸化物）を主体とするコロイド寸法の細かな固体粒子の水性液体相懸濁液からなり、さらに、随

50

意として、これらの粒子は、例えば硝酸イオン、酢酸イオン、クエン酸イオン及びアンモニウムイオンのような結合若しくは吸収イオン又はイオン化された形の錯化剤又は1価の酸の陰イオンの残部量を含むことも可能である。このような分散体中で、希土類元素は、完全にコロイドの形であるか、又は同時にイオン、錯イオンの形及びコロイドの形であるかのいずれかであることができる。

【0039】

この初期のコロイド分散体は、任意の周知の手段によって得られ得る。特に、3価の希土類元素の分散体、特にイットリウム分散体に関する欧州特許出願第EP308311号を参照されたい。この欧州特許出願の教示に従って得られるような分散体に添加されるものは、例えば、錯化剤及び/又は上記の1価の酸の陰イオンである。また、考えられる初期分散体としては、WO00/138225に記載されたものが挙げられる。

10

【0040】

また、本発明の方法は、希土類元素化合物、錯化剤又は上記の1価の酸の陰イオンを主体とし、そしてさらにOH⁻イオンを含む錯体の初期分散体からも開始できる。

【0041】

このような分散体は、具体的には、少なくとも1種の希土類元素塩及び上記の錯化剤又は水に可溶の2.5~5のpKaを有する1価の酸のいずれかを含む水性混合物、或いは錯化剤と1価の酸の混合物を形成させ、そしてこの形成された混合物に塩基を添加することによって製造できることに留意すべきである。

【0042】

希土類元素塩は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩型の無機酸塩又は有機酸塩であることができる。硝酸塩及び酢酸塩が特に好適であることに留意すべきである。セリウム塩として、より具体的には、酢酸セリウム(III)、塩化セリウム(III)又は硝酸セリウム(III)を、また酢酸塩/塩化物の混合物のようなこれらの塩の混合物をも使用することが可能である。

20

【0043】

このような製造法は、WO00/138225号(ただし、これは加熱工程を実施しない)に記載された次の方法によって実施できる。

【0044】

初期分散体中の錯化剤又は1価の酸の陰イオンの含有量(希土類元素原子の数に対する錯化剤又は1価の酸の陰イオンのモル数として表される)は、特に0.3~1.8、より具体的には0.5~1.5であることができる。

30

【0045】

この方法の一つの特徴によれば、初期分散体のpHを少なくとも7、より具体的には7~9.5の値に調整した。このpH調整は、塩基を添加することによって実施される。このpHを得るのに使用される塩基の量は、一般には、分子比R₁:OH/L_n(L_nは1種以上の希土類元素を表す)が3.0~4.5、より具体的には3.0~4.2であるように選択される。

【0046】

塩基として、具体的には、水酸化物型の物質を使用することが可能である。アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物及び水性アンモニアが挙げられる。また、第二、第三又は第四アミンを使用することも可能である。とはいえ、アミン及び水性アンモニアは、アルカリ又はアルカリ土類金属陽イオンによる汚染の危険性を低減させる限りにおいて好ましい。

40

【0047】

上記の希土類元素塩から開始する分散体の製造方法の場合には、水性混合物に添加される塩基の量は、上記のpH条件を満足するようなものでなければならない。

【0048】

本発明の方法によれば、初期コロイド分散体をバナジウム酸イオンと、またホスホバナジウム酸塩の分散体の製造方法の場合にはバナジウム酸イオン及び磷酸イオンと接触させ

50

る。

【0049】

バナジウム酸イオンは、例えば、初期分散体に添加されるモノバナジウム酸アンモニウム (NH_4VO_3) 又はバナジウム酸ナトリウム (Na_3VO_4) の形の固体化合物又は溶液によって与えられる。燐酸イオンは、燐酸アンモニウム (NH_4)₂ HPO_4 若しくは NH_4 H_2PO_4 又は燐酸ナトリウムによって与えられ得る。

【0050】

添加は、通常室温で攪拌しながら実施される。バナジウム酸塩 / Ln 又は (バナジウム酸塩 + 燐酸塩) / Ln モル比は変更できる。これは、一般には 0.7 ~ 1.2、より具体的には 0.8 ~ 1.1 である。

10

【0051】

本発明の方法によれば、このようにして得られた混合物の pH を、次いで少なくとも 9、具体的には 9 ~ 12.5 の値に調整する。この pH を調整するために、上記と同一のタイプの塩基を使用する。塩基の量は、一般に、 $R_2 : \text{OH} / \text{Ln}$ (Ln は 1 種以上の希土類元素を表す) 比が 1.2 ~ 5.0 であるように選択される。バナジウム酸塩分散体の製造方法の場合には、pH は、より具体的には 9 ~ 11 であることができる。ホスホバナジウム酸塩の製造方法の場合には、pH は、より具体的には 10.5 ~ 12.5 であることができる。

