

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 915339 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 915339

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01F 17/00
C07C 55/07

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.11.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.11.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 14.05.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.11.1990 FR 9014031

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rhone-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • David, Claire, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaattien valmistamiseksi ja niiden käyttö harvinaisten maametallien oksidien valmistukseen

Förfarande för framställning av dubbeloxalat av sällsynta jordartsmetaller och ammonium och deras användning för framställning av oxider av sällsynta jordartsmetaller

Menetelmä harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisok-
salaattien valmistamiseksi ja niiden käyttö harvinaisten
maametallien oksidien valmistukseen

Förfarande för framställning av dubbeloxalat av sällsynta
5 jordartsmetaller och ammonium och deras användning för fram-
ställning av oxider av sällsynta jordartsmetaller

Tämä keksintö koskee menetelmää harvinaisten maametallien ja
10 ammoniumin kaksoisoksalaattien valmistamiseksi ja niiden
käyttöä harvinaisten maametallien oksidien valmistukseen.

Tarkemmin sanoen se koskee menetelmää, jolla voidaan valmis-
taa kaksoisoksalaatteja, joilla on määrätty morfologia ja
15 hiukkaskoko.

Harvinaisten maametallien oksideilla on monenlaista käyttöä
etenkin keraamisessa ja elektroniikkateollisuudessa, mutta
tällä hetkellä markkinoilla on todettavissa kasvavaa tarvet-
20 ta tuotteista, joilla on säädelty hiukkaskoko.

Eräässä harvinaisten maametallien oksidien klassisessa val-
mistustavassa, jota kuvataan laajalti kirjallisuudessa,
etenkin Paul Pascalin julkaisussa "Nouveau traité de chimie
25 minérale", osa VII, (1959), s. 1007, kalsinoidaan 500-900°C:n
lämpötilassa harvinaisten maametallien oksalaatteja, jotka
on saatu saostamalla oksaalihiapon avulla vesiliuoksen muo-
dossa olevia harvinaisten maametallien suoloja. Tällaisella
valmistusmenetelmällä saadaan kuitenkin vain sellaisia har-
30 vinaisten maametallien oksideja, joiden hiukkaskoko on kar-
kea.

Julkaisusta JP 53-095911-A (Chemical Abstracts 90, 40940 w)
on myös tunnettua valmistaa hienojakoisia harvinaisten maa-
35 metallien oksideja ja erityisesti hienojakoista yttriumoksi-
dia kalsinoimalla yttriumammoniumoksalaattia ja tässä mene-
telmässä lähdetään jonkin yttriumsuolan vesiliuoksesta,
saostetaan yttrium sen hydroksidin muodossa, joka on valmis-

tettu antamalla jonkin yttriumsuolan vesiliuoksen ja jonkin emäksisen vesiliuoksen, kuten ammoniakkin, reagoida keskenään, ja sitten saatu hydroksidiliete käsitellään oksaalihapolla ja lopuksi erotetaan saatu saostuma, pestään se ja

5 kalsinoidaan 750°C:n lämpötilassa. Mainitulla menetelmällä saadaan julkaisun JP 53-095911-A kuvauksen mukaan hienojakoista yttriumoksidia. Hiukkasten läpimitta on 0,9-4,5 µm ja kiteet ovat muodoltaan pyöreäreunaisia levyjä.

- 10 Hiukkasten koon ja hiukkaskoon jakautuman sääteleminen on kuitenkin suhteellisen vaikeaa, sillä menetelmän toteutusolosuhteet vaikuttavat niihin voimakkaasti.

Eräs tämän keksinnön tavoitteista on nimenomaan tuoda parannusta näihin haittoihin ehdottamalla menetelmää ammoniumin ja harvinaisten maametallien kaksoisoksaalaattien, joilla on kapea hiukkaskoon jakautuma ja joiden kiteiden keskikokoa voidaan säädellä, valmistamiseksi.

- 20 Harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaalaatilla tarkoitetaan yhdistettä, joka sisältää yhden tai useamman harvinaisen maametallin liitettyinä ammonium- ja oksalaatti-ioneihin, jolloin kalsinoinnin jälkeen voidaan valmistaa yksinkertaisia tai sekaoksideja.

