

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4072055号
(P4072055)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int.Cl.

C01B 25/26 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
C09K 11/81 (2006.01)

F 1

C01B 25/26
B01J 13/00
C09K 11/81

Z

請求項の数 16 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-547613 (P2002-547613)
 (86) (22) 出願日 平成13年12月7日 (2001.12.7)
 (65) 公表番号 特表2004-525051 (P2004-525051A)
 (43) 公表日 平成16年8月19日 (2004.8.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2001/003875
 (87) 國際公開番号 WO2002/045841
 (87) 國際公開日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
 審査請求日 平成15年7月14日 (2003.7.14)
 (31) 優先権主張番号 00/16005
 (32) 優先日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 503124252
 ロディア エレクトロニクス アンド カ
 タリシス
 フランス国 エフ17041 ラ ロシェ
 ル、リュ シエフ ド ベ、ゼド、イ、
 26
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (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 スュザン、15

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】希土類磷酸塩の分散液及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の希土類の磷酸塩と、2.5以上のpKaを有する水溶性の一塩基性酸の陰イオンとの異方性で解凝集した又は解凝集しうる粒子を含み、2重量%～10重量%の範囲内の濃度にある時に複屈折を示すことを特徴とするコロイド分散液。

【請求項2】

5以下のpKaを有する水溶性の一塩基性酸の陰イオンを含むことを特徴とする請求項1記載の分散液。

【請求項3】

粒子が針状形状であり、そして少なくとも10の長さ／幅比を有することを特徴とする請求項1又は2記載の分散液。 10

【請求項4】

粒子が針状形状であり、そして50nm～600nmの範囲内の長さを有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項記載の分散液。

【請求項5】

希土類磷酸塩がランタン又はセリウムの磷酸塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の分散液。

【請求項6】

希土類磷酸塩がランタン、セリウム及びテルビウムの磷酸塩であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の分散液。 20

【請求項 7】

一塩基性酸が酢酸であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の分散液。

【請求項 8】

粒子の 95 % 以上が单一微結晶によって構成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分散液。

【請求項 9】

次の工程、

・少なくとも 1 種の希土類の塩の溶液を磷酸イオンと混合し、2.5 以上 の pK_a を有する水溶性の一塩基性酸の存在下に反応媒体の pH を 4 ~ 9 の範囲内の値に調整し、

・反応媒体から沈殿を分離し、

・該沈殿を水中に再分散させる、

各工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載の分散液の製造法。

【請求項 10】

少なくとも 1 種の希土類の塩の溶液が、該溶液を磷酸イオンを含有する第二溶液中に導入することによって磷酸イオンと混合されることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

反応媒体の pH が、塩基性化合物を該媒体に添加することによって調整されることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の方法。

【請求項 12】

塩基性化合物が水酸化アンモニウムであることを特徴とする請求項 11 記載の方法。

20

【請求項 13】

第二溶液が、5 ~ 8 . 5 の範囲内の pH に予め中和された磷酸の溶液であることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 14】

反応媒体から沈殿を分離する前に、該媒体が熟成工程を受けることを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 15】

熟成工程が 30 ~ 180 の範囲内の温度で実施されることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

30

沈殿が酸の存在下に水中に分散されることを特徴とする請求項 9 ~ 15 のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、希土類磷酸塩のコロイド分散液及びその製造法に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、ルミネセンス及び電子工学の分野では大きな進歩がなされつつある。このような発展の例として挙げができるものは、新規な可視ディスプレイ及び照明装置のためのプラズマ系（スクリーン及びランプ）の開発である。このような新規の用途では、更に向上した特性を有する発光体が要求される。これらの物質は、それらのルミネセンスに加えて、それらを考慮中の用途において使用するのを容易にするために特定のモルホロジー又は結晶粒度特性を示すことが要求される。

40

【0003】

より具体的に言えば、発光体は、個々のそしてできるだけ別個に分かれている微細粒子の形態にあることが要求される。

【0004】

ゾル又はコロイド分散液は、かかる生成物をもたらす有益な経路になることができる。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ルミネセンス及び電子工学の分野において特に使用することができるゾルであって、微細で適度に解凝集された生成物を得ることができるゾルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的に対して、本発明のコロイド分散液は、少なくとも1種の希土類の磷酸塩と、少なくとも2.5のpKaを有する水溶性の一塩基性酸の陰イオンとの異方性で解凝集した又は解凝集しうる粒子を含むことを特徴とする。