【0052】

この方法の次の工程は、前工程の後に得られた混合物を加熱することからなる。加熱温度は、好ましくは少なくとも 60、具体的には少なくとも 80 であり且つ反応混合物の臨界温度までであることができる。例として、80 ~ 140 であることができる。

20

【0053】

この加熱又は加熱処理は、適合する温度条件に応じて、標準大気圧又は、例えばこの熱処理の温度に相当する飽和蒸気圧のような圧力で実施できる。この処理温度が反応混合物の還流温度以上 (即ち、一般に 100 以上) であるように選択されるときに、この操作は、水性混合物を密閉室 (より一般的にはオートクレーブとして知られている密閉反応器) に導入することによって実施され、このときには、必要な圧力は、反応混合物の加熱によってのみ生じる (自発的圧力)。しかして、上に上げた温度条件下及び水性媒体中では、例示ではあるが、密閉反応器内の圧力は、1 パール (10^5 Pa) 以上の値から 165 30
パール ($165 \times 10^5 \text{ Pa}$)、具体的には 1 パール ($5 \times 10^5 \text{ Pa}$) ~ 20 パール ($100 \times 10^5 \text{ Pa}$) の値に変化すると特定できる。勿論、加熱によって生じる圧力に加えて外圧を加えることも可能である。

【0054】

この加熱は、空気雰囲気中又は不活性ガス雰囲気中 (この場合には好ましくは窒素雰囲気中) のいずれかで実施できる。

【0055】

この加熱工程後に、本発明に従うコロイド分散体が直接得られる。

【0056】

本発明の方法の変形例によれば、加熱工程後に得られた分散体を限外濾過によって洗浄及び / 又は濃縮し、次いでこの洗浄分散体を上記と同一の条件下で及び具体的には 100 ~ 190 であることができる温度で再度加熱することが可能である。この変形例は、改善されたルミネッセンス収率の生成物を得ることを可能にさせる。

40

【0057】

最後に、本発明の分散体をその後の処理に付すことが可能である。これらの処理の一つは、分散体の粒子をシリカで被覆することからなる。これは、珪酸ナトリウムを該分散体に添加し、次いでその pH を低下させることによって実施できる。この珪酸ナトリウムは、0.8 ~ 3.7 の $R_m (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O})$ を有し得る。最終的な pH は、例えば 8.5 ~ 10.5 である。 Si / Ln モル比は、一般にはせいぜい 10% である。

【0058】

50

本発明の分散体は、多くの用途で使用できる。特に、触媒作用が挙げられる。

【0059】

これらの分散体を構成するコロイド粒子の形態及び粉末度のために、これらの分散体は、蛍光体化合物の製造用或いは、例えばルミネッセンスデバイス、電界放射型スクリーン又はプラズマ若しくは水銀システムの製造用に特に好適である。これらのデバイスの製造では、蛍光体は、周知の技術、例えば、スクリーン印刷、電気泳動又は沈降を使用して処理される。

【0060】

また、本発明の分散体は、透明電極を備えたガラス又は石英基板上に透明被膜の形で、恐らくはその他の蛍光体と共に付着されるように使用されることもできる。この付着は、特に、浸漬被覆又は噴霧によって、随意としてその後に焼成することによって実施できる。適切な励起状態の下で、このように得られたこれらの被膜は、可視の着色光を放つことができる。本発明は、本発明に従う分散体を付着させることによって得られた透明被膜が設置されたこのような基板を含む装置に及ぶ。

10

【実施例】

【0061】

ここで実施例を与える。

【0062】

例 1

この例は、バナジウム酸ユーロピウムイットリウムのコロイド分散体の製造に関する。

20

21.6重量%に等しい Y_2O_3 当量濃度(即ち189ミリモルのY)を有する $Y(NO_3)_3$ 溶液の98.83gをビーカーに添加し、次いで300gの脱イオン水を添加した。次に、6.32gの固体 $Eu(NO_3)_3$ (18.9ミリモルのEu)を攪拌しながら添加した。Eu/Yモル比は、1/10に等しかった。

上記混合物を攪拌しながら、36.15gのクエン酸:プロラボ品質、 $M_w = 210.14$ g(172ミリモルのクエン酸)を混合した。クエン酸/(Y+Eu)モル比は0.83であった。この混合物の全容量は、390mLであった。

この混合物に、253.536mLの3.28M(OH^- に関して) NH_4OH を3.5mL/分の流量で攪拌しつつ室温で添加した。添加後に、この混合物を30分間にわたって攪拌し続けた。このとき、 $OH^-/(Y+Eu)$ モル比は4であった。この分散体のpHは8.5であった。

