

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3983544号  
(P3983544)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int.C1.

F 1

CO 1 F 17/00 (2006.01)

CO 1 F 17/00

G

CO 1 F 17/00

A

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-539789 (P2001-539789)  
 (86) (22) 出願日 平成12年11月21日 (2000.11.21)  
 (65) 公表番号 特表2003-529516 (P2003-529516A)  
 (43) 公表日 平成15年10月7日 (2003.10.7)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2000/003228  
 (87) 國際公開番号 WO2001/038225  
 (87) 國際公開日 平成13年5月31日 (2001.5.31)  
 審査請求日 平成14年5月22日 (2002.5.22)  
 (31) 優先権主張番号 99/14728  
 (32) 優先日 平成11年11月23日 (1999.11.23)  
 (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、一  
 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 スザン、15

審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】少なくともランタニド化合物及び錯体形成剤化合物を基本とする水性コロイド分散体、その製造方法及びその利用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水性液相と、a) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素、  
 b) ランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素、又はc) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素又はランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素並びに他元素として鉄及びパラジウムよりなる群から選択した少なくとも1種の元素の、平均粒径が100nm以下の酸化物及び/又は水和酸化物と、よりなる水性コロイド分散体であって、

該分散体が2.5以上のpK(錯化剤とランタニドカチオンにより形成される錯体の解離定数の余対数値)を有する、酸-アルコールまたはポリ酸-アルコール、アミノ脂肪酸、ポリアクリル酸、及びそれらの塩からなる群から選択される錯化剤を含有していることを特徴とする水性コロイド分散体。

## 【請求項 2】

コロイドの平均粒径が6nm以下である、上記b)又はc)においてセリウムが含まれる、請求項1の水性コロイド分散体。

## 【請求項 3】

コロイド粒子が平均粒径が2~5nmである請求項1又は2の分散体。

## 【請求項 4】

pHが5~10である請求項1~3のいずれかの分散体。

## 【請求項 5】

錯化剤は p K が少なくとも 3 である請求項 1 ~ 4 のいずれの分散体。

**【請求項 6】**

周期律の I V a、V a、V I a、V I I a、V I I I、I b、及び I I b 族よりなる群より選択した追加元素の化合物をさらに含んでいる請求項 1 ~ 5 のいずれかの分散体。

**【請求項 7】**

ランタニドのモル数に対する錯化剤のモル数で表した錯化剤の割合は 0 . 1 ~ 1 . 5 である請求項 1 ~ 6 のいずれかの分散体。

**【請求項 8】**

請求項 1 の分散体を製造する方法において、a ) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも 1 種の元素の塩、b ) ランタニドの群から選択した少なくとも 2 種の元素の塩、又は c ) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも 1 種の元素又はランタニドの群から選択した少なくとも 2 種の元素の塩並びに他元素として鉄及びパラジウムよりなる群から選択した少なくとも 1 種の元素の塩と、錯化剤との水性混合物を形成し、形成された水性混合物に塩基を添加し、そして混合物を平均粒径が 100 nm 以下の酸化物及び / 又は水和酸化物の分散体が得られるまで 60 以上の温度に加熱することを含む分散体の製造方法。10

**【請求項 9】**

請求項 6 の前記追加元素を含有する分散体を製造する方法において、a ) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも 1 種の元素の塩、b ) ランタニドの群から選択した少なくとも 2 種の元素の塩、又は c ) セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも 1 種の元素又はランタニドの群から選択した少なくとも 2 種の元素の塩並びに他元素として鉄及びパラジウムよりなる群から選択した少なくとも 1 種の元素の塩と、錯化剤との水性混合物を形成し、前記追加元素の塩及び前記と同一の又は異なった錯化剤の第 2 の混合物を形成し、形成された各混合物に塩基を添加し、そしてこれら 2 種の混合物を合体し、次いでこの合体した混合物を分散体が得られるまで 60 以上の温度に加熱することを含む分散体の製造方法。20

