

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-182604

(P2006-182604A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1F 17/00 (2006.01)</b>	CO1F 17/00 A	4G002
<b>CO1B 13/36 (2006.01)</b>	CO1B 13/36	4G042
<b>CO1G 29/00 (2006.01)</b>	CO1G 29/00	4G048
<b>CO1G 49/06 (2006.01)</b>	CO1G 49/06	4G076

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-378396 (P2004-378396)	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成16年12月28日(2004.12.28)	(74) 代理人	100094341 弁理士 石田 政久
		(72) 発明者	俵迫 祐二 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	平井 俊晴 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		Fターム(参考)	4G002 AA03 AB02 AE01 4G042 DA01 DB12 DC03 DD13 DE04 DE06
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物ゾルの製造方法および金属酸化物ゾル

## (57) 【要約】

【課題】 均一な粒子径分布を有し、安定性に優れた金属酸化物ゾルを製造する。

【解決手段】 次の工程(a)~(e)からなり、平均粒子径が5~150nmの範囲にある金属酸化物微粒子が分散したゾルを製造する。(a)粒子成長調整剤の存在下、セリウム化合物水溶液、ピスマス化合物水溶液、鉄化合物水溶液、イットリウム化合物水溶液のいずれか1種にアルカリ水溶液を加えてセリウム水酸化物ゲルの分散液、ピスマス水酸化物ゲルの分散液、鉄水酸化物ゲルの分散液、イットリウム水酸化物ゲルの分散液のいずれか1種を調製する工程、(b)前記金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程、(c)前記洗浄した金属水酸化物ゲルの分散液を熟成する工程、(d)熟成した金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程、および、(e)粒子成長調整剤の存在下、前記洗浄した熟成金属水酸化物ゲルの分散液を水熱処理する工程、である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の工程 (a) ~ (e) からなることを特徴とする、平均粒子径が 5 ~ 150 nm の範囲にある金属酸化物微粒子が分散したゾルの製造方法。

(a) 粒子成長調整剤の存在下、セリウム化合物水溶液、ビスマス化合物水溶液、鉄化合物水溶液、イットリウム化合物水溶液のいずれか 1 種にアルカリ水溶液を加えてセリウム水酸化物ゲルの分散液、ビスマス水酸化物ゲルの分散液、鉄水酸化物ゲルの分散液、イットリウム水酸化物ゲルの分散液のいずれか 1 種を調製する工程

(b) 前記金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程

(c) 前記洗浄した金属水酸化物ゲルの分散液を熟成する工程

10

(d) 熟成した金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程

(e) 粒子成長調整剤の存在下、前記洗浄した熟成金属水酸化物ゲルの分散液を水熱処理する工程

## 【請求項 2】

前記工程 (e) で得られた金属酸化物微粒子分散ゾルを濃縮または希釈することを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項 3】

前記粒子成長調整剤がカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項 4】

前記水熱処理を 100 ~ 250 の温度範囲で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

20

## 【請求項 5】

前記工程 (d) および / または工程 (e) を繰り返し行うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のジルコニアゾルの製造方法。

## 【請求項 6】

前記工程 (b) で金属水酸化物ゲル分散液の電導度を 20  $\mu$ S / cm 以下とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項 7】

前記工程 (d) で金属酸化物分散液の電導度を 200  $\mu$ S / cm 以下とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

30

## 【請求項 8】

前記工程 (e) または前記繰り返し実施した工程 (d) および / または工程 (e) の後、金属酸化物ゾルを乾燥し、300 ~ 900 の範囲で焼成し、得られた微粒子を再び分散媒に分散させることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の金属酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項 9】

平均粒子径 ( $D_n$ ) が 5 ~ 150 nm の範囲にあり、結晶子径 ( $D_x$ ) が 5 ~ 50 nm の範囲にあることを特徴とする酸化セリウム、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化イットリウムから選ばれるいずれか 1 種の金属酸化物粒子が分散した金属酸化物ゾル。

40

## 【請求項 10】

前記平均粒子径 ( $D_n$ ) と結晶子径 ( $D_x$ ) との比 ( $D_n / D_x$ ) が 1 ~ 2 の範囲にあることを特徴とする請求項 9 に記載の金属酸化物ゾル。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の金属酸化物ゾルの製造方法によって得られたことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の金属酸化物ゾル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、コロイド領域の安定性に優れた金属酸化物ゾルおよび該金属酸化物ゾルを製

50

造する方法に関する。本発明において金属酸化物ゾルには、酸化セリウムゾル、酸化ビスマスゾル、酸化イットリウムゾル、および酸化鉄ゾルを含む。

【背景技術】

【0002】

従来、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、五酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化イットリウム、シリカ・アルミナ、シリカ・ジルコニアなどの金属酸化物のコロイド粒子が溶媒に分散した金属酸化物ゾルが知られている。

これらの金属酸化物ゾルは屈折率調整材、絶縁材料、導電性材料、顔料、紫外線吸収剤、研磨材、半導体材料、光触媒、イオン交換体、各種フィラー等の材料として多くの分野で用いられている。

具体的には、酸化セリウムゾルはガラス基板、アルミナ基板等の研磨材や、紫外線吸収剤として、酸化ビスマスゾルは液晶の陰イオン交換体（イオンゲッター材）として、また、アンチモンをドーブした酸化ビスマスゾルは両イオン交換体（イオンゲッター材）として、酸化鉄ゾルは赤色顔料等として、酸化イットリウムゾルはコンデンサー用誘電体あるいは内部電極、蛍光体、光学ガラス用屈折率調整剤、酸素センサー、セラミックスの焼結助剤、耐火物等として用いられている。

【0003】

しかしながら、従来、シリカゾルを除いて均一な粒子径分布で、分散性、安定性等に優れた金属酸化物ゾルを得ることは困難であった。例えば、研磨材として用いた場合はスクラッチが発生したり、十分な研磨速度が得られないことがあった。また、顔料として用いた場合は色相、明度、彩度が不十分であったり、ばらつきの原因となることがあった。

また、従来の無機イオン交換体は粒子径が数100nm～数μオーダーの粉体であり、このような大きな粒子を液晶の配向膜保護層に内填し使用することはできなかった。また、このような大きな粒子を粉碎し微粒子化すると結晶度が低下して著しくイオン交換能が低下したり、粒子径が不均一であるために凝集することがあった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、均一な粒子径分布を有し、安定性に優れた金属酸化物ゾルの製造方法および金属酸化物ゾルを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係る金属酸化物ゾルの製造方法は、下記の工程(a)～(e)からなることを特徴とし、平均粒子径が5～150nmの範囲にある金属酸化物微粒子が分散したゾルを製造するものである。

(a) 粒子成長調整剤の存在下、セリウム化合物水溶液、ビスマス化合物水溶液、鉄化合物水溶液、イットリウム化合物水溶液のいずれか1種にアルカリ水溶液を加えてセリウム水酸化物ゲルの分散液、ビスマス水酸化物ゲルの分散液、鉄水酸化物ゲルの分散液、イットリウム水酸化物ゲルの分散液のいずれか1種を調製する工程