25 Ilmaisulla harvinaiset maametallit tarkoitetaan alkuaineita, joiden järjestysluvut ovat 57-71 (raja-arvot mukaanlukien) ja jotka kuuluvat lantanidien ryhmään, sekä yttriumia, jonka järjestysluku on 39.

- 30 Tätä tarkoitusta varten keksinnössä ehdotetaan harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaalaattien valmistusmenetelmää, joka on tunnettu siitä, että:

- sekoitetaan vesiväliaineessa ainakin yksi liuoksena oleva oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste ainakin yhden vesiliukoisen harvinaisen maametallin yhdisteen ja jokin ammoniumsuolan kanssa

35 - erotetaan saatu saostuma

- ja mahdollisesti kuivataan se.

Keksinnön erään tunnusmerkin mukaan ammoniumsuola on ammoniumnitraatti, ammoniumkloridi tai ammoniumasetaatti.

5

Tällä tavoin käyttämällä jotakin ammoniumsuolaa, kuten esimerkiksi ammoniumnitraattia, joka on keksinnön mukaan suositeltavin yhdiste, voidaan paremmin säädellä kaksoisoksalaa-
tin saostumista, sillä se saostuu suoraan ilman harvinaisten
10 maametallien hydroksidien saostamista etukäteen, kuten edellä mainitussa tunnetussa menetelmässä. Tämä suora saostumisen antaa mahdollisuuden säädellä saostuneen kaksoisoksalaa-
tin hiukkaskokoa ja sen kiteiden koon jakautumaa.

15 Keksinnön ensimmäisen suositeltavan toteutusmuodon mukaan ammoniumsuola ja harvinaisten maametallien yhdiste sekoitetaan vesiväliaineessa ensimmäisen liuoksen muodostamiseksi.

Tässä toteutusmuodossa liuoksena oleva liuokseen oksalaatti-
20 ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste lisätään ensimmäiseen liuokseen.

Tämän yhdisteen tilan tai konsentraation avulla voidaan
muunnella saostuneen kaksoisoksalaaatin kiteiden kokoa sekä
25 niiden hiukkaskoon jakautumaa.

Edullisesti oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste
on kiteinen tai liuoksena oleva oksaalihapo, jokin kiteinen
tai liuoksena oleva alkalimetallioksalaatti, tai senkalta-
30 nen.

Lisäämällä siis kiinteänä aineena olevaa oksalaatti-ioneja
vapauttamaan kykenevää yhdistettä voidaan valmistaa saostu-
ma, jonka kiteiden koko on pieni, esimerkiksi noin 1-4 μm ,
35 kun taas lisäämällä tämä yhdiste vesiliuoksen muodossa, joka
siis muodostaa toisen liuoksen, voidaan valmistaa kooltaan
suurempia kiteitä.

Keksinnön eräässä toisessa toteutusmuodossa ensimmäinen liuos, joka sisältää jonkin ammoniumsuolan ja jonkin harvinaisen maametallin yhdisteen, lisätään toiseen liuokseen, joka sisältää oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevän yhdisteen.

Tässä toteutusmuodossa harvinaisen maametallin yhdiste ja ammoniumsuola voidaan kuitenkin lisätä liuoksen muodossa tai kiteiden muodossa. Nämä yhdisteet voidaan lisätä yhtenä kiinteänä tai liuoksen muodossa olevana seoksena tai erikseen, mutta tällöin ne tulee suositeltavimmin lisätä samanaikaisesti toiseen liuokseen.

Keksintöön sopivina harvinaisten maametallien yhdisteinä voidaan mainita esimerkiksi harvinaisten maametallien nitraatit, kloridit, sulfaatit tai harvinaisten maametallien suolojen seokset, nitraattien ollessa suositeltavimmat tässä keksinnössä.

Näistä yhdisteistä yttriumnitraatti, europiumnitraatti, lantanininitraatti, neodyymininitraatti, dysprosiumnitraatti, ceriumnitraatti, gadoliniumnitraatti, terbiumnitraatti tai jokin näiden seos ovat suositeltavimmat.