**【請求項 10】**

加熱が少なくとも 100 で行われる請求項 8 又は 9 の方法。

**【請求項 11】**

前記加熱後の得られた分散体を限外濾過処理にかけることを特徴とする請求項 8、9、10 のいずれかの方法。30

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 7 のいずれかの分散体を自動車用後期燃焼触媒の製造に使用する方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

(発明の属する技術分野)

本発明は少なくとも一種のランタニド化合物及び錯化剤を基本とする水性コロイド分散体、その製造方法、及びその用途に関する。

**【0002】**

(従来の技術)

セリウムの塩特に 4 倍のセリウムのゾルは公知である。中でも 3 倍のランタニドのゾル及び特に 3 倍のランタン及びイットリウムのゾルは触媒への応用或いは蛍光体の分野等で大きな利益を提供できる。しかしながら、これらの用途では微細(ナノメータサイズ)粒子より構成されるゾルを必要とする。40

**【0003】**

(発明が解決しようとする課題)

ところが、3 倍の陽イオンのゾルを得ることは 4 倍のゾルを得るよりも遙かに困難である。前者の場合、粒子形成の急激な動的過程がナノメータサイズの粒子の段階にある無機重縮合を停止させることが困難にすることが観察される。

従って、本発明の目的はこのような困難を解決しナノメータサイズのランタニドのゾルを50

得ることである。

**【0004】**

(課題を解決するための手段)

この目的で、本発明の第1の実施の形態では、本発明の水性コロイド分散体は、水性液相と、a)セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素の、b)ランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素の、又はc)セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素又はランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素並びに他元素として鉄及びパラジウムよりなる群から選択した少なくとも1種の元素の、平均粒径が100nm以下の酸化物及び/又は水和酸化物と、よりなる水性コロイド分散体であって、該分散体が2.5以上のpK(錯化剤とランタニドカチオンにより形成される錯体の解離定数の余対数値)を有する、酸-アルコールまたはポリ酸-アルコール、アミノ脂肪酸、ポリアクリル酸、及びそれらの塩からなる群から選択される錯化剤を含有していることを特徴とする水性コロイド分散体であることを特徴とする。

**【0005】**

本発明の他の実施の形態では、本発明の水性コロイド分散体は、セリウム化合物の水性コロイド分散体であり、2.5以上のpK(錯化剤とランタニドカチオンにより形成される錯体の解離定数の余対数値)の錯化剤を含み、且つコロイドの平均粒径が大きくとも6nmあることを特徴とする。

本発明は他に周期律のIVa、Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、及びIIb族よりなる群より選択した少なくとも1種の追加元素の化合物を含むことができる。

**【0006】**

本発明は又前記の分散体を製造する方法に関し、少なくとも一種のランタニド塩と錯化剤との水性混合物を形成し、形成された混合物に塩基を添加し、そして混合物を分散体が得られるまで加熱することを含む分散体の製造方法を提供する。

すなわち、本発明は上記の分散体を製造する方法において、a)セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素の塩、b)ランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素の塩、又はc)セリウムを除くランタニドの群から選択した少なくとも1種の元素又はランタニドの群から選択した少なくとも2種の元素の塩並びに他元素として鉄及びパラジウムよりなる群から選択した少なくとも1種の元素の塩と、錯化剤との水性混合物を形成し、形成された水性混合物に塩基を添加し、そして混合物を平均粒径が100nm以下の酸化物及び/又は水和酸化物の分散体が得られるまで加熱することを含む分散体の製造方法を提供する。

本発明の他の特徴及び利点は以下の説明及び本発明を限定しない各種の実施例を参照すれば明らかとなろう。

**【0007】**

(発明の実施の形態)

本明細書でランタニドとはイットリウム及び周期律で原子数57~71の元素を示す。本発明は特にランタニドが3価の形態にあるコロイド分散体に適用される。

本書で言及する元素の周期律表はLe Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France No.1(1966年1月発行)されているものに依拠する。