(b) 前記金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程

(c) 前記洗浄した金属水酸化物ゲルの分散液を熟成する工程

(d) 熟成した金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する工程

(e) 粒子成長調整剤の存在下、前記洗浄した熟成金属水酸化物ゲルの分散液を水熱処理する工程

【0006】

前記工程(e)で得られた金属酸化物微粒子分散ゾルを濃縮または希釈することが好ましい。

前記粒子成長調整剤がカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸であることが好ましい。

前記水熱処理を100～250の温度範囲で行うことが好ましい。

前記工程 ( d ) および / または工程 ( e ) を繰り返し行うことが好ましい。

前記工程 ( b ) で金属水酸化物ゲル分散液の電導度を  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下とすることが好ましく、前記工程 ( d ) で金属水酸化物分散液の電導度を  $200 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下とすることが好ましい。

前記工程 ( e ) または前記繰り返し実施した工程 ( d ) および / または工程 ( e ) の後、金属水酸化物ゾルを乾燥し、 $300 \sim 900$  の範囲で焼成し、得られた微粒子を再び分散媒に分散させることが好ましい。

#### 【0007】

本発明に係る金属水酸化物ゾルは、平均粒子径 ( $D_n$ ) が  $5 \sim 150 \text{nm}$  の範囲にあり、結晶子径 ( $D_x$ ) が  $5 \sim 50 \text{nm}$  の範囲にあることを特徴とする酸化セリウム、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化イットリウムから選ばれるいずれか1種の金属水酸化物粒子が分散した金属水酸化物ゾルである。

10

前記平均粒子径 ( $D_n$ ) と結晶子径 ( $D_x$ ) との比 ( $D_n/D_x$ ) が  $1 \sim 2$  の範囲にあることが好ましい。

前記金属水酸化物ゾルは、前記本発明に係る金属水酸化物ゾルの製造方法によって得られたものであることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明方法によれば、結晶性が高く、均一な粒子径分布を有し、しかもコロイド領域の安定性に優れた金属水酸化物ゾルを製造することができる。

20

また、本発明方法によって得られる酸化セリウムゾルは、ガラス基板、アルミナ基板等の研磨材、紫外線吸収剤等として、酸化ビスマスゾルはイオン交換体として、酸化鉄ゾルは赤色顔料として、酸化イットリウムゾルはコンデンサー用誘電体、光学ガラス用屈折率調整剤、酸素センサー、あるいは内部電極、蛍光体等として好適に用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

以下、本発明に係る金属水酸化物ゾルの製造方法を工程順に説明する。

#### 工程 ( a )

本発明に用いるセリウム化合物としては、硝酸第二セリウムアンモン、硫酸第二セリウムアンモン等が挙げられる。ビスマス化合物としては、硝酸ビスマス5水和物、塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス等が挙げられる。鉄化合物としては、塩化第二鉄6水和物、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、臭化第二鉄等が挙げられる。また、イットリウム化合物としては、硝酸イットリウム6水和物、塩化イットリウム6水和物等が挙げられる。

30

まず、前記金属化合物の水溶液を調製する。このときの各金属化合物水溶液の濃度は、水酸化物 ( $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) に換算して  $0.1 \sim 5$  重量%、さらには  $0.2 \sim 3$  重量% の範囲にあることが好ましい。該濃度が  $0.1$  重量% 未満の場合は、収率、生産効率が低く、一方、濃度が  $5$  重量% を越えると、得られる金属水酸化物ゾルの粒子径が不均一となる傾向がある。

#### 【0010】

本発明に用いる粒子成長調整剤としては、カルボン酸またはカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩が用いられる。

40

具体的には、蟻酸、酢酸、蔞酸、アクリル酸 ( 不飽和カルボン酸 )、グルコン酸等のモノカルボン酸およびモノカルボン酸塩、リンゴ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタール酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、などの多価カルボン酸および多価カルボン酸塩等が挙げられる。

また、 $\alpha$ -乳酸、 $\beta$ -乳酸、 $\gamma$ -ヒドロキシ吉草酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、トロパ酸、ベンジル酸のヒドロキシカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸塩が挙げられる。

#### 【0011】

工程 ( a ) では、金属化合物水溶液に前記粒子成長調整剤または粒子成長調整剤の水溶

50

液を混合する。このときの金属化合物のモル数 (Mm) と粒子成長調整剤のモル数 (Cm) とのモル比 (Cm) / (Mm) は 0.01 ~ 1、さらには 0.1 ~ 0.5 の範囲にあることが好ましい。

前記モル比が 0.01 未満の場合は、粗大な金属水酸化物ヒドロゲルが生成したり、不均一な金属水酸化物ヒドロゲルが生成し、このため、後述する工程 (c) で水熱処理して得られる金属酸化物ゾルの粒子径が不均一であったり、平均粒子径が 150 nm 以下とならないことがある。一方、前記モル比が 1 を越えてもさらに粒子径を均一にしたり、平均粒子径を小さく抑制する効果がさらに向上することもなく、加えて経済性が低下する問題がある。

#### 【0012】

10

ついで、粒子成長調整剤を含む金属化合物水溶液を十分に攪拌しながら、これにアルカリ水溶液を加える。

アルカリ水溶液としては、NaOH 水溶液、KOH 水溶液等のアルカリ金属水溶液の他アンモニア水、有機アミン水溶液などの塩基性化合物水溶液を用いることができる。

アルカリ水溶液は金属化合物水溶液の pH が 3 ~ 12、さらには 4 ~ 11 の範囲となるように添加する。pH が 3 未満の場合は、金属化合物の加水分解が不十分となったり、後述する工程 (b) での洗浄が困難となることがあり、一方、pH が 12 を越えても後述する工程 (b) での洗浄が困難となることがある。

なお、アルカリ水溶液を添加する際の金属化合物水溶液の温度は特に制限はないが、通常 10 ~ 50、さらには 15 ~ 40 の範囲にあることが好ましい。

20

#### 【0013】

##### 工程 (b)

ついで、生成した金属水酸化物ゲルの分散液を洗浄する。

洗浄方法としては、陽イオン、陰イオン、あるいは塩を除去できれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができ、例えば、限外濾過膜法、濾過分離法、遠心分離濾過法、イオン交換樹脂法等が挙げられる。

なかでもイオン交換樹脂法は洗浄後のイオン濃度を効果的に低下させることができるので好ましい。この場合、予め限外濾過膜法で洗浄した後、イオン交換樹脂法で洗浄すると効率的である。イオン交換樹脂としては、両イオン交換樹脂を用いるか、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを順次用いることができる。

30

#### 【0014】

洗浄後の電導度は 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下、さらには 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下であることが好ましい。洗浄後の電導度が 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  を越えると、粒子成長調整剤の効果が充分得られないか、得られる金属酸化物ゾルの粒子径分布が不均一となる傾向がある。

また、このときの洗浄金属水酸化物ヒドロゲル分散液の pH は概ね 5 ~ 10 の範囲である。

なお、洗浄したヒドロゲル分散液には、必要に応じて酸化剤を添加して酸化しても良い。例えば、セリウム化合物を加水分解して得られるヒドロゲルは 3 価のセリウムが残存することがあり、酸素、オゾン、過酸化水素等の酸化剤で酸化して 4 価とすることが好ましい。

