

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3280688号  
(P3280688)

(45)発行日 平成14年5月13日(2002.5.13)

(24)登録日 平成14年2月22日(2002.2.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	A
C 0 9 K 11/77	C P B	C 0 9 K 11/77	C P B

請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-51421	(73)特許権者	000176660 株式会社三徳 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(22)出願日	平成4年3月10日(1992.3.10)	(72)発明者	室田 忠俊 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
(65)公開番号	特開平5-254830	(72)発明者	山本 和弘 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
(43)公開日	平成5年10月5日(1993.10.5)	(72)発明者	長谷川 剛史 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
審査請求日	平成10年6月22日(1998.6.22)	(74)代理人	100081514 弁理士 酒井 一
		審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類酸化物の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類イオンを含む水溶液と尿素を含む水溶液とを混合し、更に該希土類イオンに対して平均分子量500以上の分散剤1~50重量%を添加し、得られた混合液を温度50~200、圧力1~10kg/cm<sup>2</sup>の条件下にて水熱処理し、次いで得られた希土類の水酸化物及び炭酸塩の混合物を、700以上で焼成することを特徴とする分散性に優れた球形微粒子を有する希土類酸化物微粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分散性に優れた希土類酸化物微粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】希土類酸化物は、カラーテレビ、照明用

2

ランプ等の蛍光体材料、機能性セラミックス用材料、電子材料、自動車触媒材料等として多用されており、かような用途においては高純度であること、均一な粒度分布を有すること、かさ密度が大きいこと、及び充填性、分散性、流動性、反応操作性等が良いこと等が要求される。

【0003】従来の希土類酸化物は、粒形が不定形であり、またその形状も針状、棒状等がかさ密度も小さく、粒径も不揃いで不均一かつ広い粒度分布を有しているため、前記用途に使用する際には分級、破碎等の工程により均一な粒径にする必要があり、操作の煩雑化、不純物の混入等の問題がある。

【0004】また従来の希土類酸化物の製造方法としては、希土類金属の硝酸塩水溶液及び塩酸塩水溶液に、シュウ酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加して得られる

10

希土類金属の炭酸塩、又は希土類金属の硝酸塩水溶液及び塩酸塩水溶液に、尿素水溶液を添加し、50～200

で水熱処理を行うことにより得られる希土類の水酸化物及び炭酸塩若しくはシュウ酸塩を濾別、洗浄、乾燥、焼成等により希土類酸化物とする方法が知られている。しかしながら、該方法により得られる希土類酸化物の粒形は不均一であり、粒度分布も不揃いであり、更に分散性に劣るという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分散性に優れた希土類酸化物微粉体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

【0007】本発明によれば、希土類イオンを含む水溶液と尿素を含む水溶液とを混合し、更に該希土類イオンに対して平均分子量500以上の分散剤1～50重量%を添加し、得られた混合液を温度50～200、圧力1～10kg/cm<sup>2</sup>の条件下にて水熱処理し、次いで得られた希土類の水酸化物及び炭酸塩の混合物を、700

以上で焼成することを特徴とする分散性に優れた球形微粒子を有する希土類酸化物微粉体の製造方法が提供される。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の製造方法により得られる希土類酸化物微粉体としては、平均粒径が0.01～3μmであり、優れた分散性を有する球形微粒子を含む集合体が挙げられる。

【0010】本発明において球形とは、走査型電子顕微鏡での観察により粒子が球状であることを意味する。

【0011】また本発明において分散性とは、走査型電子顕微鏡での観察により粒子が凝集していないことを意味し、SEM写真上の100μm<sup>2</sup>中すべての粒子に対し、凝集体が10%以下であることを意味する。従って本発明の希土類酸化物は、前記球形微粒子である希土類酸化物粉体の凝集体を10%以下含有する。

【0012】前記球形微粒子は、イットリウム又は原子番号57～71のランタノイドの酸化物粒子であれば特に限定されるものではない。

【0013】前記球形微粒子の平均粒径は、体積基準(D50)で0.01～3μmであり、特に好ましくは0.5～1.0μmである。前記平均粒径が0.01μm未満では取扱いが困難となり、分散性に劣る。また3μmを超えると工業的製造が困難となる。

【0014】本発明の製造方法においては、まず希土類イオンを含む水溶液と尿素を含む水溶液とを混合し、更に平均分子量500以上の分散剤を特定量添加する。

【0015】前記希土類イオンを含む水溶液は、通常の希土類元素の塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の可水溶性の希土類塩の水溶液として用いることができ、具体的には硝

酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウム、硝酸ユーロピウム等の水溶液を好ましく挙げる事ができ、使用に際しては単独でも2種以上混合して用いてもよい。前記希土類イオンを含む水溶液中の希土類イオン濃度は、好ましくは0.1mol/l以上、特に好ましくは0.6～2.0mol/lの濃度範囲で使用するのが望ましい。

【0016】また前記尿素を含む水溶液は、尿素を水に溶解した水溶液であればよく、その尿素濃度は、好ましくは0.1～5.0、特に好ましくは2.0～3.0mol/lの濃度範囲で使用するのが望ましい。前記尿素を含む水溶液と、希土類イオンを含む水溶液との混合割合は、尿素を含む水溶液を前記希土類イオンに対して、モル比で好ましくは1～3倍量の割合で混合するのが好ましい。