**【0008】**

さらに、以下の説明では、ランタニド化合物又は上記他の元素の化合物のコロイド分散体又はゾルとは、一般にランタニドの酸化物及び/又は水和酸化物(水酸化物)、又は場合によりランタニドと他の元素の酸化物及び/又は水和酸化物(水酸化物)と、錯化剤とを基本とする、水性液相中の分散体の形態のコロイド状微細固体粒子の任意の系を指し、これらの種類はそのほかに場合により硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、アンモニウム、又はイオン化形態の錯化剤等の結合した又は吸着したイオンの残量を含むことができる。これらの分散体の中では、ランタニド又は他の元素は全てがコロイド形態で、或いは同時にイオン、錯イオン及びコロイドの形態で存在し得る。

**【0009】**

10

20

30

40

50

本明細書で錯化剤の語はランタニド及び／又は他の元素の陽イオンと共有結合又はイオノン-共有結合を形成する化合物又は分子を指す。本発明の範囲で都合の良い錯化剤は高い解離定数  $K_s$  を有する錯化剤であり、ここで考えている錯体は錯化剤とランタニド陽イオノンにより形成される錯体、又は場合により、ランタニドと錯化剤と前記元素との錯体である。平衡の例は下記



ここに  $L_n$  はランタニド、又は場合により上記の元素であり、I は錯化剤であり  $I^{-1}$  は陰イオノンである。

解離定数  $K_s$  は次式で与えられる。

$$K_s = [L_n^{3+}] [I^{-1}] / [(L_n, I)^{2+}] \quad 10$$

$pK$  は  $K_s$  の余対数 (cologarithm) である。錯体の  $(L_n, I)^{2+}$  が安定なほど  $pK$  の値は大きくなる。

本発明で好都合な錯化剤は 2.5 以上、好ましくは 3 以上の  $pK$  を有する錯化剤である。

#### 【0010】

錯化剤は特に酸 - アルコール、ポリ酸 - アルコール、又はそれらの塩から選択される。酸 - アルコールの例としてはグリコール酸又は乳酸が挙げられる。ポリ酸 - アルコールの例としてはリンゴ酸及びクエン酸が挙げられる。

錯化剤は更にアミノ脂肪酸、好ましくはアミノポリ脂肪酸、又はそれらの塩が挙げられる。このような錯化剤の例としては、エチレンジアミノテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、 $N, N$  - ジアセトグルタミン酸のナトリウム塩つまり  $(NaCOO^-)CH_2CH_2 - CH(COONa)N(CH_2COO^-Na)_2$  がある。 20

他の好都合な錯化剤の例としては、ポリアクリル酸及びそれらの塩、例えばポリアクリル酸ナトリウム、より具体的には質量平均分子量が 2000 ~ 5000 のものが挙げられる。

最後に、同じ分散体中には一種以上の錯化剤が存在できる。

#### 【0011】

錯化剤は、ランタニドのモル数に対する錯化剤のモル数の割合で表して、0.1 ~ 1.5 の範囲、より特定的には 0.5 ~ 1.5 の範囲で使用される。この割合は 50000 rpm で 6 時間超遠心分離に掛けた後に回収されるコロイド状の炭素とランタニドの化学分析により決定される。この割合はもしも複数種の錯化剤が分散体中に存在したらそれらの総和に適用される。 30

#### 【0012】

第 1 の実施の形態では、本発明の分散体は 1 種のランタニド（この場合にはセリウム以外のもの）の単一化合物を基本にするか、又はランタニドの少なくとも 2 種の化合物（この場合には一方はセリウムであって良い）を基本にする。

#### 【0013】

第 2 の実施の形態は、セリウム化合物の分散体、より正確に言うとランタニドとしてセリウムのみを含む分散体に関する。この分散体は第 1 の実施の形態について記載したと同じ錯化剤を含有する。 40