40

#### 【0015】

##### 工程 (c)

ついで、前記洗浄した金属水酸化物ゲルの分散液を熟成する。

工程 (b) で得た洗浄金属水酸化物ゲル分散液の濃度を酸化物に換算して 0.1 ~ 20 重量%、さらには 0.2 ~ 15 重量%、特に 0.5 ~ 10 重量% の範囲に調整することが好ましい。この濃度が 0.1 重量% 未満の場合は、粒子径分布は均一になるものの収率、生産効率が低下する問題がある。一方、濃度が 20 重量% を越えると、得られる金属酸化物ゾルに凝集体が生成することがある。

この濃度調整した金属水酸化物ゲル分散液を十分に攪拌しながら昇温して熟成する。該分散液は、昇温する前または昇温中に超音波を照射するなどして金属水酸化物ゲルの凝集

50

体をできるだけ分散させておくことが好ましい。金属水酸化物ゲルの凝集体を分散させておくと、得られる金属酸化物ゾルに粗大粒子が存在することがなく、また粒子径分布がより均一な金属酸化物ゾルが得られる傾向がある。

【0016】

熟成温度は100～250、さらには120～200の範囲にあることが好ましい。熟成温度が100未満の場合は、粒子成長に長時間を要したり、分散が不十分で凝集した粒子が残存したり、所望の粒子径の金属酸化物ゾルを得ることが困難であったり、さらに、結晶化が不十分なために光触媒性能、半導体性能、センサー機能等に優れた金属酸化物ゾルが得られないことがある。熟成温度が250を越えても粒子成長時間がさらに短くなる効果は小さく、場合によっては粒子径分布が不均一になったり、粗大な粒子が生成することがある。

10

なお、熟成時間は特に制限はなく、処理温度によって異なるが、通常0.5～12時間である。

【0017】

工程(d)

ついで、工程(c)で得られた熟成した金属水酸化物ゲル分散液を洗浄する。

洗浄方法としては、限外濾過膜法、イオン交換樹脂法等を採用することができる。好適な例として、限外濾過膜法による洗浄の前および/または後にイオン交換樹脂による洗浄を行うこともできる。イオン交換樹脂法は洗浄後のイオン濃度を効果的に低下させることができるので好ましい。

20

ここで得られる金属酸化物ゲル分散液の電導度は概ね200 $\mu$ S/cm以下であることが好ましい。また、金属酸化物ゲル分散液のpHは概ね6～9の範囲であることが好ましい。金属酸化物ゲル分散液の電導度およびpHが前記範囲にあると金属酸化物ゲル分散液は安定性に優れている。

【0018】

工程(e)

ついで、粒子成長調整剤の存在下、前記洗浄した熟成金属水酸化物ゲルの分散液を水熱処理する。

洗浄した熟成金属水酸化物ゲル分散液に粒子成長調整剤または粒子成長調整剤の水溶液を添加する。粒子成長調整剤としては前記したと同様のものを用いることができる。

30

このときの粒子成長調整剤の添加量は、金属水酸化物ゲル分散液中の換算金属酸化物MO(CeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のモル数(M<sub>mc</sub>)と粒子成長調整剤のモル数(C<sub>mc</sub>)とのモル比C<sub>mc</sub>/M<sub>mc</sub>が、0.05～0.8、さらには0.1～0.5の範囲にあることが好ましい。前記モル比C<sub>mc</sub>/M<sub>mc</sub>が0.05未満の場合は、得られる金属酸化物ゾル中に凝集体が生成したり、平均粒子径が150nm以下の金属酸化物ゾルを得るのが困難となることがある。前記モル比C<sub>mc</sub>/M<sub>mc</sub>が0.8を越えると、粒子成長あるいは結晶化が大きく抑制されるために所望の粒子径に成長させるのに長時間を要したり、結晶化(結晶子径の成長)が不十分なためか所望の屈折率あるいは所望の粒子径の金属酸化物ゾルを得ることが困難となることがある。

【0019】

40

ついで、粒子成長調整剤を含む金属水酸化物ゲル分散液を十分に攪拌しながら昇温して、水熱処理をする。

水熱処理温度は100～250、さらには120～200の範囲にあることが好ましい。水熱処理温度が100未満の場合は、結晶化および粒子成長に長時間を要したり、屈折率の高い金属酸化物粒子の分散したゾルを得ることが困難となることがある。水熱処理温度が250を越えても結晶化および粒子成長時間がさらに短くなる効果は小さく、場合によっては粒子径分布が不均一になったり、粗大な粒子が生成することがある。

なお、水熱処理時間は特に制限はなく、処理温度によって異なるが、通常0.5～12時間である。

【0020】

50

工程(e)で得られた金属酸化物ゾルは、そのまま用いることもできるが、必要に応じて、濃縮または希釈して用いることができる。

濃縮する方法として、従来公知の方法を採用することができ、例えば、ロータリーエバポレーター等で加熱濃縮してもよく、さらには減圧下で加熱濃縮してもよく、限外濾過膜法で濃縮することもできる。

このようにして得られた金属酸化物ゾルの電導度は $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、さらには $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。金属酸化物ゾルの電導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ を越えると、安定性が不十分となることがある。また、このときの金属酸化物ゾルのpHは概ね2~8の範囲である。

#### 【0021】

このときの金属酸化物ゾルの安定なpH範囲はゾルの種類によって異なり、酸化セリウムゾルのpHは概ね3~5の範囲である。酸化ビスマスゾルのpHは概ね7~8の範囲にあることが好ましい。酸化イットリウム、酸化鉄ゾルについては酸性側で粒子の安定性が低下する傾向にあるため、得られたゾルを電導度が $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで洗浄した後、アンモニア等のアルカリ性物質でpH調整することが好ましい。この場合、電導度が500を超えることがあり、このときの酸化イットリウム、酸化鉄ゾルのpHは概ね7~11の範囲となることがある。

また、得られた金属酸化物ゾルは、使用に際し、必要に応じて電導度、pHを調整して用いることができる。例えば、酸化セリウムゾルは研磨材としても用いられることがあり、この場合、アルカリ側で使用するためにKOH等のアルカリ性物質でpH調整することができ、この場合の酸化セリウムゾルの電導度は $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pHは概ね7~11の範囲である。

#### 【0022】

本発明の金属酸化物ゾルの製造方法では、前記工程(e)の後、工程(d)および/または工程(e)を繰り返し実施することができる。

繰り返し行う工程(d)の洗浄方法と工程(e)の熟成方法とは、前記したと同様に行うことができる。工程(d)を繰り返し行うことによって安定性が向上し、工程(e)を繰り返し行うことによって結晶性の向上、結晶子径の成長効果が得られる。

前記工程(d)および/または(e)工程を繰り返し実施した後の金属酸化物ゾルの電導度は $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pHは概ね3~8の範囲であることが好ましい。金属酸化物ゾルの電導度およびpHがこの範囲にあると金属酸化物ゾルはさらに安定性に優れている。