【0017】更に分散剤は、平均分子量500以上のものであれば特に限定されるものではなく、例えばゼラチン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等の平均分子量500以上、好ましくは5000～10000の分散剤を用いることができる。前記分散剤の混合割合は、得られる球形希土類酸化物粒子の分散性を良好とするために1～50重量%、好ましくは1～10重量%である。

【0018】次に前記希土類を含む水溶液と、尿素を含む水溶液と、分散剤とを含む混合液を特定の条件下、水熱処理することにより、希土類の水酸化物及び炭酸塩の混合物を調製する。前記水熱処理は例えばオートクレーブ等を用いて、50～200、好ましくは100～150の温度範囲、1～10kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1～2kg/cm<sup>2</sup>の圧力下にて行うことができ、特に好ましくは0.5～1時間の範囲にて行うのが望ましい。前記温度範囲が50未満では反応が非常に起こりにくく、200を越えると圧力を制御しにくい。また圧力が前記範囲外である場合には、球形微粒子が得にくい。

【0019】次いで本発明の製造方法では、前記水熱処理により得られた希土類の水酸化物及び炭酸塩の混合物を、特定の温度で焼成することにより、分散性に優れた前記希土類酸化物を得ることができる。前記焼成は、焼成温度700以上、特に好ましくは850～900

で行う。この際、昇温速度が速過ぎると昇温中に希土類粒子が割れることがあるので、好ましくは300/時間以下、特に好ましくは100～150/時間、更に焼成時間は30分～4時間、特に好ましくは3～4時間とするのが望ましい。前記焼成条件を変えることにより得られる希土類酸化物の平均粒径及び粒度分布を制御することができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる希土類酸化物微粉体は分散性に優れており、蛍光特性、焼結性等が向上するので、蛍光体材料、セラミックス材料等と

して有用である。

【0021】更に本発明の製造方法により、均一な粒径を有し、分散性に優れる球形の希土類酸化物粉体の集合体を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】

【実施例1】硝酸イットリウム（三徳金属工業（株）製、純度99.99%以上）169gを用いて、濃度1mol/lの硝酸イットリウム水溶液を調製した。また粒状尿素（日産化学（株）製、純度99%以上）80gを純水に溶解して、濃度2.38mol/lの尿素水溶液を調製した。次いで、前記調製した硝酸イットリウム水溶液443mlと尿素水溶液557mlとを混合して1000mlの混合液を得た。該混合液に工業用ゼラチン（平均分子量65000）5gを添加し、オートクレーブ中にて温度135、圧力2kg/cm<sup>2</sup>下にて、1時間水熱処理して、イットリウムの水酸化物及び炭酸塩の混合物を得た。

【0024】次いで、得られた前記イットリウムの水酸化物及び炭酸塩の混合物を、磁性ルツポに入れ、昇温速度100/時間で850まで昇温し、4時間保持することにより焼成したところ、酸化イットリウム微粉体50gを得た。得られた酸化イットリウム微粉体を走査型電子顕微鏡により観察した結果、SEM写真において100μm<sup>2</sup>中の凝集微粒子は5.1%であり、分散性に優れていることが確認された。また該微粉体を構成する微粒子の粒度分布をレーザー回折法により測定したところ、平均粒径は0.6μmであることがわかった。 \*30

\*【0025】

【実施例2】ゼラチンをポリアクリル酸（平均分子量1000、日本純薬（株）製）に代えた以外は実施例1と同様に行い、平均粒径0.6μmの酸化イットリウム微粒子からなる微粉体を得た。またSEM写真において100μm<sup>2</sup>中の酸化イットリウム微粒子凝集は9.2%であり、分散性に優れていることが確認された。

【0026】

【実施例3】ゼラチンをポリエチレンオキシド（平均分子量600）に代えた以外は実施例1と同様に行い、平均粒径1.0μmの分散性に優れる酸化イットリウム微粒子からなる微粉体を得た。またSEM写真において100μm<sup>2</sup>中の酸化イットリウム微粒子凝集は9.5%であり、分散性に優れていることが確認された。

【0027】

【実施例4】硝酸イットリウム水溶液を硝酸ランタン（三徳金属工業（株）製、純度99.99%）水溶液に代えた以外は実施例1と同様に行い、平均粒径0.6μmの分散性に優れる酸化ランタン微粒子からなる微粉体を得た。またSEM写真において100μm<sup>2</sup>中の酸化ランタン微粒子凝集は5.6%であり、分散性に優れていることが確認された。

【0028】

【実施例5】硝酸イットリウム水溶液を硝酸セリウム（三徳金属工業（株）製、純度99.9%）水溶液に代えた以外は実施例1と同様に行い、平均0.6μmの分散性に優れる酸化セリウム微粒子からなる微粉体を得た。またSEM写真において100μm<sup>2</sup>中の酸化セリウム微粒子凝集は5.3%であり、分散性に優れていることが確認された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平3 - 271118 (JP, A)  
特開 昭59 - 207839 (JP, A)  
特開 昭63 - 310706 (JP, A)  
特開 昭60 - 239323 (JP, A)  
特開 昭62 - 132708 (JP, A)  
特開 昭62 - 70204 (JP, A)  
特開 昭61 - 122121 (JP, A)  
欧州特許出願公開462388 (EP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C01F 17/00  
C09K 11/77 CPB