#### 【0014】

本発明の分散体はナノメートル型である。この型にはコロイドが広くは 100 nm 以下の粒径、好ましくは 10 nm 以下の粒径を有するような分散体が含まれる。

#### 【0015】

第 2 の実施の形態では、第 1 の実施の形態における特殊の変形として、分散体のコロイドは 6 nm 以下の平均粒径を有する。この平均粒子径は 5 nm 以下でもよく、より特定的には特に 2 ~ 5 nm の範囲にし得る。

上に引用した粒径は M E T H R (高解像度透過型電子顕微鏡) による写真計測により決定され、必要な場合に低温顕微鏡で補足する。

#### 【0016】

微細粒径を有するのに加えて、本発明の分散体のコロイドはほとんど凝集しない。透過型低温電子顕微鏡による測定で微細コロイドの凝集率を例示すると個数で 10 %以下であり、多くは 5 %以下である。つまり観察対象全体の 10 %以下が少数の凝集した粒子を形成している。

#### 【0017】

本発明の分散体は広い範囲の pH を有し、例えば 5 ~ 10 であり、より特定的には 7 ~ 9.5 であり、これらの分散体を特に中性域近傍の pH を要する用途に利用することを可能にする。

#### 【0018】

本発明の分散体の他の実施形態を次に説明する。ここで上記した特性の全てがこれらの形態に当てはまることに注意すべきである。10

また、本発明の分散体は少なくとも 2 種のランタニドの化合物を含有することができ、例えばイットリウムとユーロピウム、又はイットリウムとテルビウムの基本とする分散体が挙げられる。

さらに、少なくとも一種のランタニド化合物を基本とする分散体であって、更に周期律の IVa、Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、及び IIb 族よりなる群より選択した少なくとも一種の追加元素の化合物を含む分散体も挙げることができる。

これらの一一種の元素が存在する場合には、ランタニド / (ランタニド + 他元素) のモル比は少なくとも 50 % である。

IVa 族の元素としては特にチタン及びジルコニウムが挙げられる。20

Va 族の元素としては特にバナジウムが挙げられる。

VIa 族の元素としてはクロム及びモリブデンが、また VIIa 族の元素としてはマンガンが挙げられる。

VIII 族の元素としては特に鉄、コバルト、及びニッケルが挙げられる。同じ族の白金、イリジウム、金、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムも挙げられる。

銅、銀、亜鉛は Ib 及び IIb 族の金属として選択できる。

また、この最後の実施の形態による分散体として、ランタンと鉄、セリウムとチタン、セリウムと鉄を基本とするものが挙げられる。貴金属の場合には、ランタンと白金、およびランタンとパラジウムを基本とする分散体が挙げられる。

#### 【0019】

ここで、上記した実施の形態に従う分散体、すなわち少なくとも 2 種のランタニドに基づく、又は少なくとも一種のランタニドと周期律の上記族からの少なくとも 1 種の元素とに基づく分散体に対して、ランタニドと上記元素の全量のモル数に対する錯化剤のモル数の比で表した錯化剤の量は、先に述べたものと同じ範囲にありうる。30

本発明の分散体の濃度は少なくとも 20 g / l であり、100 g / l を超えても良い。ここに濃度はランタニドの酸化物、又はランタニドの酸化物と上記元素の酸化物で表した等価濃度で表される。この濃度は分散体の所定の量を空气中で乾燥し焼成した後に決定される。

#### 【0020】

分散体の製造法の実施形態を以下に説明する。製造の第 1 工程はランタニド塩と錯化剤の水性混合物を形成することである。上記した元素の少なくとも 1 種に基づく分散体を形成する場合には、この混合物は更に少なくとも上記した族の元素の塩を含有する。またランタニドの塩と第 1 の錯化剤の第 1 の混合物、及び上記した元素の塩と第 1 の錯化剤と同一又は異なった錯化剤の第 2 の混合物を調製することも可能である。40