10

【0007】

また、本発明は、

次の工程、

・少なくとも1種の希土類の塩の溶液を磷酸イオンと混合し、少なくとも2.5のpKaを有する水溶性の一塩基性酸の存在下に反応媒体のpHを4~9の範囲内の値に調整し

、

・反応媒体から沈殿を分離し、

・該沈殿を水中に再分散させる、

各工程を含むかかる分散液の製造法にも関するものである。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明の分散液中の粒子は均一で個々の分離したモルホロジーを有し、これによって分散液は発光体を使用する用途に対して特に有用になることができる。

【0009】

本発明の更なる特徴、詳細及び利益は、以下の説明及び本発明を例示する実施例からより明らかになるであろう。しかしながら、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書において用語「希土類」を使用するときには、それは、イットリウム及び57~71の範囲内の原子番号を有する周期律表からの元素によって形成される群からの元素を意味する。

30

【0011】

本発明は、1種又はそれ以上の希土類の磷酸塩の分散液又はゾルに適用することができる。これは、本質的に式：LnPO₄（式中、Lnは1種又はそれ以上の希土類を意味する）を有するオルト磷酸塩を基材とする粒子を意味する。

【0012】

更に、本明細書を通して、希土類磷酸塩に関する表現「コロイド分散液」又は「ゾル」は、一般的には先に規定した如き希土類磷酸塩（これは、水和されてもよく、そして水性液体相中に懸濁状態になっていてもよい）を基材とするコロイド寸法の微細固体粒子によって構成される任意の系を意味する。これらの粒子は、先に規定した一塩基性酸の陰イオンをある量で含有することができる。これらは、分散液を調製する際に使用する希土類塩、例えば、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、クエン酸塩、アンモニウム陰イオン若しくはナトリウムイオン、又は磷酸陰イオン（HPO₄²⁻、PO₄³⁻、P₃O₁₀⁵⁻等）から生じることができるものである。このような分散液では、希土類は、完全にコロイドの形態か、又は同時にイオン及びコロイドの形態にあってよいことを理解すべきである。好ましくは、希土類の少なくとも80%がコロイドの形態にある。

40

【0013】

また、水性液体相は、一塩基性酸又はこの酸の陰イオン、希土類塩の先に規定した陰イ

50

オン、及び各種の形態にある磷酸イオンを含むこともできる。

【0014】

本発明は、希土類がランタン、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム又はイットリウムである場合に特に適用される。また、これは、ランタン、セリウム及びテルビウムの三元磷酸塩のコロイド分散液に対して特に適用される。これらの三元磷酸塩に関しては、式： $L_a_x Ce_y Tb_{1-x-y} PO_4$ （式中、 x は0.4～0.7であり、そして $x+y$ は0.7よりも大きい）を有するものを特に挙げることができる。また、本発明は、ランタン及びユーロピウム、又はランタン及びツリウム、又はランタン、ツリウム及びガドリニウムの混成磷酸塩にも適用することができる。ツリウムを含有する磷酸塩では、ランタンに対する原子%として表したツリウムの量は、0.1～10の範囲内そして特に0.5～5の範囲内であってよく、そしてガドリニウムを含有するものでは、ランタンに対する原子%として表したガドリニウム元素の量は、例えば10%～40%の範囲内であってよい。10

【0015】

本発明の分散液の濃度は、希土類酸化物の当量濃度として表わして、一般には、少なくとも15g/L（5重量%）である。特に、それらは、20g/L～100g/L（2重量%～10重量%）の範囲内であってよい。濃度は、所定容量の分散液空気中で乾燥焼成した後に測定される。

【0016】

本発明のゾル又は分散液中の粒子は、特定の均一な形状を有する。これらは、それらのモルホロジーに関して異方性である。より正確に言えば、それらは、形状が針状である。20

【0017】

より具体的に言えば、それらは、少なくとも10の長さ／幅比を有することができる。この比率は少なくとも30であってよく、そして好ましくは少なくとも50である。また、それらは、少なくとも50nm、特に50nm～600nmの範囲内の長さを有することができる。それらは、せいぜい10nmの長さ、特にせいぜい5nmの長さであってよい。

【0018】

上記の寸法は、HRTEM（高解像度透過電子検鏡法）によって測定され、必要ならば低温検鏡法によって実施される。

【0019】

本発明の分散液中のコロイドは、それらの小さい寸法の他に、僅かしか凝集化されず、又は少しも凝集化されていない。凍結試料に対する透過電子低温検鏡法分析によると、例えば、総計で40%未満、特に10%未満、好ましくは5%未満の低いコロイド凝集化度を示す。即ち、観察した生成物又は粒子のセットでは、少なくとも60%、特に90%そして更に特には少なくとも95%が単一微結晶によって構成される。30