Erityisesti voidaan käyttää vesiliuosta, joka sisältää harvinaisten maametallien suoloja, jotka ovat peräisin suoraan ja välillisesti harvinaisten maametallimineraalien käsittelystä.

Vaikka keksinnön mukainen menetelmä soveltuu aivan hyvin ceriumin ryhmään kuuluviin harvinaisiin maametalleihin, se sopii erityisesti yttriumin ryhmään kuuluviin harvinaisiin maametalleihin.

"Ceriumin ryhmään kuuluvilla harvinaisilla maametalleilla" tarkoitetaan järjestysluvun mukaan kevyimpiä harvinaisiin maametalleihin kuuluvia alkuaineita alkaen lantaanista ja päättyen neodyymiin ja "yttriumin ryhmään kuuluvilla harvi-

naisilla maametalleilla" tarkoitetaan järjestysluvun mukaan raskaimpia harvinaisiin maametalleihin kuuluvia alkuaineita alkaen samariumista ja päättyen lutetiumiin ja sisältäen yttriumin.

5

Harvinaisten maametallien yhdisteen konsentraatio ei ole kriittinen.

Menetelmän erään toisen tunnusmerkin mukaan moolisuhteet

- 10 $C_2O_4^{2-}/HM$ ja NH_4^+/HM ovat saostumisen päättyessä suuremmat tai yhtä kuin 2, mieluiten suuremmat tai yhtä kuin 2,5.

$(C_2O_4)^{2-}$ ja NH_4^+ -ionien konsentraatiot liuoksissa eivät ole kuitenkaan kriittiset ja ne voivat vaihdella kovasti.

15

- Keksinnön erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan oksalaattipitoisuudet samoin kuin harvinaisen maametallin ja ammoniumionien konsentraatio eri liuoksissa ja ensimmäisen ja toisen liuoksen tilavuus samoin kuin lisättyjen kiteisten
- 20 aineiden painomäärät määritetään sellaisiksi, että lopullisessa reaktioväliaineessa oksalaatti-ionin ja harvinaisten maametallien moolisuhde $[(C_2O_4)^{2-}/HM]$ on suurempi tai yhtä kuin 2, mieluiten suurempi tai yhtä kuin 2,5, ja ammoniumin ja harvinaisten maametallien moolisuhde (NH_4^+/HM) on suurempi
- 25 tai yhtä kuin 2, mieluiten suurempi tai yhtä kuin 2,5.

- Menetelmän toteutusolosuhteet eivät juurikaan ole kriittiset kaksoisoksalaatin valmistuksen kannalta. Kuitenkin säätelemällä eri liuosten sekoittumisnopeutta tai kiteisten aineiden syöttönopeutta liuoksiin, lämpötilaa tai seoksen sekoittamista voidaan muuttaa ja säädellä saostuneen kaksoisoksalaatin morfologiaa.
- 30

- Lisäksi lämpötila vaikuttaa saostumisnopeuteen, sillä kaksoisoksalaatin liukoisuuskerroin kasvaa lämpötilan kohoamisen myötä.
- 35

Keksinnön erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan saostus suoritetaan 30-90°C:n, mieluiten 35-70°C:n lämpötilassa.

5 Keksinnön erään toisen suositeltavan tunnusmerkin mukaan saostuman erottaminen suoritetaan 5 minuutin - noin 2 tunnin kuluessa saostumisen päättymisen jälkeen. Tänä aikana reaktioväliainetta voidaan joko sekoittaa tai olla sekoittamatta.

10 Tämä vaihe antaa mahdollisuuden kiteiden uudelleen järjesty-
miseen ja sitä nimitetään yleensä saostuman kypsytysvaiheeksi.

15 Saatu saostuma erotetaan sen yläpuolella olevasta nesteestä millä tahansa kiinteän aineen ja nesteen erotusmenetelmällä, kuten esimerkiksi suodattamalla, sentrifugoimalla, dekantoinnalla tai jollakin senkaltaisella menetelmällä. Se voidaan myös pestä yhteen tai useampaan kertaan esimerkiksi liukoisten suolojen poistamiseksi.

20

Harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaatti voidaan kuivata sitoutumatta jääneen veden haihduttamiseksi esimerkiksi lämpökäsittelyllä 50-100°C:ssa tai kuivaamalla alipaineessa.