#### 【0023】

さらに、本発明の金属酸化物ゾルの製造方法では、前記工程(e)または前記繰り返し実施した工程(d)および/または工程(e)の後、金属酸化物ゾルを乾燥し、金属酸化物ゾルの種類によっても異なるが $300\sim 900$ 、より好ましくは $500\sim 800$ の範囲で焼成し、焼成して得た微粉末を再び分散液に分散させて金属酸化物ゾルとすることができる。

#### 【0024】

乾燥方法としては従来公知の方法を採用することができ、例えば、ロータリーエバポレーターを用いて、あるいは加熱して濃縮し、通常 $100\sim 200$ で乾燥して分散媒を除去する。

乾燥した金属酸化物微粉末の焼成温度が $300$ 未満の場合は、前記工程(e)、必要に応じて工程(e)を繰り返した場合と結晶度があまり変わらない。焼成温度が $900$ を超えると、結晶度は高くなるが粒子径、結晶子径が大きくなり過ぎたり、粒子が凝集することがあり、用途が限定されることがある。例えば、分散安定性、透明性等が低下し、被膜の強度あるいは透明性を必要とする被膜の形成には不向きである。

#### 【0025】

焼成した金属酸化物微粉末は分散媒に分散させ、必要に応じて分散機にて分散させて、金属酸化物ゾルを得ることができる。

10

20

30

40

50

分散媒としては、水および/または有機溶媒を用いることができ、有機溶媒としてはアルコール類、グリコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類等が挙げられる。

焼成した金属酸化物微粉末の分散液の濃度は所望の濃度に調整することができるが、通常5～30重量%の範囲で用いられる。

また、必要に応じて分散機にて分散させる場合、金属酸化物微粉末の分散液の濃度は、分散機の種類によっても異なるが、5～30重量%、さらには10～25重量%の範囲にあることが好ましい。分散液の濃度が5重量%未満の場合は、分散効率が悪くなり、場合によっては未分散の凝集物が残ることがある。一方、分散液の濃度が30重量%を超えると、分散した粒子が再凝集を起こすことがあり、高分散の金属酸化物ゾルが得られない場合がある。

10

さらに、得られた金属酸化物ゾルは、必要に応じて前記工程(d)と同様にして洗浄してもよい。

#### 【0026】

このようにして得られた金属酸化物ゾルの平均粒子径( $D_n$ )は5～150nm、さらには10～50nmの範囲にあることが好ましい。平均粒子径( $D_n$ )が5nm未満の場合は、金属酸化物の結晶化が不十分なためか目的とする機能が発現しない傾向にある。平均粒子径( $D_n$ )が150nmを超えるものは得られたとしても、金属酸化物ゾルが白濁したり透明性が低く、用途に制限がある。

なお、上記金属酸化物ゾルの平均粒子径( $D_n$ )は、数平均粒子径を意味しており、例えば動的光散乱法粒度測定装置(大塚電子(株)PAR-III)によって測定することができる。

20

#### 【0027】

金属酸化物ゾルの分散質である金属酸化物粒子の結晶子径( $D_x$ )は5～50nm、さらには10～30nmの範囲にあることが好ましい。結晶子径( $D_x$ )が5nm未満の場合は、結晶化、屈折率共に不十分であり、また、分散安定性も不十分となることがある。結晶子径( $D_x$ )が50nmを超えるものは、得られるゾルの透明性が低下し、用途に制限がある。

#### 【0028】

なお、結晶子径( $D_x$ )は、X線回折により、メインピークの半価幅( )より、Scherrerの式 $D = \lambda / (2 \cos \theta)$  ( $D$ :結晶子径( )、 $\lambda$  = X線波長( )、 $\theta$  = 30 反射角)より求めることができる。

各金属酸化物ゾルのメインピークのミラー指数( $h$ 、 $k$ 、 $l$ )は以下の通りである。

$CeO_2$ :ミラー指数( $h = 1$ 、 $k = 1$ 、 $l = 1$ )

$Bi_2O_3$ :ミラー指数( $h = 1$ 、 $k = 2$ 、 $l = 0$ )

$Fe_2O_3$ :ミラー指数( $h = 1$ 、 $k = 0$ 、 $l = 4$ )

$Y_2O_3$ :ミラー指数( $h = 2$ 、 $k = 2$ 、 $l = 2$ )

#### 【0029】

本発明で得られた上記水を分散媒とする金属酸化物ゾルは、必要に応じてアルコール、グリコール、エステル、エーテル、ケトン等の有機溶媒に置換して金属酸化物オルガノゾルとすることもできる。このような金属酸化物オルガノゾルは、例えば、樹脂基材あるいは光学材料としての樹脂レンズ基材等のハードコート膜の屈折率調整剤、反射防止膜等に好適に用いることができる。

40

本発明に係る金属酸化物ゾルの製造方法で得られた金属酸化物ゾルは、標準屈折率液法で測定した屈折率が1.7～2.2の範囲にある。

#### 【0030】

つぎに、本発明に係る金属酸化物ゾルは、平均粒子径( $D_n$ )が5～150nmの範囲にあり、結晶子径( $D_x$ )が5～50nmの範囲にある金属酸化物粒子が分散したものである。金属酸化物粒子の平均粒子径および結晶子径が前記範囲にあれば、金属酸化物粒子の粒子径分布が均一で、分散安定性に優れ、結晶性が高く高屈折率である。

平均粒子径のより好ましい範囲は10～50nmであり、結晶子径のより好ましい範囲

50

は10～30nmである。

また、前記平均粒子径( $D_n$ )と結晶子径( $D_x$ )との比( $D_n/D_x$ )が1～2、さらには1～1.6の範囲にあることが好ましい。該比( $D_n/D_x$ )が1未満となることはなく、比( $D_n/D_x$ )が2を超えると、粒子の凝集が進んでいることを示し、前記した目的とする性能を充分発揮できないことがある。

#### 【0031】

例えば、酸化セリウムゾルの場合は、光学用途において均一な被膜を得ることが困難となることがあり、研磨用途の場合、十分な研磨レートが得られない場合や傷が発生することがある。また、酸化ビスマスゾルの場合、液晶配向膜の保護層に内填した場合保護膜に凹凸が発生したり、配向膜を損傷する場合がある。さらに、酸化イットリウムゾルの場合、均一な被膜が得られないため光学用途、その他の用途に制限が生じることがある。酸化鉄ゾルの場合はヘーズが高くなったり、色調が劣る傾向にある。

10

このような金属酸化物ゾルは、前記した本発明に係る金属酸化物ゾルの製造方法により得られる。

#### 【実施例1】

#### 【0032】

#### 金属酸化物ゾル(1)の調製

純水1742gにリンゴ酸1.34g( $C_m=0.01$ )を溶解し、これに硝酸第二セリウムアンモン( $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ )57.3g( $M_m=0.1$ )を溶解させた。 $(C_m/M_m=0.1)$

20

ついで濃度10重量%のKOH水溶液365gを添加してセリウム水酸化物ヒドロゲル分散液( $CeO_2$ 濃度1重量%)を調製した。このときの分散液のpHは11.7、温度は28であった。