【0020】

高濃度分散液に相当するいくつかの場合には、粒子は、先に記載した解凝集度を有しないが、しかし、それらは簡単な希釈によって解凝集することができ、しかして分散液は先に記載した濃度範囲に又はその範囲の低い方の値にされる。

【0021】

また、この粒子解凝集の状態は、間接的に実証することもできる。先に記載した如き2重量%～10重量%の範囲内の濃度で、本発明の分散液は複屈折を示す。これは、分散液の試料を直交偏光子の間に位置付けすることによって実証することができる。この複屈折は、粒子の極めて良好な解凝集（これは粒子を整列させる）によるものである。先に記載したように、高濃度の場合にそして複屈折の不在下では、分散液を希釈することによってこの複屈折を発現させることができることである。40

【0022】

本発明の分散液の更なる特徴は、それらが少なくとも2.5のpKaを有する水溶性の一塩基性酸の陰イオンを含むことである。特に、酸のpKaはせいぜい5である。挙げができる好適な酸は、酢酸、ギ酸、プロピオン酸及びモノクロル酢酸である。酢酸が50

好ましい。複数の一塩基性酸を同じ分散液中に存在させることができる。

【0023】

希土類原子のモル数に対する一塩基性酸のモル数として表した一塩基性酸の量は、一般にはせいぜい0.1，好ましくはせいぜい0.05である。この量は、もしも分散液が複数の酸を含む場合には、酸の総量に適用することができる。

【0024】

この酸の量は、50000 rpmで6時間の超遠心分離後に回収されるコロイド中の炭素及び希土類の化学分析によって測定される。

【0025】

ここで、本発明の分散液の製造法について説明する。

10

先に記載したように、本法は、少なくとも1種の希土類の塩の溶液を磷酸イオンと反応させるところの第一工程を含む。複数の希土類の磷酸塩を調整する場合には、出発溶液は、関係のある希土類の全部の塩を含む。

【0026】

希土類塩は、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩タイプの無機酸又は有機酸の塩であってよい。硝酸塩及び酢酸塩が特に好適であることに注目すべきである。より具体的には、セリウム塩は酢酸セリウムIII、塩化セリウムIII、硝酸セリウムIII又は硝酸セリウムIV、及び酢酸塩／塩化物混合物の如きこれらの塩の混合物であってよい。

【0027】

磷酸イオンは、磷酸の如き純化合物又は溶液状態の化合物、及びアルカリ又は他の金属元素の磷酸塩によって提供されることができる。これに関しては、磷酸一水素又は二水素ナトリウムを挙げるべきである。磷酸イオンは、磷酸アンモニウム（特に磷酸二アンモニウム又は一アンモニウムであってよい）の溶液の形態で添加されるのが好ましい。

20

【0028】

希土類塩と磷酸イオンとの反応は、一塩基性酸の存在下に実施される。更に、この反応は、反応媒体のpHを約4～約9の範囲内そして好ましくは5～8.5の範囲内の値に調整することによって実施される。

【0029】

用語「pHを調整する」は、塩基性化合物又は緩衝溶液を反応媒体に添加することによって該媒体のpHを一定又は実質上一定であるある種の値に維持することを意味する。この時、媒体のpHは、固定標準値に関してせいぜい0.5単位ほど、より好ましくはこの値に関してせいぜい0.1pH単位ほど変動する。

30

【0030】

pHは、塩基性化合物を添加することによって有益下に調整される。挙げることができると好適な塩基性化合物の例は、金属水酸化物（NaOH、KOH、CaOH₂など）、水酸化アンモニウム、又は、反応媒体への添加時にこの媒体中に含有される成分種のうちの1種との結合によって沈殿を全く形成せず、かくして沈殿媒体のpHを調整するのを可能にするような成分種を有する任意の他の塩基性化合物である。本発明の好ましい塩基性化合物はアンモニアであって、有益には水溶液の形態で使用される。

【0031】

40

特定の実施では、希土類塩と磷酸イオンとの混合又はそれらの間の反応は、希土類塩の溶液を磷酸イオンを含有する第二溶液中に導入することによって実施することができる。この導入と同時に、すぐ上に記載したタイプの塩基性化合物を媒体に添加してpHを調整する。最後に、磷酸イオンを含有する溶液は、好ましくは5～8.5の範囲内のpHに予め中和された磷酸溶液であってよい。