25

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaatti, jonka hiukkaskoko on homogeeninen ja kiteiden koon jakautuma erittäin kapea.

30

Saatujen kiteiden koko on esimerkiksi noin 1-4 µm ja ne ovat muodoltaan levyjä.

35 Eräs näiden harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaattien käyttösovellus on harvinaisten maametallien oksidien valmistus hajoittamalla ne lämmön avulla.

Hajoittamalla kaksoisoksalaatti valmistettujen harvinaisten maametallien oksidien morfologia ja hiukkaskoko on yleensä samanlainen kuin mainitun prekursorina käytetyn kaksoisoksalaatin. Kaksoisoksalaatin lämpökäsittelyolosuhteista riippuen oksidin hiukkaskoko voi kuitenkin olla hieman erilainen kuin oksalaatin.

Lämpökäsittely tai kalsinointi suoritetaan yleensä 600-1200°C:n, mieluiten 800-1000°C:n lämpötilassa.

10

Kalsinoinnin kesto aika määritetään klassiseen tapaan tarkkailemalla vakiopainoa. Ohjeellisesti kalsinointiaika voi vaihdella noin 30 minuutista noin 6 tuntiin.

15 Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla pelkästään ohjeellisilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Liuos, joka sisältää yttriumnitraattia 1,36 moolia/l, sekoitetaan ammoniumnitraatin 2 M liuokseen, niin että suhde $\text{NH}_4^+/\text{Y} = 5$.

Tämä liuos kuumennetaan 45°C:een.

25 85 g kiteistä oksaalihappoa lisätään, niin että suhde $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}/\text{Y} = 2,5$.

Seosta sekoitetaan tunnin ajan tässä lämpötilassa.

30 Saostuma otetaan sitten talteen suodattamalla ja pesemällä vedellä.

Pesty ja 100°C:ssa kuivattu saostuma analysoidaan sitten röntgensäteellä sen yttriumammoniumkaksoisoksalaattirakenteen vahvistamiseksi.

35

Tämä suola muutetaan oksidiksi kalsinoimalla sitä 900°C:ssa 1 tunnin ajan.

CILAS®-hiukkaskoon mittarilla suoritettu hiukkaskoon analyysi osoittaa, että oksidin hiukkasten keskiläpimitta on $2,55 \mu\text{m}$ hiukkasten dispergoituvuuskerroin σ on 0,53.

5

$$\frac{-}{m}$$

Kerroin σ lasketaan kaavalla

$$\frac{-}{m}$$

10

$$\sigma = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{2\phi_{50}}$$

15 jossa:

- ϕ_{84} edustaa läpimittaa, jossa 84 %:lla hiukkasista läpimitta on pienempi tai yhtä kuin ϕ_{84}

- ϕ_{16} edustaa läpimittaa, jossa 16 %:lla hiukkasista läpimitta on pienempi tai yhtä kuin ϕ_{16}

20 - ϕ_{50} edustaa hiukkasten keskiläpimittaa.

Esimerkki 2

Samalla tavoin kuin esimerkissä 1 valmistetaan liuos, joka sisältää yttriumnitraattia ja ammoniumnitraattia, joiden

25 suhde $\text{NH}_4^+/\text{Y} = 3,90$.

Tähän liuokseen lisätään, kun se on kuumennettu 45°C :een, oksaalihapon 1 M liuos, niin että suhde $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Y} = 2$.

30 Reaktioväliainetta sekoitetaan sitten 30 minuuttia.

Suodatuksen ja vedellä pesun jälkeen saostuma kuivataan 100°C :ssa ja kalsinoidaan sitten 900°C :ssa sen muuttamiseksi yttriumoksidiksi.

35

Tämän oksidin hiukkaskoon analyysi osoittaa, että sen keskiläpimitta ϕ_{50} on $13,6 \mu\text{m}$ ja σ on 0,51.

$$\frac{-}{m}$$

40

Tämän oksidin kiteet on esitetty ainoassa kuviossa (6000-kertainen suurennos).

Esimerkki 3

Liuos, joka sisältää 0,675 moolia kiteistä oksaalihappoa, kuumennetaan 45°C:een.