#### 【0021】

ランタニドの塩としては一般に 3 倍の塩を用いる。

塩には硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩のような無機酸又は有機酸の塩を用いることができる。硝酸塩と酢酸塩は特に好適である。セリウムの塩としては特に酢酸セリウム II、塩化セリウム III、硝酸セリウム III、又は硝酸セリウム V、それらの塩の混合物例えば硝酸塩と塩化物の混合物などでが使用できる。50

出発原料としての錯化剤の比率は 0 . 25 ~ 2 の範囲にしうる。

【 0 0 2 2 】

製造の第 2 工程は前段階で調製された混合物に塩基を加えることである。塩基としては特に水酸化物が使用できる。例えば水酸化アルカリ、水酸化アルカリ土類、アンモニアが挙げられる。第 2 級、第 3 級又は第 4 級アミンも使用できる。しかし、アルカリイオンやアルカリ土類イオンによる汚染の危険を低減するにはアミン及びアンモニアの使用が好ましい。

塩基の添加（塩基処理）はランタニドの性質及び錯化剤の性質及び割合に依存する pH 値が得られるまで行われる。とくに pH は錯化剤の濃度が大きいほど小さくなる。この工程は一般に塩基処理の初期段階で形成された沈殿の溶解が観察され始める pH まで続ける。  
10 上に述べた場合のうち 2 種の出発混合物を調製する場合には、塩基の添加後にこれらの混合物を合体しそして必要ならば pH を調製する。

【 0 0 2 3 】

製造の第 3 工程は水熱処理とも呼ばれる熱処理であり、前工程で塩基を添加された混合物を加熱する。加熱温度は少なくとも 60 、好ましくは 100 以上、である、反応媒体の限界温度まで可能である。

この処理は控えめな温度条件で、大気圧又は例えば熱処理温度に対応する飽和蒸気圧下に実施することができる。処理温度が反応混合物の環流温度以上（一般に 100 以上）に選択される場合には、水性混合物を閉鎖容器（オートクレーブと称する反応容器）中に水性混合物を導入しながら処理を実施する。この場合には必要な圧力は反応溶液の加熱のみで得られる（自生圧力）。上に述べた温度条件で且つ水性媒体を使用する場合、閉鎖した反応器の圧力は 1 バール ( $10^5 \text{ Pa}$ ) ~ 165 バール ( $165 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 、好ましくは 5 バール ( $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) ~ 20 バール ( $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) である。加熱で得られる圧力に追加の外部圧力を与えることももちろん可能である。  
20

加熱は大気雰囲気又は不活性ガス（好ましくは窒素）雰囲気中で行うことができる。

処理時間は重要ではなく、広い範囲、例えば 1 ~ 48 時間、好ましくは 2 ~ 24 時間の範囲で変えられる。

処理が終わると本発明の分散体が得られる。

【 0 0 2 4 】

本発明の変形例では、得られる分散体は限外濾過による処理に掛けられる。この処理は先行する工程の後又は最終で行うことができる。  
30

限外濾過は大気中、空気と窒素の雰囲気中、又は窒素雰囲気中で実施できる。これらの操作が行われる雰囲気は、3 倍又は 4 倍でありうるランタニドを含んでいる分散体中のランタニド III がランタニド IV に変換する場合に役割を果たす。限界濾過は好ましくは分散体の pH に調製された水で行われる。限界濾過は分散体の濃縮を可能にする。

【 0 0 2 5 】

本発明の分散体は各種の用途に使用できる。例えば分散体が触媒の製造に使用される場合には自動車の後期燃焼のための触媒として利用できる。これらの分散体はまた潤滑用として、セラミックス中で、或いは蛍光物質の製造に使用できる。分散体はまた例えば重合体（例えばアクリル型又はポリカーボネート型）のフィルムの調製において紫外線防止のために、或いは紫外線防止クリームのための化粧品組成物の調製において使用できる。これらの分散体は耐食剤のための基質としても使用できる。  
40