【0032】

この第一工程の終わりに沈殿が得られる。

【0033】

本発明の方法の変形例では、プロセスの第一工程の終わりに得られる媒体を熟成させることができる。好ましくは、この熟成工程は、媒体を少なくとも30 そして好ましくは

50

少なくとも 50 の温度に加熱することによって実施される。一例として、この温度は 30 ~ 180 の範囲内であってよい。

【0034】

使用する温度に依存して、この熟成工程は、標準大気圧か、又は熟成工程の温度に相当する飽和蒸気圧の如き圧力のどちらかにおいて実施することができる。この熟成工程の温度が反応混合物の還流温度（即ち、一般的には、100 よりも高い）よりも高くなるように選択される場合には、この操作は、水性混合物を密閉容器（通常、オートクレーブと称される密閉反応器）に導入することによって実施される。このとき、必要な圧力は、単に反応媒体を加熱することから生じる（自然発生圧）。先に記載した温度条件下にそして水性媒体中では、一例として、密閉反応器内の圧力が 1 バール (10^5 Pa) ~ 165 バール ($165 \times 10^5 \text{ Pa}$) の値の範囲内、好ましくは 5 バール ($5 \times 10^5 \text{ Pa}$) ~ 100 バール ($100 \times 10^5 \text{ Pa}$) の範囲内であることを特定することが可能である。明らかに、加熱によって生じる圧力を加えて外部圧を使用することも可能である。10

【0035】

熟成工程は、空気の大気圧中か又は不活性バス中のどちらかにおいて実施することができ、後者の場合では好ましくは窒素である。

【0036】

熟成期間は臨界的なものではなく、広範囲内で例えば 1 ~ 48 時間そして好ましくは 2 ~ 24 時間を変動することができる。20

【0037】

プロセスの第一工程又は随意の熟成工程の終わりに得られる沈殿は、任意の好適な手段、特にろ過を使用して反応媒体から分離することができる。次いで、生成物は水中に分散され、そして本発明の希土類磷酸塩の分散液又はゾルが得られる。有益には、反応からの沈殿は洗浄される。洗浄は、水を沈殿に加え、次いで攪拌後に液体媒体から固体を例えば遠心分離によって分離することによって実施することができる。この操作は、必要に応じて何回も反覆することができる。20

【0038】

水を加えて懸濁液を形成した後に得られる分散液は、限外ろ過によって更に精製及び/又は濃縮させることができる。

【0039】

得られる分散液の安定性を向上させるために、沈殿を水中に懸濁させるときにそれに酸、例えば硝酸、酢酸、ギ酸又はクエン酸を加えることが可能である。30

【0040】

本発明の分散液は、多くの用途において使用されることがある。特に、触媒反応を挙げができる。また、分散液は、潤滑のために又はセラミックス中に使用することができます。更に、これらの分散液は、研磨用の懸濁液の組成の一部分を構成することができる。これらの懸濁液は、ガラス製造におけるガラスの研磨に、例えば、透明板ガラス、厚板ガラス、テレビジョンクリーン、眼鏡の研磨に、又はセラミックス若しくは他のガラス質セラミックスの研磨に使用することができる。より具体的に言えば、これらの懸濁液は、電子工業産業において CMP タイプの研磨に使用することもできる。この場合には、それらは、マイクロプロセッサーを構成する際に使用される金属基体を研磨するのに特に好適である。これらの基体は、銅、アルミニウム、窒化チタン又はタンゲステンから形成されることが可能である。40

【0041】

最後に、それらを形成するコロイド粒子のモルホロジー及び粉末度に関して言えば、これらの分散液は、例えば、発光体化合物の製造に、又は電界効果ディスプレー、プラズマ系若しくは水銀蒸気タイプのルミネセント装置の製作において使用するのに特に好適である。かかる装置を製作するのに使用される発光体は、公知の技術において、例えば、セリグラフィー、電気泳動又は沈降において使用される。

【実施例】

【0042】

ここで、実施例を提供する。

【0043】例1

この例は、LaPO₄のコロイド分散液の製造に関する。

27.72 g の 85% 磷酸 (240 ミリモル) 及び 180 mL の水をビーカーに入れるこことによって溶液 A を得た。次いで、30.2 g の 20% アンモニアを添加して pH を 7 に調整した。

【0044】

1145.2 g (86.4 cm³ 又は 240 ミリモル) の 1.65 モル / kg La (NO₃)₃ を使用し、次いで 28.8 g の 100% 酢酸 (MW = 60.05 g) 及び 124.8 g の水を加えて溶液 B を得た。溶液 B は、1 モル / L の La を含有していた。

