



オキシ塩化リンの加水分解による 希土類リン酸塩の合成

Synthesis of Lanthanide Phosphates
by the Hydrolysis of Phosphorus Oxychloride

鳥居 一義
Kazuyoshi TORII

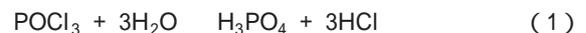
リン酸源としてオキシ塩化リンの加水分解を利用する希土類リン酸塩の均一沈殿法を提案した。Laを希土類の例として、そのリン酸塩の合成条件と生成物の形態について検討した。特に合成条件を制御しない場合、軽中希土(La - Tb)からは針状ないし繊維状の含水結晶(六方晶, ラブドフェン型)が得られ、中重希土(Dy - Lu, Y)からは球状単分散の凝集沈殿が得られた。この凝集沈殿の結晶相についてはJCPDSカードや文献等に記載が無く未知結晶を含むものと思われる。

1 緒 言

尿素を溶解した水溶液を加熱, 加水分解することにより均一に系全体のpHを上昇させて, 沈殿物を得る均一沈殿法¹⁾は応用範囲が広く, 取り扱いの容易な形態や粒径の制御された沈殿が得られるので分析化学などで利用されている。また, pHを変化させる代わりに沈殿剤である硫酸イオンやリン酸イオンそのものを生じさせる均一沈殿法も考えられる。前報²⁾ではリン酸トリメチルを加圧下で加熱することにより加水分解させ, この結果生じたリン酸を用いてリン酸ランタンを合成し, 様々な形状の結晶が得られることを示した。これらの手法は制御性が高く研究開発や分析化学の分野で有用ではあるが, 原料費と反応のエネルギーコストの問題があり, 工業的に使われることは少ない。これからのプロセス開発においては環境への負荷の小さいソフト溶液プロセス³⁾が重要であり, 反応に多くのエネルギーを消費しないということは大切な要件である。今回はこの点を考慮し, 水と混合するだけで容易に加水分解してリン酸イオンを生じるオキシ塩化リン(塩化ホスホリル, POCl_3)をリン酸源とする均一沈殿法を用いた希土類リン酸塩の合成法を検討した。

オキシ塩化リンは密度 1.645, 沸点 105.1 の液体⁴⁾で, 水に溶解し, 室温で容易に加水分解する。式(1)に示すように1モルのオキシ塩化リンは3段階の加水分解の結

果, 最終的に1モルのリン酸と3モルの塩酸を生じる。



このとき, 液中に希土類イオンなどそのリン酸塩が難溶性である金属イオンが存在すると沈殿が生成する。



(Ln: 希土類金属)

以上より, 希土類塩化物とオキシ塩化リンから希土類リン酸塩の沈殿を生じる総括反応は(3)式となる。



尿素分解法に代表される通常の均一沈殿法では, その加熱による遅い加水分解で徐々に沈殿を生じる。これに対し, オキシ塩化リンは常温で加水分解し, 比較的速やかにリン酸イオンを生成するので, オキシ塩化リンの加水分解を用いる均一沈殿法(以下本報中ではオキシ塩化リン法あるいは単に本法という)では加熱処理などせず, 放置するだけで比較的短時間で均一沈殿を実現できる点が大きな特徴である。

オキシ塩化リン法を用い希土類リン酸塩を合成し, その反応条件と生成物の形態との関係について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試薬

希土類金属の溶液としてはその塩化物(高純度試薬)を水に溶解して0.1 Mとしたもの、あるいは酸化物(高純度試薬)を塩酸で溶かし、過剰な塩酸を加熱により除いた後0.1 Mに希釈したものをを用いた。オキシ塩化リンなど希土類金属源以外の試薬はすべて特級試薬を用いた。

2.2 実験操作

硬質ガラス製共栓付試験管(比色管, 内径 22 mm, 有効長 132 mm)に 10 mM となるように希土類塩化物の 0.1 M 水溶液と水とを入れて 50 mL とし, 恒温水槽中に 30 分以上置き所定温度とした。これに容量可変のマイクロピペット(Eppendorf)で所定量のオキシ塩化リンを添加, 直ちに数回激しく振盪した。オキシ塩化リンが水に溶解後, 恒温水槽中に所定時間静置した。