【 0 0 2 6 】

実施例 1

この例はランタンの水溶性コロイド分散体に関する。

ビーカーに 2 . 36 モル / kg を有する硝酸ランタンを 105 . 9 g ( すなわち 0 . 25 モルの L a ) 加え、次いで 50 g のクエン酸 ( M = 192 g ) ( クエン酸 0 . 26 モル ) を加え、脱イオン水により 500 cm<sup>3</sup> とする。攪拌した後、溶液は pH 0 . 63 となる。次いで計量ポンプを使用して 131 cm<sup>3</sup> の 10 . 58 M アンモニア溶液を添加速度 2 m l / 分の速度で添加する。pH 9 . 0 になる。  
50

この混合物をオートクレーブに入れ、125（P = 1.6パール）の温度で300回/分の攪拌速度で3.5時間反応させる。生成物は乳白色である。2日後に生成物は不透明性を減じる。

初期分散物の容積（200cm<sup>3</sup>の分散体に対して300cm<sup>3</sup>の水を添加したもの）の1.5倍の水を流して限界濾過膜（3KDの膜）の洗浄を行う。限界濾過膜の洗浄後、洗浄された200cm<sup>3</sup>の分散体（Laの分量0.36M）を回収する。

透過型低温電子顕微鏡により、コロイドの粒子径は約3nmであることが分かり、凝集物の存在は認められなかった。

分散体のpHは9.0であった。

この分散体は50000rpmで6時間超遠心分離に掛けた。LaおよびCの遠心分離した沈殿の化学分析によりコロイド中心のクエン酸/Laモル比は0.8であった。 10

#### 【0027】

##### 実施例2

この例はイットリウムの水溶性コロイド分散体に関する。

ビーカーに382.7g/モルを含有する硝酸イットリウム38.3g（つまり0.25モルのY）を加え、次いでクエン酸（M=192g）16g（0.26モルのクエン酸）を加え、脱イオン水200cm<sup>3</sup>を補充する（クエン酸/Yモル比は0.83）。50mlの画分を攪拌した後、計量ポンプを使用して9.8cm<sup>3</sup>の10.00Mアンモニア溶液を添加する。

この混合物をオートクレーブのパール（Parr）ボンベに入れ、120（P=1.6）パール）の温度で一夜反応させた。 20

分散体はpH8.3である。

透過型低温電子顕微鏡により、コロイドの粒子径は約3nmであることが分かった。

この分散体を50000rpmで6時間超遠心分離に掛けた。30.59gのコロイド分散体に対して、湿ったコロイド3.49gを回収した。

YおよびCの遠心分離した沈殿の化学分析によりコロイド中心のクエン酸/Yモル比は0.7であった。 20

#### 【0028】

##### 実施例3

この例はイットリウムとユーロピウムの水溶性コロイド分散体に関する。 30

ビーカーに382.7g/モルを有する硝酸イットリウム40.66g（0.25モルのY）と、446.7g/モルを有する硝酸ユーロピウム47.46gと、34gのクエン酸（M=192g）（C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>）を加え、そして脱イオン水425cm<sup>3</sup>を補充する。Y/Euモル比は1/1、クエン酸/（Y+Eu）モル比は0.83/1である。全体を攪拌する。

次いで周囲温度で一定速度で攪拌しながら10M NH<sub>4</sub>OHを81ml添加してpHを7.8に調整する。約504mlの分散体が得られる。

分散体をBuchiオートクレーブに装入し、200rpmで攪拌しながら温度120で6時間保持した。室温で2日間放置した後、コロイド分散体を回収した。

透過型低温電子顕微鏡により、コロイドの粒子径は約3nmであることが分かった。 40

この分散体を50000rpmで6時間超遠心分離に掛けた。30.5gのコロイド分散体に対して、湿ったコロイド4.1gが回収された。

遠心分離した沈殿の化学分析によりY/Euモル比は1/1.4であった。

#### 【0029】

##### 実施例4

この例はランタンと鉄に基づく水溶性コロイド分散体に関する。

101gのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O（すなわち0.25モル）と105.94gの2.36モル/kg La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>（すなわち0.25モル）をビーカに装入した。脱イオン水を加えて体積を715cm<sup>3</sup>にした。