5

Tähän liuokseen lisätään toinen liuos, joka sisältää jotakin ammoniumnitraattia ja jotakin yttriumnitraattia, niin että reaktioväliaineeseen saadaan seuraavat suhteet:

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Y} = 2,5$$

$$10 \quad \text{NH}_4^+/\text{Y} = 4,96.$$

Seosta sekoitetaan 1 tunnin ajan ja sitten saostuma suodataan ja pestään vedellä.

- 15 100°C:ssa suoritettun kuivauksen jälkeen kaksoisoksalaattia kalsinoidaan 1 tunnin ajan 900°C:ssa.

Hiukkaskoon analyysi osoittaa, että sen ϕ_{50} on 4,06 μm ja

$$20 \quad \frac{\sigma}{m} = 0,48.$$

Esimerkki 4

Oksaalihappoliuokseen, joka on kuumennettu 60°C:een, lisätään samanaikaisesti yttriumnitraattiliuos ja ammoniumnitraattiliuos, niin että reaktioväliaineeseen saadaan seuraavat suhteet:

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Y} = 2,54$$

$$\text{NH}_4^+/\text{Y} = 3,26.$$

30

Yttriumoksidin, joka on saatu kalsinoimalla talteenotettu sakka edellisissä esimerkeissä kuvatus menetelmän mukaisesti, hiukkasten keskiläpimitta on 3,5 μm ja sen

$$35 \quad \frac{\sigma}{m} = 0,56.$$

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä harvinaisten maametallien ja ammoniumin kaksoisoksaalaatin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että:
- 5 - sekoitetaan vesiväliaineessa ainakin yksi liuoksena oleva oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste ainakin yhden vesiliukoisen harvinaisten maametallien yhdisteen ja jonkin ammoniumsuolan kanssa
- erotetaan saatu saostuma
- 10 - ja mahdollisesti kuivataan se.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammoniumsuola on ammoniumnitraatti, ammoniumkloridi tai ammoniumasetaatti.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammoniumsuola ja harvinaisten maametallien yhdiste sekoitetaan vesiväliaineessa ensimmäisen liuoksen muodostamiseksi.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuokseen oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste lisätään ensimmäiseen liuokseen.
- 25 5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste on kiteinen tai liuoksena oleva oksaalihapo tai jokin alkalimetallioksaalaatti.
- 30 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksalaatti-ioneja vapauttamaan kykenevä yhdiste liuotetaan veteen toisen liuoksen muodostamiseksi, jolloin ensimmäinen liuos lisätään mainittuun toiseen liuokseen.
- 35 7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että harvinaisten maametallien liukoinen suola on valittu ryhmästä, jonka muodostavat

harvinaisten maametallien nitraatit, kloridit, sulfaatit tai jokin niiden suolojen seos.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
5 t u siitä, että harvinaisten maametallien yhdiste on ytt-
riumnitraatti, europiumnitraatti, lantaaninitraatti, neodyy-
minitraatti, dysprosiumnitraatti, ceriumnitraatti, gadoli-
niumnitraatti, terbiumnitraatti tai jokin näiden seos.
- 10 9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen mene-
telmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhteet $C_2O_4^{2-}/HM$ ja
 NH_4^+/HM saostuksen päättyessä ovat suuremmat tai yhtä kuin 2,
mieluiten suuremmat tai yhtä kuin 2,5.
- 15 10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen mene-
telmä, t u n n e t t u siitä, että saostaminen suoritetaan
30-90°C:n, mieluiten 35-70°C:n lämpötilassa.
- 20 11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen mene-
telmä, t u n n e t t u siitä, että saostuman erottaminen
suoritetaan 5 minuutin - 2 tunnin kuluessa saostumisen päät-
tymisestä.
- 25 12. Menetelmä harvinaisten maametallien oksidien valmista-
miseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin edellä olevan
patenttivaatimuksen mukaan valmistettu ammoniumin ja harvi-
naisen maametallin kaksoisoksalaatti kalsinoidaan mahdolli-
sen kuivauksen jälkeen.
- 30 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kalsinointilämpötila on 600-1200°C,
mieluiten 800-1000°C.