ついで、これを静置、沈降させ上澄み液を除き、純水にて1%濃度に調整した。

ついで、限外ろ過膜で電導度が280 $\mu S/cm$ になるまで洗浄した。

次に、このセリウム水酸化物ヒドロゲル分散液( $CeO_2$ 濃度1重量%)に陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK1-BH)95gを加え脱イオンした。

ついで陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株):SANUPC)50gを加え脱イオンした。このようにして洗浄したセリウム水酸化物ヒドロゲル分散液( $CeO_2$ 濃度1重量%)の電導度は1 $\mu S/cm$ 、pH=7であった。

30

ついでセリウム水酸化物ヒドロゲル分散液に濃度35重量%の過酸化水素水1.4gを加え80で30分間酸化処理を行った。

#### 【0033】

ついで純水1742gを加え、オートクレーブに充填し、200で2時間熟成した。このとき、電導度は22 $\mu S/cm$ 、pHは9であった。

ついで陽イオン交換樹脂(三菱化学(株):SK1-BH)95gを加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)50gを加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離した。このときの電導度は1 $\mu S/cm$ 、pHは8であった。

#### 【0034】

40

次に、上記熟成し洗浄した分散液に濃度2重量%のリンゴ酸67g( $C_m/M_m=0.1$ )を加え、超音波を1時間照射して分散処理をした後、オートクレーブに充填し、200で2時間水熱処理をした。この時の電導度は360 $\mu S/cm$ 、pHは2.9であった。

水熱処理した分散液に陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)95gを加え脱イオンを行い、陰イオン交換樹脂を分離した後、純水3750gを供給しながら限外濾過膜法で洗浄し、濃縮して濃度15重量%の金属酸化物ゾル(1)を調製した。

金属酸化物ゾル(1)の電導度は35 $\mu S/cm$ 、pHは3.8であり、微粒子の平均粒子径は22nm、結晶子径は18.5nm、 $D_n/D_x$ は1.2であった。

また、以下のようにして屈折率を測定し、金属酸化物ゾル(1)の調製条件と測定結果を

50

表 1 ~ 3 に示した。

【 0 0 3 5 】

屈折率の測定

- ( 1 ) 金属酸化物ゾル ( 1 ) をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させる。  
 ( 2 ) 1 2 0 で乾燥し、粉末とする。  
 ( 3 ) 屈折率が既知の標準屈折率液を 2 , 3 滴ガラス基板状に滴下し、これに金属酸化物粉末を混合する。  
 ( 4 ) 上記 ( 3 ) の操作を種々の標準屈折率液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折率液の屈折率を金属酸化物粒子の屈折率とする。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 6 】

金属酸化物ゾル ( 2 ) の調製

実施例 1 と同様にして水熱処理し、洗浄した分散液を 1 0 0 で 1 5 時間乾燥した後、8 0 0 で 2 時間焼成して酸化セリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水 2 6 6 g に酒石酸 4 . 1 g を溶解し、酸化セリウム結晶粉末 4 6 . 9 g を添加し、これに濃度 4 8 重量 % の NaOH 水溶液 4 . 5 g を添加した分散液をサンドミルに充填し、ジルコニアビーズ 1 7 1 3 g を加えて 6 0 分間粉砕を行った。

ついでジルコニアビーズを分離し酸化セリウムの分散液を得た。このとき、濃度は 1 5 重量 % 、電導度は 9 . 5 m S / c m 、 pH は 1 0 . 6 であった。

ついで、酸化セリウムの分散液に陽イオン交換樹脂 ( 三菱化学 ( 株 ) : S K 1 - B H ) 9 5 g を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂 ( 三菱化学 ( 株 ) 製 : S A N U P C ) 5 0 g を加え脱イオンした。さらに、上記陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン工程を繰り返し行い、濃度 1 5 重量 % の金属酸化物ゾル ( 2 ) を調製した。金属酸化物ゾル ( 2 ) の電導度は 2 0 0  $\mu$  S / c m 、 pH は 6 であり、平均粒子径は 5 0 n m 、結晶子径は 3 3 n m 、  $D_n / D_x$  は 1 . 5 であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表 3 に示した。

【 比較例 1 】

【 0 0 3 7 】

( 特徴 : 実施例 1 で水熱処理なし )

金属酸化物ゾル ( R1 ) の調製

実施例 1 と同様にして熟成し、イオン交換樹脂で洗浄した後、水熱処理を行わずに限外濾過膜で濃縮して濃度 1 5 重量 % の金属酸化物ゾル ( R1 ) を調製した。

金属酸化物ゾル ( R1 ) の電導度は 1  $\mu$  S / c m 、 pH は 8 であり、平均粒子径は 1 6 n m 、結晶子径は 7 n m 、  $D_n / D_x$  は 2 . 3 であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表 3 に示した。

【 比較例 2 】

【 0 0 3 8 】

( 特徴 : 実施例 2 で水熱処理なし )

金属酸化物ゾル ( R2 ) の調製

実施例 1 と同様にして熟成、洗浄した分散液 ( 水熱処理を行わなかった。 ) を 1 0 0 で 1 5 時間乾燥した後、8 0 0 で 2 時間焼成して酸化セリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水 2 6 6 g に酒石酸 4 . 1 g を溶解し、酸化セリウム結晶粉末 4 6 . 9 g を添加し、これに濃度 4 8 重量 % の NaOH 水溶液 4 . 5 g を添加した分散液をサンドミルに充填し、ジルコニアビーズ 1 7 1 3 g を加えて 6 0 分間粉砕を行った。

ついでジルコニアビーズを分離し酸化セリウムの分散液を得た。このとき、濃度は 1 5 重量 % 、電導度は 7 m S / c m 、 pH は 9 . 5 であった。

ついで、酸化セリウムの分散液に陽イオン交換樹脂 ( 三菱化学 ( 株 ) : S K 1 - B H ) 9 5 g を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂 ( 三菱化学 ( 株 ) 製 : S A N U P C ) 5 0 g を加え脱イオンした。さらに、上記陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン工程を繰り返し行い、濃度 1 5 重量 % の金属酸化物

10

20

30

40

50

ゾル(R2)を調製した。金属酸化物ゾル(R2)の電導度は $150\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは6.5であり、平均粒子径は $58\ \text{nm}$ 、結晶子径は $29\ \text{nm}$ 、 $D_n/D_x$ は2.0であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表3に示した。

【比較例3】

【0039】

(特徴：実施例2で熟成、水熱処理なし)

金属酸化物ゾル(R3)の調製

実施例1と同様にして調合、洗浄したヒドロゲル分散液を $100^\circ\text{C}$ で15時間乾燥した後、 $800^\circ\text{C}$ で2時間焼成して酸化セリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水 $266\ \text{g}$ に酒石酸 $4.1\ \text{g}$ を溶解し、酸化セリウム結晶粉末 $46.9\ \text{g}$ を添加し、これに濃度48重量%の $\text{NaOH}$ 水溶液 $4.5\ \text{g}$ を添加した分散液をサンドミルに充填し、ジルコニアビーズ $1713\ \text{g}$ を加えて60分間粉碎を行った。

ついでジルコニアビーズを分離し酸化セリウムの分散液を得た。このとき、濃度は15重量%、電導度は $6\ \text{mS}/\text{cm}$ 、pHは8.9であった。