所定の反応時間後に, 溶液の pH を測定し, 生成物を孔径 0.2 μm のメンブランフィルター(硝酸セルロース)で捕集し, 純水で 3 回洗浄した。

沈殿の一部を再度水に分散後, 走査型電子顕微鏡(以下 SEM)試料台に張り付けた石英板(8 mm \times 8 mm)上で乾燥し, SEM 観察用試料とした。また, 残りの沈殿物は乾燥後, 粉末法 X 線回折用試料とした。なお, 沈殿物がわずかであったとき, あるいはコロイド状で濾別が困難であったときは, 遠心分離器(国産遠心器, H-11n, 4000 rpm)を用いて沈殿物を捕集した。濾液から一定量をメスフラスコにとり, 最終的に約 0.5 M になるように 6 M 塩酸を加え, 水で定容とし, ICP 発光分析により得られた金属イオン濃度から(4)式により沈殿率を求めた。

$$\text{沈殿率}(\%) = ([\text{Ln}^{3+}]_0 - [\text{Ln}^{3+}]) / [\text{Ln}^{3+}]_0 \times 100 \quad (4)$$

ここで, $[\text{Ln}^{3+}]_0$: 金属イオン初濃度, $[\text{Ln}^{3+}]$: ICP 発光分析により得られた金属イオン濃度である。

結晶水量は沈殿分離後, 純水で 3 回洗浄した試料をさらにエタノールで 2 回洗浄し風乾したものを, 800 $^\circ\text{C}$ で 6 時間加熱した時の重量減少から求めた。

2.3 機器分析

粉末 X 線回折法(以下 XRD)には RINT-2400(理学電気, CuK α , 回転対陰極型, 黒鉛湾曲モノクロメータ)を用いた。測定条件は特に示さない限り発散スリット: 1 deg, 散乱スリット: 1 deg, 受光スリット: 0.3 mm, 2 θ 走査角度: 5 - 70 deg, 走査速度: 2.5 deg/min, 加速電

圧: 40 kV, 電流: 200 mA とした。

形態観察には走査型電子顕微鏡 S-4500(日立製作所, FE 電子銃搭載)を用いた。観察条件は特に示さない限り, 加速電圧: 10 kV, ワーキングディスタンス: 15 mm, 蒸着: 白金 10 nm とした。

粒度測定にはマイクロトラック X100(Leeds & Northrup, レーザー式)を用いた。また, 定量分析には ICP 発光分析装置 JY 170C(JOBIN YVON)を用いた。

3 結果と考察

3.1 リン酸ランタンの沈殿挙動

3.1.1 沈殿率と pH 変化

10 mM 塩化ランタン水溶液に当量のオキシ塩化リンを加え, 溶解後 40 $^\circ\text{C}$ で静置したときの, La^{3+} の沈殿率と pH の経時変化を Fig. 1 に示す。

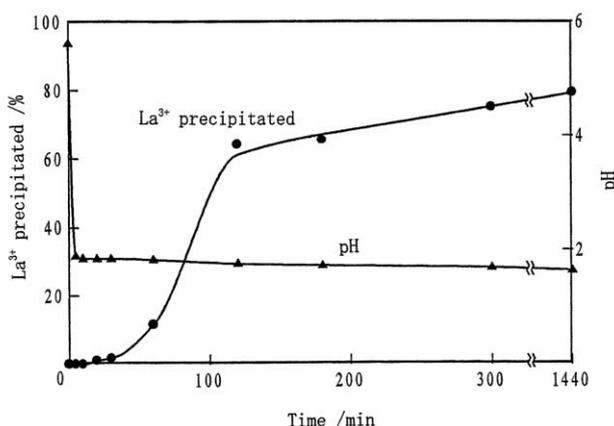


Fig. 1 Precipitation curve and pH change of reaction. $[\text{LaCl}_3][\text{POCl}_3]: 10\text{mM}, 40^\circ\text{C}$, La^{3+} precipitated, pH.