濃度0.7M（La+Fe）のこの溶液50cm<sup>3</sup>/gを、すでに6.1gのクエン酸（50

$C_6H_8O_7$ ,  $H_2O$ ) すなわち 0.029 モルのクエン酸が装入されているビーカーに添加してクエン酸 / 金属比を 0.83 / 1 にした。全体の攪拌を開始した。

10 M のアンモニア溶液を周囲温度で攪拌しながら制御された流量で添加し pH 6.3 に調整した。

得られた分散体をオートクレーブである Parr ボンベカロリメータ中で 120 ℃ に一夜置いた。

コロイド分散体が得られた。

透過型低温電子顕微鏡により、コロイドの粒子径は約 3 nm であることが分かった。

この分散体を 50000 rpm で 6 時間超遠心分離に掛け遠心分離沈殿を回収した。

沈殿の化学分析により La / Fe モル比は 1 であり、クエン酸 / (La + Fe) モル比 10 は 0.65 であった。

### 【0030】

#### 実施例 5

この例はランタンと鉄及び 2 種の錯化剤に基づく水性コロイド分散体に関する。

硝酸鉄 III の溶液 A を Rhodia 社より市販の N,N-ジアセトグルタミン酸のナトリウム塩 (Nervanaid GBS5 商品名) よりなる錯化剤の存在下に調製した。

先ず 20.2 g の Fe ( $NO_3$ )<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O をビーカーに入れ、35.5 ml の GBS1.

41 M 溶液を添加し、脱イオン水を加えて 100 ml とした。攪拌を開始後に、溶液の pH は 3.88 になり、溶液の濃度は Fe が 0.5 M、錯化剤 GBS が 0.5 M であった。

3.97 ml の 10 M アンモニア溶液を次のポンプを使用し攪拌しながら添加した。分散体の pH は 8.0 であった。 20

硝酸ランタン I の溶液 B をクエン酸塩錯化剤の存在下に調製した。次に 21.2 g の La ( $NO_3$ )<sub>3</sub> をビーカーに入れ、9.6 g クエン酸を添加し、脱イオン水を加えて 100 ml とした。攪拌を開始後に、溶液の pH は 0.5 になり、溶液の濃度は La が 0.5 M、錯化剤クエン酸が 0.5 M であった。次に 18 ml の 10 M アンモニア溶液をポンプを使用し攪拌しながら添加した。分散体の pH は 8.0 であった。

硝酸ランタンの溶液 B をクエン酸錯化剤の存在下に調整した。

21.2 g の La ( $NO_3$ )<sub>3</sub> をビーカーに入れ、9.6 g のクエン酸を添加し、脱イオン水を添加して 100 ml にした。攪拌を開始したのち溶液の pH は 0.5 になった。溶液の濃度は 0.5 M の La と 0.5 M のクエン酸であった。18 ml の 10 M アンモニア溶液をポンプを使用して攪拌しながら添加した。分散体の pH は 8.0 であった。 30

50 ml の溶液 A を 50 ml の溶液 B と攪拌混合した。pH は 6.4 であった。10 M のアンモニアを 1.79 ml 添加することにより 8.0 に調整した。

得られたコロイド分散体は褐色であった。

この分散体を 50000 rpm で 6 時間超遠心分離に掛け遠心分離沈殿を回収した。沈殿の化学分析により La / Fe モル比は 1 / 0.66 であった。