【0045】

溶液 A を容器の底部に入れた。溶液 B を溶液 A に一定の速度で且つ 7 の一定 pH で添加した。添加を 1 時間にわたって実施した。溶液 B の添加と同時に、70.5 g の 20% NH₄OH を添加して pH を調整した。

【0046】

得られた分散液を炉に 60 で 16 時間入れた。それを放置して冷却させた。得られた分散液の 250 g を量り分けた。それを 4500 rpm で 10 分間遠心分離した。残留物を 250 g の 1 M HNO₃ 中に 15 分間にわたって溶解させた。それを 4500 rpm で 10 分間遠心分離した。それを脱イオン水で先に得られた分散液の容量と同じ容量に再調整した。これを 15 分間攪拌した。これを 4500 rpm で 10 分間遠心分離した。水を先に記載したと同じ容量まで加え、そしてコロイド分散液を得た。

【0047】

分散液の LaPO₄ 分析を強熱減量によって実施した。正確に測定した質量のアリコートを 80 の炉で加熱しそして 900 の温度で焼成した後、その含量を測定すると、2.9 % であり、これは 0.12 M の LaPO₄ に相当する。

【0048】

透過低温検鏡法によれば、300 nm ~ 500 nm の長さ及び約 8 nm の幅を有する針状生成物であることが示された。2 重量 % ~ 4 重量 % の分散液を直交ポラライザーで観察すると、複屈折を示した。

【0049】

50000 rpm で 6 時間の超遠心分離後に得られた残留物を分析することによって粒子の化学的組成を測定した。次の含量、La : 47.2 %、P : 10.9 %、C < 0.2 % が得られ、これは、次のモル比 : La / P = 0.96、C / La < 0.05 及び酢酸塩 / La < 0.025 に相当する。

【0050】例2

この例は、LaPO₄のコロイド分散液の製造に関する。

13.86 g の 85% 磷酸 (120 ミリモル) 及び 90 mL の水をビーカーに入れるこことによって溶液 A を得た。次いで、12.3 g の 20% アンモニアを添加して pH を 5 に調整した。

【0051】

72.6 g (43.2 cm³ 又は 120 ミリモル) の 1.65 モル / kg La (NO₃)₃ を使用し、次いで 14.4 g の 100% 酢酸 (MW = 60.05 g) 及び 62.4 g の水を加えて溶液 B を得た。溶液 B は、1 モル / L の La を含有していた。

【0052】

溶液 A を容器の底部に入れた。溶液 B を溶液 A に一定の速度で且つ 5 の一定 pH で添加した。添加を 1 時間にわたって実施した。溶液 B の添加と同時に、32.8 g の 20% NH₄OH を添加して pH を調整した。

10

20

30

40

50

【0053】

得られた分散液を炉に600で16時間入れた。それを放置して冷却させた。得られた分散液の125gを量り分けた。それを4500rpmで10分間遠心分離した。残留物を125gの1M HNO₃中に15分間にわたって溶解させた。それを4500rpmで10分間遠心分離した。それを脱イオン水で先に得られた分散液の容量と同じ容量に再調整した。これを15分間攪拌した。これを4500rpmで10分間遠心分離した。水を先に記載したと同じ容量まで加え、そしてコロイド分散液を得た。これを限外ろ過によって2.2倍に濃縮した。

【0054】

分散液のLaPO₄分析を強熱減量によって実施した。正確に測定した質量のアリコートを800の炉で加熱しそして900の温度で焼成した後、その含量を測定すると、6%であり、これは、0.26MのLaPO₄に相当する。10

【0055】

透過低温検鏡法によれば、生成物は針状で100nmの長さ及び約5nmの幅を有することが示された。6重量%分散液を直交ポラライザーで観察すると、複屈折を示した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2003-502254(JP,A)
特開平01-294521(JP,A)
特開平11-029312(JP,A)
特開平05-254812(JP,A)
国際公開第97/028291(WO,A1)
特開平04-338105(JP,A)
特開平09-169973(JP,A)
特開平11-268906(JP,A)
特開平06-171914(JP,A)
E.Boakye, M.D.Petry, R.S.Hay, POROUS ALUMINUM OXIDE AND LANTHANUM PHOPHATE FIBER COAT
INGS, Ceram. Eng. Sci. Proc., 1996年12月24日, Vol.17, No.4, p.53-60

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 25/26
B01J 13/00
C09K 11/81
CA(STN)
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)