反応開始後約 5 分で pH は 2 以下に低下した。この急激な pH の低下からオキシ塩化リンの加水分解は速やかに進行しているものと考えられる。以後, pH は穏やかに低下を続け, 5 時間で 1.7 となった。沈殿生成は約 30 分で始まり, 120 分まで沈殿率は増加するが, 120 分以後の変化は沈殿率, pH ともわずかであった。

沈殿が生成する 30 分までの誘導期間に, オキシ塩化リンの 3 段階の加水分解を経て, 核が生成するものと考えられる。

オキシ塩化リンの加水分解挙動を調べる目的で, 塩化ランタンの代わりにリン酸塩の沈殿が生じない塩化ナトリウムをオキシ塩化リンに対し 3 倍当量用いて pH の変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。30 分までは塩化ランタンと同様に pH は低下したが, 60 分以後は低下しなかった。このことから, Fig. 1 の 30 分以後の穏やかな pH

低下はオキシ塩化リンの加水分解によるものではなく、リン酸ランタンの沈殿に伴い生成する塩酸によるものと考えられる。

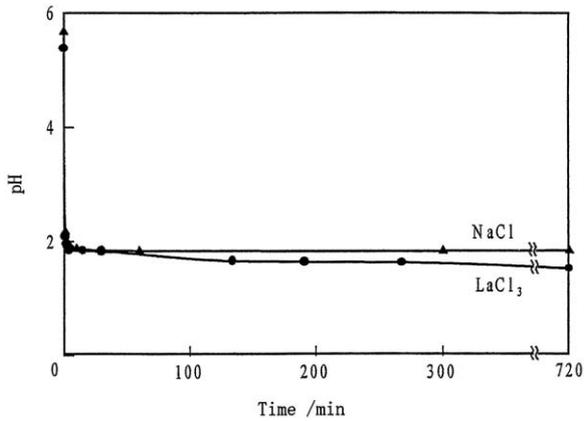


Fig. 2 Effect of precipitation of LaPO₄ on pH change. [POCl₃]: 10mM, [LaCl₃]: 10mM, [NaCl]: 30mM.

3.1.2 温度の影響

沈殿生成におよぼす温度の影響を調べた。Table 1 に沈殿生成が開始した時間を示す。

Table 1 The relationship between temperature and the induction period.

temp. /°C	induction period
10	not precipitated for 72h
20	not precipitated for 72h
30	24h
40	30min
50	1min
60-90	immediately

[LaCl₃], [POCl₃]: 10mM

10 および 20 では 72 時間後でも沈殿は生成せず、さらに低温で安定な含水結晶である六方晶のラドフェン型リン酸ランタン(以下ラドフェン型を R で示し、LaPO₄-(R) などと表示する)を種結晶として微量添加しても沈殿は生成しなかった。しかしながら、pH はオキシ塩化リンの添加と同時に低下し、10 では、1 分で pH 2.15 に、72 時間後で pH 1.95 まで低下したことから、低温でもオキシ塩化リンの加水分解は進行しているものと考えられる。一方、比較のため 10 mM 塩化ランタン水溶液 100 mL をガラス製ビーカーに入れ、10 でマグネチックスターラーで攪拌しながら 0.5 M リン酸を 2 mL 添加すると、直ちに沈殿が始まり、数分で完結した。すなわちリン酸イオンと希土類金属イオンから希土類リン酸塩の沈殿が生じる反応は 10 でも速やかであることが分かった。このことから 3 段階のオキシ塩化リンの加水分解反応は 10 ではリン酸イオンの生じる 3 段階目までは十分に進行しないものと推察される。