ついで、酸化セリウムの分散液に陽イオン交換樹脂(三菱化学(株):SK1-BH)  $95\ \text{g}$ を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)  $50\ \text{g}$ を加え脱イオンした。さらに、上記陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン工程を繰り返し行い、濃度15重量%の金属酸化物ゾル(R3)を調製した。金属酸化物ゾル(R3)の電導度は $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは6.6であり、平均粒子径は $78\ \text{nm}$ 、結晶子径は $28\ \text{nm}$ 、 $D_n/D_x$ は2.8であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表3に示した。

【実施例3】

【0040】

金属酸化物ゾル(3)の調製

純水 $4493\ \text{g}$ に酒石酸 $3.2\ \text{g}$ ( $C_m = 0.021$ )を溶解し、これに硝酸ビスマス5水和物( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  $104.15\ \text{g}$ ( $M_m = 0.107$ )を添加した。 $(C_m/M_m = 0.2)$

ついで濃度61重量%の硝酸 $400\ \text{g}$ を添加して硝酸ビスマスを溶解させた後、濃度10重量%の $\text{KOH}$ 水溶液 $2636\ \text{g}$ を添加してビスマス水酸化物ヒドロゲル分散液( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 濃度1重量%)を調製した。このときの分散液のpHは12.3、温度は $30^\circ\text{C}$ であった。ついで、これを静置、沈降させ上澄み液を除き、純水にて濃度を1重量%に調整し、限外ろ過膜で電導度が $280\ \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄した。

次に、ビスマス水酸化物ヒドロゲル分散液( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 濃度1重量%)に陽イオン交換樹脂(三菱化学(株):SK1-BH)  $150\ \text{g}$ を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)  $100\ \text{g}$ を加え脱イオンし、ついで陰イオン交換樹脂を分離した後、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株):SK1-BH)  $95\ \text{g}$ を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した。

このようにして得られた洗浄ビスマス水酸化物ヒドロゲル分散液( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 濃度1重量%)の電導度は $15\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pH=9.3であった。

【0041】

ついでオートクレーブに充填し、 $150^\circ\text{C}$ で2時間熟成した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)  $100\ \text{g}$ を加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離後、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK1-BH)  $80\ \text{g}$ を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した。このときの電導度は $2.3\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは9であった。

次に、上記熟成し洗浄した分散液に濃度2重量%の酒石酸 $80\ \text{g}$ ( $C_m/M_m = 0.1$ )を加え、超音波を1時間照射して分散処理をした後、オートクレーブに充填し、 $150^\circ\text{C}$ で2時間水熱処理をした。この時の電導度は $500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは2.6であった。

水熱処理した分散液に陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)  $95\ \text{g}$ を加え脱イオンを行い、陰イオン交換樹脂を分離後、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製

10

20

30

40

50

: S K 1 - B H ) 8 0 g を加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離した。このときの電導度は  $50 \mu S / cm$ 、pH は 8 であった。

ついで純水 4500 g を供給しながら限外濾過膜法で洗浄し、その後濃縮し、濃度 15 重量%の金属酸化物ゾル(3)を調製した。

金属酸化物ゾル(3)の電導度は  $35 \mu S / cm$ 、pH は 7.7 であり、平均粒子径は 22 nm、結晶子径は 12 nm、 $D_n / D_x$  は 1.8 であった。

【実施例 4】

【0042】

#### 金属酸化物ゾル(4)の調製

実施例 3 と同様にして水熱処理し、洗浄した分散液を 100 で 15 時間乾燥した後、600 で 2 時間焼成して酸化ビスマスの結晶粉末を得た。この酸化ビスマス結晶粉末 12 g をエタノール 216 g に添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ 628 g を加えて 210 分間粉砕を行った。

ついでガラスビーズを分離し、ロータリーエバポレーターにて 15 重量%まで濃縮して金属酸化物ゾル(4)を調製した。金属酸化物ゾル(4)中の微粒子の平均粒子径は 56 nm、結晶子径は 28 nm、 $D_n / D_x$  は 2.0 であった。

【比較例 4】

【0043】

(特徴: 実施例 3 で水熱処理なし)

#### 金属酸化物ゾル(R4)の調製

実施例 3 と同様にして熟成、洗浄した分散液を限外濾過膜法で濃縮し濃度 15 重量%の金属酸化物ゾル(R4)を調製した。

金属酸化物ゾル(R4)の電導度は  $30 \mu S / cm$ 、pH は 8.6 であり、平均粒子径は 36 nm、結晶子径は 15 nm、 $D_n / D_x$  は 2.4 であった。

【比較例 5】

【0044】

(特徴: 実施例 4 で水熱処理なし)

#### 金属酸化物ゾル(R5)の調製

実施例 3 と同様にして熟成し、洗浄した分散液を 100 で 15 時間乾燥した後、600 で 2 時間焼成して酸化ビスマスの結晶粉末を得た。

次に、エタノール 216 g に濃度 1 重量%のアンチモン酸 12 g を添加し、これに酸化ビスマス結晶粉末 12 g を添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ 628 g を加えて 210 分間粉砕を行った。

ついでガラスビーズを分離し、ロータリーエバポレーターにて 15 重量%まで濃縮して金属酸化物ゾル(R5)を調製した。金属酸化物ゾル(R5)の平均粒子径は 42 nm、結晶子径は 19 nm、 $D_n / D_x$  は 2.2 であった。

【比較例 6】

【0045】

(特徴: 実施例 4 で熟成、水熱処理なし)

#### 金属酸化物ゾル(R6)の調製

実施例 4 と同様にして調合、洗浄したヒドロゲル分散液を 100 で 15 時間乾燥した後、600 で 2 時間焼成して酸化ビスマスの結晶粉末を得た。

次に、エタノール 216 g に濃度 1 重量%のアンチモン酸 12 g を添加し、これに酸化ビスマス結晶粉末 12 g を添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ 628 g を加えて 210 分間粉砕を行った。

ついでガラスビーズを分離し、ロータリーエバポレーターにて 15 重量%まで濃縮して金属酸化物ゾル(R6)を調製した。金属酸化物ゾル(R6)の平均粒子径は 45 nm、結晶子径は 16 nm、 $D_n / D_x$  は 2.8 であった。

【実施例 5】

【0046】

10

20

30

40

50

金属酸化物ゾル(5)の調製

純水 2843 g にクエン酸一水和物 5.48 g ( $C_m = 0.026$ ) を溶解し、これに硝酸イットリウム 6 水和物 ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 100 g ( $M_m = 0.26$ ) を溶解させた ( $C_m / M_m = 0.1$ )。

ついで濃度 10 重量% の KOH 水溶液 465 g を添加してイットリウム水酸化物ヒドロゲル分散液 ( $Y_2O_3$  濃度 2 重量%) を調製した。このときの分散液の pH は 12.0、温度は 20 であった。

ついで、これを静置、沈降させ上澄み液を除き、純水にて 2% 濃度に調整した。

次に、このイットリウム水酸化物ヒドロゲル分散液 ( $Y_2O_3$  濃度 2 重量%) に陽イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製: SK1-BH) 95 g を加え脱イオンした。