透過型低温電子顕微鏡によりコロイドは完全にバラバラであり寸法は約 3 nm であった。

### 【0031】

#### 実施例 6

この例はランタン及びパラジウムに基づく水性コロイド分散体に関する。

2.36 モル / kg を有する La ( $NO_3$ )<sub>3</sub> を 33 g とクエン酸 15.62 g とをビーカーに加えて溶解し、脱イオン水を加えて最終体積を 156 cm<sup>3</sup> にした。pH は 0.56 であった。濃度 10.5 M の NH<sub>4</sub>OH を 49 cm<sup>3</sup> 添加して pH を 9 にした。 40

10 % の Pd ( $NO_3$ )<sub>2</sub> すなわち 0.43 M の Pd を含有する Pd ( $NO_3$ )<sub>2</sub> 溶液 30 cm<sup>3</sup> を次に添加した。pH は 6.17 であった。NH<sub>4</sub>OH を添加して pH 9.0 にした。

103 g の脱イオン水をえた。La / Pd 原子比は 1 / 0.6 であった。

この溶液を Buchi オートクレーブに入れた 107 ℃ で 6 時間保持した。分散体を得た。分散体を 2 日間熟成させてコロイド溶液にしたところ、限界濾過前に室温で透明に見えた。

345 ml のこのコロイド分散体を 3 KD の膜を備えた限外濾過器で 3 バールの圧力で限 50

外濾過した。溶液を $4\text{ }5\text{ }0\text{ cm}^3$ の脱イオン水で洗浄した。限外濾過はコロイド溶液の最終容積が $1\text{ }7\text{ }5\text{ cm}^3$ になるまで行った。コロイド溶液の分析結果 La の濃度が $0\text{ . }2\text{ }4\text{ M}$ 及び Pd の濃度が $0\text{ . }0\text{ }1\text{ }5\text{ M}$ であることを示した。

4 g の限外濾過済みコロイド溶液を $5\text{ }0\text{ }0\text{ }0\text{ }0\text{ rpm}$ で 6 時間遠心分離した。

透過型低温電子顕微鏡により約 $3\text{ nm}$ の直径を有する完全にばらばらのコロイドであることが分かった。

超遠心分離から回収したコロイドの化学分析により La / Pd 原子比が La / Pd = 1 / 0 . 0 6 であることが分かった。

#### 【0032】

##### 実施例 7

10

この実施例はセリウム分散体に関する。

42 . 29 % の CeO<sub>2</sub> を含有する硝酸セリウム(III) 34 . 9 g と、28 . 8 g の

クエン酸と、200 g の脱イオン水とをビーカに導入した。全体の攪拌を開始した。クエ

ン酸 / セリウムモル比は 1 . 5 / 1 であった。最終溶液の体積は $2\text{ }3\text{ }5\text{ cm}^3$  であった。

0 . 3 ml / 分の速度で濃縮 10 . 4 M のアンモニア溶液を添加して pH 7 . 5 にした。

混合物をオートクレーブ中 120 で一夜置いた。コロイド分散体を得た。

約 3 時間冷却した後、分散体を脱イオン水で洗浄し、3 KD 膜で限外濾過することにより濃縮した。洗浄する間に色の経過が観察された。120 ml の分散体を同じ量の水で 6 回洗浄した。洗浄後 60 ml と回収した。

コロイド溶液を $5\text{ }0\text{ }0\text{ }0\text{ }0\text{ rpm}$ で 6 時間遠心分離したところ、分散体はコロイド状であつた。

透過型低温電子顕微鏡により約 $3\text{ nm}$ の直径を有する完全にばらばらのコロイドであることが分かった。

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-294521(JP,A)  
特表平07-501973(JP,A)  
特開昭63-025205(JP,A)  
特開昭63-310706(JP,A)  
特開平08-002918(JP,A)  
特開平08-091834(JP,A)  
特開平08-119631(JP,A)  
特開平11-071103(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F1/00-17/00