沈殿の XRD による結晶型および SEM 観察による形態に対しては明瞭な温度の影響はなかった。

3.1.3 沈殿の成長過程

反応開始後 30 分 - 24 時間、40 における沈殿の成長過程を観察した。SEM 写真を Fig. 3 に、XRD 図形を Fig. 4 に示す。30 分における生成初期の沈殿形態は、初期核から様々な方向に放射状の突起を持つ結晶が成長し、その後、放射状に結晶が成長する過程を示唆している。2 時間以後、形態はほとんど変化しなかった。XRD 図形では、結晶はすべて LaPO₄-(R) と同定された。2 時間まで結晶性は高くなったが、それ以後ほとんど変化しなかった。また、24 時間後の沈殿の分析値は、LaPO₄・0.93 H₂O であった。

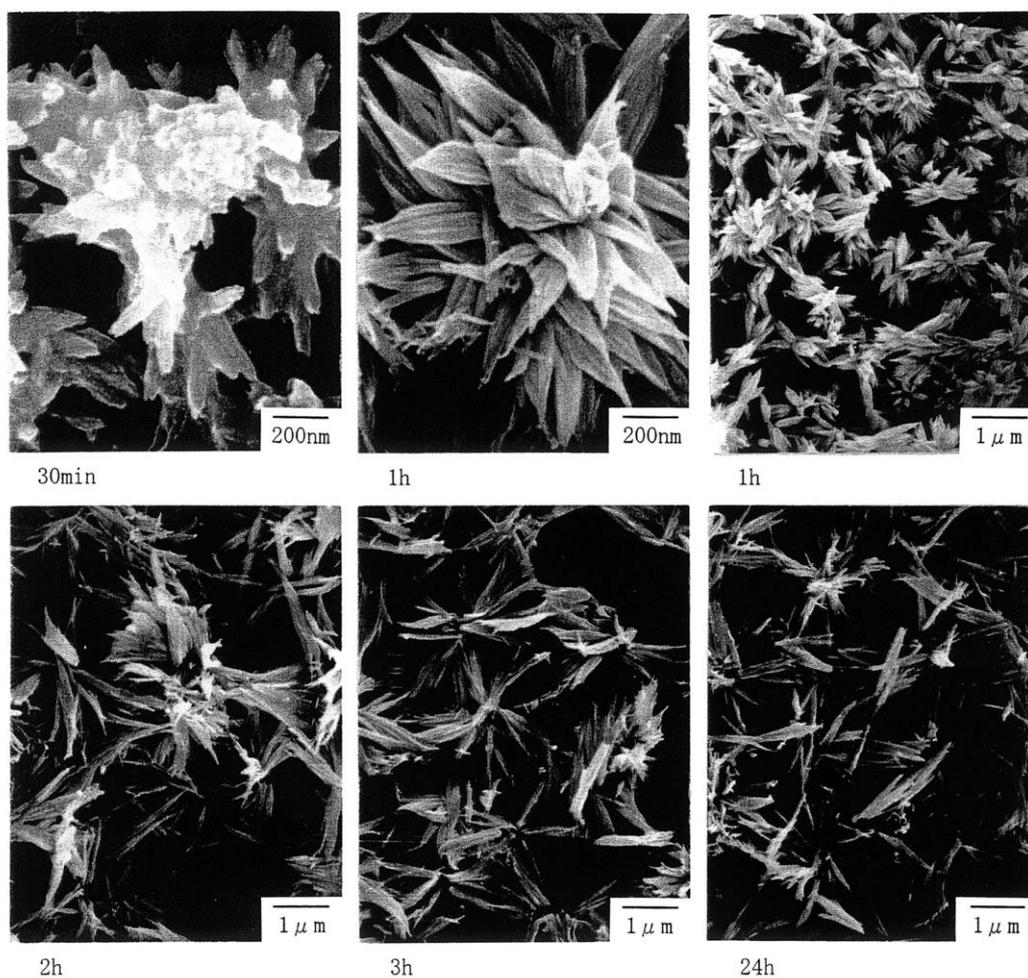


Fig. 3 Crystal growth of $\text{LaPO}_4\text{-(R)}$ [LaCl_3] [POCl_3]: 10mM, 40 °C.