ついで陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂 (三菱化学 (株): SANUPC) 50 g を加え脱イオンした。このようにして洗浄したイットリウム水酸化物ヒドロゲル分散液 ( $Y_2O_3$  濃度 2 重量%) の電導度は  $7.5 \mu S / cm$ 、 $pH = 10$  であった。

【0047】

ついでオートクレーブに充填し、200 で 2 時間熟成した。このとき、電導度は  $47.5 \mu S / cm$ 、 $pH$  は 7.5 であった。

ついで陰イオン交換樹脂 (三菱化学 (株): SANUPC) 50 g を加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離した。

このときの電導度は  $7.6 \mu S / cm$ 、 $pH$  は 9 であった。

次に、上記熟成し洗浄した分散液に濃度 2 重量% のクエン酸 274 g ( $C_m / M_m = 0.1$ ) を加え、超音波を 1 時間照射して分散処理をした後、オートクレーブに充填し、200 で 2 時間水熱処理をした。この時の電導度は  $500 \mu S / cm$ 、 $pH$  は 2.6 であった。水熱処理した分散液に陰イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製: SANUPC) 95 g を加え脱イオンを行い、陰イオン交換樹脂を分離した後、陽イオン交換樹脂 (三菱化学 (株): SK1-BH) 50 g を加え脱イオンし、限外濾過膜法で濃縮して濃度 10 重量% の金属酸化物ゾル(5)を調製した。金属酸化物ゾル(5)の電導度は  $45 \mu S / cm$ 、 $pH$  は 8 であり、平均粒子径は 18 nm、結晶子径は 12 nm、 $D_n / D_x$  は 1.5 であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表 3 に示した。

【実施例 6】

【0048】

金属酸化物ゾル(6)の調製

実施例 5 と同様にして水熱処理し、洗浄した分散液を 100 で 15 時間乾燥した後、700 で 2 時間焼成して酸化イットリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水 409 g にクエン酸 4.2 g を溶解し、酸化イットリウム結晶粉末 23 g を添加し、これに濃度 28.8 重量% のアンモニア 18 g を添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ 999 g を加えて 180 分間粉碎を行った。

ついでガラスビーズを分離し酸化イットリウムの分散液を得た。このとき、濃度は 5 重量%、電導度は  $0.95 mS / cm$ 、 $pH$  は 11.5 であった。

ついで濃度 28.8 重量% のアンモニア水にて  $pH$  を 10 に調整した水 3600 g を供給しながら限外濾過膜法で洗浄し、その後濃縮し濃度 10 重量% の金属酸化物ゾル(6)を調整した。金属酸化物ゾル(6)の電導度は  $0.5 mS / cm$ 、 $pH$  は 10 であり、平均粒子径は 22 nm、結晶子径は 18 nm、 $D_n / D_x$  は 1.2 であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表 3 に示した。

【比較例 7】

【0049】

(特徴: 実施例 5 で水熱処理なし)

金属酸化物ゾル(R7)の調製

実施例 5 と同様にして熟成、洗浄し、限外濾過膜法で濃縮して濃度 10 重量% の金属酸化物ゾル(R7)を調製した。金属酸化物ゾル(R7)の電導度は  $30 \mu S / cm$ 、 $pH$  は 9、であり、平均粒子径は 17 nm、結晶子径は 7 nm、 $D_n / D_x$  は 2.4 であった。また、屈折

10

20

30

40

50

率を測定し、測定結果を表3に示した。

【比較例8】

【0050】

(特徴:実施例6で水熱処理なし)

金属酸化物ゾル(R8)の調製

実施例6と同様にして熟成、洗浄した分散液を100で15時間乾燥した後、700で2時間焼成して酸化イットリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水409gにクエン酸4.2gを溶解し、酸化イットリウム結晶粉末23gを添加し、これに濃度28.8重量%のアンモニア18gを添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ999gを加えて180分間粉碎を行った。

ついでガラスビーズを分離し酸化イットリウムの分散液を得た。このときの濃度は5重量%、電導度は0.63mS/cm、pHは11であった。

ついで濃度28.8重量%のアンモニアにてpHを10に調整した純水3600gを供給しながら限外濾過膜法で洗浄し、その後濃縮して濃度10重量%の金属酸化物ゾル(R8)を調製した。金属酸化物ゾル(R8)の電導度は0.4mS/cm、pHは10であり、平均粒子径は42nm、結晶子径は19nm、 $D_n/D_x$ は2.2であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表3に示した。

【比較例9】

【0051】

(特徴:実施例6で熟成、水熱処理なし)

金属酸化物ゾル(R9)の調製

実施例6と同様にして調合、洗浄したヒドロゲル分散液を100で15時間乾燥した後、700で2時間焼成して酸化イットリウムの結晶粉末を得た。

次に、純水409gにクエン酸4.2gを溶解し、酸化イットリウム結晶粉末23gを添加し、これに濃度28.8重量%のアンモニア18gを添加した分散液をサンドミルに充填し、ガラスビーズ999gを加えて180分間粉碎を行った。

ついでガラスビーズを分離し酸化イットリウムの分散液を得た。このときの濃度は5重量%、電導度は0.5mS/cm、pHは10.5であった。

ついで濃度28.8重量%のアンモニアにてpHを10に調整した純水3600gを供給しながら限外濾過膜法で洗浄し、その後濃縮し濃度10重量%の金属酸化物ゾル(R9)を調製した。金属酸化物ゾル(R9)の電導度は0.42mS/cm、pHは10であり、平均粒子径は40nm、結晶子径は15nm、 $D_n/D_x$ は2.7であった。また、屈折率を測定し、測定結果を表3に示した。

【実施例7】

【0052】

金属酸化物ゾル(7)の調製

純水2458gにクエン酸一水和物4.97g( $C_m = 0.024$ )を溶解し、これに塩化第二鉄6水和物( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )64g( $M_m = 0.24$ )を溶解させた。(  $C_m/M_m = 0.1$  )

ついで濃度10重量%のKOH水溶液434gを添加して鉄水酸化物ヒドロゲル分散液( $Fe_2O_3$ 濃度1.5重量%)を調製した。このときの分散液のpHは10.6、温度は28であった。

ついで、これを静置、沈降させ上澄み液を除き、純水にて1.5%濃度に調整した。

ついで、限外ろ過膜で電導度が280 $\mu$ S/cmになるまで洗浄した。

次に、この鉄水酸化物ヒドロゲル分散液( $Fe_2O_3$ 濃度1.5重量%)に陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK1-BH)150gを加え脱イオンした。ついで陽イオン交換樹脂を分離した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株):SANUPC)100gを加え脱イオンした。このようにして洗浄した鉄水酸化物ヒドロゲル分散液( $Fe_2O_3$ 濃度1.5重量%)の電導度は1.1 $\mu$ S/cm、pH=8であった。

【0053】

10

20

30

40

50

ついでオートクレーブに充填し、200 で2時間熟成した。このとき、電導度は90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは4.1であった。

ついで陰イオン交換樹脂(三菱化学(株):SANUPC)95gを加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離した後、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK1-BH)50gを加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離した。このときの電導度は2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは6であった。