30

161.5ミリモルのY+Euを含有する500mLのアリコートに、23.76gのアルドリッチ品質のオルトバナジウム酸ナトリウム(Na_3VO_4 、 $M_w = 183.91$ g)を含有する溶液の200mLを添加した。このとき、V/Y+Eu比は0.8であった。このpHは9.5であった。

このpHを、6MのNaOH溶液を36mL添加することによって10に調整した。この分散体を10分間攪拌した。

得られた分散体を密閉式オートクレーブ(パールボンベ)に移した。このオートクレーブを120の温度に予備加熱されたオープンに移した。熱水処理を16時間持続させた。

40

この熱水処理及び冷却後に、コロイド分散体を集めた。

この生成物を3KDの膜を装備した限外濾過セルで次の態様でもって洗浄した。

・200 cm^3 の脱イオン水を100 cm^3 の分散体に添加し、そしてこの混合物を100 cm^3 に至るまで限外濾過した。同一の操作を再度実施した。この分散体を4等容量の水でこのように洗浄した。

次いで、この分散体を25 cm^3 の最終容量に至るまで限外濾過によって濃縮した。

極低温METの特性分析(Dubochet技術を使用して)により、ほぼ3nmの寸法を有するよく分離したナノ粒子の存在が示された。

【0063】

例 2

50

この例は、ホスホバナジウム酸ユーロピウムイットリウムのコロイド分散体の製造に関する。

21.6重量%に等しい Y_2O_3 当量濃度(即ち189ミリモルの Y)を有する $Y(NO_3)_3$ 溶液の98.83gをビーカーに添加し、その後300gの脱イオン水を添加した。次に、6.32gの固体 $Eu(NO_3)_3$ (18.9ミリモルの Eu)を攪拌しながら添加した。 Eu/Y モル比は1/10であった。

上記の混合物を攪拌しながら、36.15gのクエン酸：プロラボ品質、 $M_w = 210.14$ g(172ミリモルのクエン酸)を混合した。クエン酸/($Y + Eu$)モル比は0.83であった。この混合物の全容量は390mLであった。

この混合物に、261.5mLの3.18M(OH^- に関して) NH_4OH を3.5mL/分の流量で攪拌しつつ室温で添加した。添加後に、この混合物を30分間にわたって攪拌し続けた。このとき、 $OH/(Y + Eu)$ モル比は4であった。ユーロピウムイットリウム分散体のpHは8.4であった。

ホスホバナジウム酸アルカリ陽イオン溶液を次の態様で製造した。

・溶液A：16.47gの $M_w = 132.06$ gのプロラボ社製燐酸水素二アンモニウム(NH_4)₂HPO₄(即ち124.7ミリモルのP)を脱イオン水に添加して100mLの全容量を与える。

・溶液B：7.64gのオルトバナジウム酸ナトリウム Na_3VO_4 (アルドリッチ社製 $M_w = 183.91$ g)、即ち41.5ミリモルのVを脱イオン水に添加して70mLの最終容量を与える。

・溶液Aを溶液Bに添加する。

このとき、ホスホバナジウム酸塩溶液は、75/25のP/Vモル比を有していた。

このように製造されたホスホバナジウム酸塩溶液を先のユーロピウムイットリウム分散体に添加した。このとき、($P + V$)/($Y + Eu$)モル比は0.8であった。そのpHは9.1であった。

このpHを、170mLの6Mの $NaOH$ を添加することによって11.3に調整した。この分散体を10分間攪拌した。水酸化ナトリウムの添加量は、4.9の $OH/(Y + Eu)$ モル比に相当した。

得られた分散体を密閉式オートクレーブ(パールボンベ)に移した。このオートクレーブを95の温度に予備加熱されたオープンに移した。熱水処理を16時間続行した。

この熱水処理及び冷却後に、コロイド分散体を集めた。

この生成物を3KDの膜を装備した限外濾過セルで次の態様でもって洗浄した。

・200cm³の脱イオン水を100cm³の分散体に添加し、そしてこの混合物を100cm³に至るまで限外濾過した。同一の操作を再度実施した。この分散体を4等容量の水でこのように洗浄した。

次いで、この分散体を25cm³の最終容量に至るまで限外濾過によって濃縮した。

極低温METの特性分析(Dubochet技術を使用して)により、ほぼ3nmの寸法を有するよく分離したナノ粒子の存在が示された。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100129333

弁理士 中島 拓

(72)発明者 ジャンイヴ チャンチン

フランス国 エフ95600 オボヌ、リュ スユザン、15

(72)発明者 ティエリー ル メルシエ

フランス国 エフ75013 パリ、ブールヴァール アラゴ、53ビス

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 Arnaud Huignard, Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YV04:Eu Phosphors
, Chemistry of Materials, 2000年, vol.12, No.4, p.1090-1094

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 31/00

CA(STN)

Science Direct