【0054】

次に、上記熟成し洗浄した分散液に濃度2重量%のクエン酸249g( $C_m/M_m = 0.1$ )を加え、超音波を1時間照射して分散処理をした後、オートクレーブに充填し、200 で2時間水熱処理をした。この時の電導度は480  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは2.4であった。 10

水熱処理した分散液に陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SANUPC)95gを加え脱イオンし、陰イオン交換樹脂を分離した後、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製:SK1-BH)50gを加え脱イオンし、陽イオン交換樹脂を分離し、限外濾過膜法で濃縮し濃度10重量%の金属酸化物ゾル(7)を調製した。金属酸化物ゾル(7)の電導度は25  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは7であり、平均粒子径は77nm、結晶子径は39nm、 $D_n/D_x$ は2.0であった。

【比較例10】

【0055】

(特徴:実施例7で水熱処理なし) 20

金属酸化物ゾル(R10)の調製

実施例7と同様にして熟成、洗浄し、ついで限外濾過膜法で濃縮し濃度10重量%の金属酸化物ゾル(R10)を調製した。金属酸化物ゾル(R10)の電導度は13  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHは7であり、平均粒子径は63nm、結晶子径は25nm、 $D_n/D_x$ は2.5であった。

【0056】

【表 1】

		金属酸化物ゾルの調製												
		工程(a)						工程(b)			工程(c)		工程(d)	
		原料化合物		粒子成長調整剤		モル比	濃度	中和	洗浄スラリー		濃度	温度	洗浄スラリー	
		種類	モル数 (Mm)	種類	モル数 (Om)	Cm/Mm	酸化物重量 (%)	pH	pH	電導度 ( $\mu\text{s/cm}$ )	酸化物重量 (%)	( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	電導度 ( $\mu\text{s/cm}$ )
CeO <sub>2</sub>	実施例-1	硝酸第二セリウムアンモン	0.1	リンゴ酸	0.01	0.1	1	11.7	7	1	1	200	8	1
	実施例-2	硝酸第二セリウムアンモン	0.1	リンゴ酸	0.01	0.1	1	11.7	7	1	1	200	8	1
	比較例-1	硝酸第二セリウムアンモン	0.1	リンゴ酸	0.01	0.1	1	11.7	7	1	1	200	8	1
	比較例-2	硝酸第二セリウムアンモン	0.1	リンゴ酸	0.01	0.1	1	11.7	7	1	1	200	8	1
	比較例-3	硝酸第二セリウムアンモン	0.1	リンゴ酸	0.01	0.1	1	11.7	7	1	—	—	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-3	硝酸ビスマス5水和物	0.1	酒石酸	0.02	0.2	1	12.3	9.3	15	1	150	9	2.3
	実施例-4	硝酸ビスマス5水和物	0.1	酒石酸	0.02	0.2	1	12.3	9.3	15	1	150	9	2.3
	比較例-4	硝酸ビスマス5水和物	0.1	酒石酸	0.02	0.2	1	12.3	9.3	15	1	150	9	2.3
	比較例-5	硝酸ビスマス5水和物	0.1	酒石酸	0.02	0.2	1	12.3	9.3	15	1	150	9	2.3
	比較例-6	硝酸ビスマス5水和物	0.1	酒石酸	0.02	0.2	1	12.3	9.3	15	—	—	—	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-5	硝酸イットリウム6水和物	0.26	クエン酸	0.026	0.1	2	12	10	7.5	2	200	9	7.6
	実施例-6	硝酸イットリウム6水和物	0.26	クエン酸	0.026	0.1	2	12	10	7.5	2	200	9	7.6
	比較例-7	硝酸イットリウム6水和物	0.26	クエン酸	0.026	0.1	2	12	10	7.5	2	200	9	7.6
	比較例-8	硝酸イットリウム6水和物	0.26	クエン酸	0.026	0.1	2	12	10	7.5	2	200	9	7.6
	比較例-9	硝酸イットリウム6水和物	0.26	クエン酸	0.026	0.1	2	12	10	7.5	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-7	塩化第二鉄6水和物	0.24	クエン酸	0.024	0.1	1.5	10.6	8.0	1.1	1.5	200	6	2
	比較例-10	塩化第二鉄6水和物	0.24	クエン酸	0.024	0.1	1.5	10.6	8.0	1.1	1.5	200	6	2

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【表 2】

		金属酸化物ゾルの調製												
		工程(e)					工程(d)2回目		工程(e)2回目				焼成工程	
		酸化物重量 (%)	酸化物 (Mmc)	粒子成長調整剤		温度 (°C)	洗浄スラリー		酸化物重量 (%)	酸化物 (Mmc)	粒子成長調整剤		温度 (°C)	焼成温度 (°C)
				種類	モル数 (Cm)		pH	電導度 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )			種類	モル数 (Cm)		
CeO <sub>2</sub>	実施例-1	1	0.1	リンゴ酸	0.01	200	3.8	35	—	—	—	—	—	—
	実施例-2	1	0.1	リンゴ酸	0.01	200	3.8	35	—	—	—	—	—	800
	比較例-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	800
	比較例-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	800
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-3	1	0.1	酒石酸	0.01	150	7.7	35	—	—	—	—	—	—
	実施例-4	1	0.1	酒石酸	0.01	150	7.7	35	—	—	—	—	—	600
	比較例-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600
	比較例-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-5	2	0.26	クエン酸	0.026	200	8	45	—	—	—	—	—	—
	実施例-6	2	0.26	クエン酸	0.026	200	8	45	—	—	—	—	—	700
	比較例-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	700
	比較例-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	700
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-7	1.5	0.24	クエン酸	0.024	200	6	25	—	—	—	—	—	—
	比較例-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

【 0 0 5 8 】

【表 3】

		金属酸化物ゾル						
		濃度 酸化物 重量 (%)	pH	電導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	平均 粒子径 (nm) ( $D_n$ )	結晶子径 (nm) ( $D_x$ )	( $D_n$ )/( $D_x$ )	屈折率
CeO <sub>2</sub>	実施例-1	15	3.8	35	22	18.5	1.2	1.90
	実施例-2	15	6	200	50	33	1.5	2.00
	比較例-1	15	8	1	16	7	2.3	1.85
	比較例-2	15	6.5	150	58	29	2.0	1.95
	比較例-3	15	6.6	100	78	28	2.8	1.90
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-3	15	7.7	35	22	12	1.8	—
	実施例-4	15	—	—	56	28	2.0	—
	比較例-4	15	8.6	30	36	15	2.4	—
	比較例-5	15	—	—	42	19	2.2	—
	比較例-6	15	—	—	45	16	2.8	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-5	10	8	45	18	12	1.5	1.70
	実施例-6	10	10	500	22	18	1.2	1.80
	比較例-7	10	9	30	17	7	2.4	1.60
	比較例-8	10	10	400	42	19	2.2	1.75
	比較例-9	10	10	420	40	15	2.7	1.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実施例-7	10	7	25	77	39	2.0	—
	比較例-10	10	7	13	63	25	2.5	—

10

20

30

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AB05 AC08 AD10 AE07  
4G076 AA02 AB07 BA14 BB08 BC02 BC08 BD01 BD02 CA18 DA03  
DA30