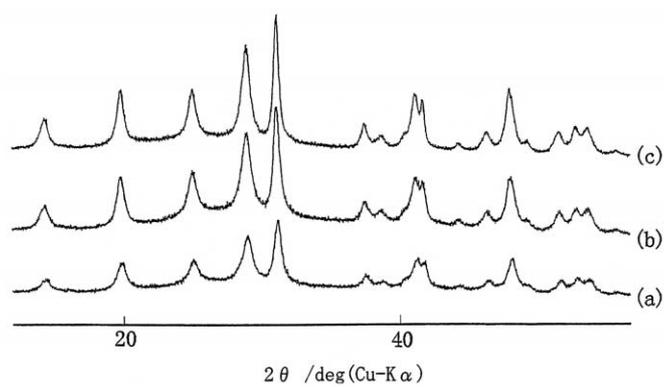


Fig. 4 XRD patterns of $\text{LaPO}_4\text{-(R)}$ obtained at 40 °C for (a) 1h, (b) 2h and (c) 24h.

3.2 形態におよぼす反応条件の影響

3.2.1 pHの影響

液中にリン酸の存在する沈殿成長段階において、低 pH ではリン酸の解離式(4)式の平衡は左に傾いて $[\text{PO}_4^{3-}]$ が低下する。(3)式の反応速度が $[\text{PO}_4^{3-}]$ に比例するならば、リン酸ランタンの沈殿速度も遅くなり、結晶性の高い沈殿が生成し、逆に高 pH では反応速度が増大するので、微細な、あるいはコロイド状の沈殿が生じるものと考えられる。また、pH は核生成にも影響すると考えられるので生成するリン酸ランタンの形態におよぼす pH の影響について検討した。

(1) pH 無調整の場合

塩化ランタン水溶液には緩衝性はなく、実験に使用した 5 mM および 10 mM 溶液の pH は 5 - 6 であった。pH 調製をせず、これにオキシ塩化リンを添加したときの

pH 変化は Fig. 1 に示した。反応開始後 2 分までは、pH は約 5.5 から 2 に低下し、主にオキシ塩化リンの 3 段階の加水分解によって、塩酸とリン酸を生成するが、比較的高い pH ではリン酸が生成する第 3 段階の加水分解まで進んでいないと考えられる。このため結晶は成長できず、核発生の期間に相当する。続く、2 - 30 分は第 3 段階のリン酸の生成まで進み、核から沈殿物となるまで結晶成長する段階と考えられる。これらの段階の pH を調製することにより様々な形態の沈殿物を得ることができるものと思われる。

(2) 初期 pH 調整の場合

あらかじめ 0.1 M および 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 9 および 7 に調整した塩化ランタン水溶液に、オキシ塩化リンを加えて合成される沈殿の SEM 写真を Fig. 5 に示す。

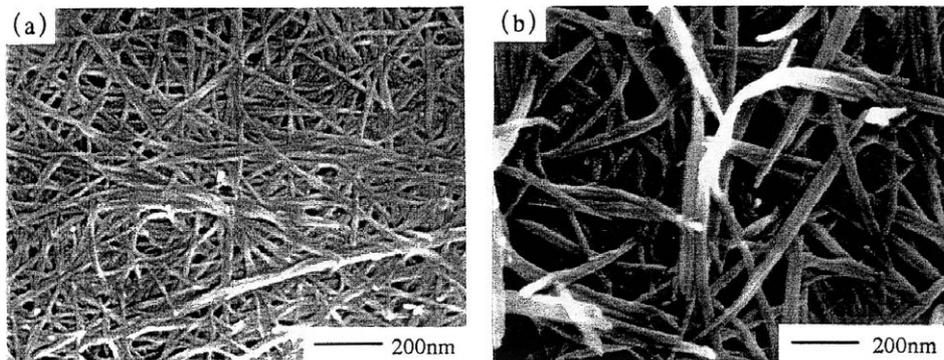


Fig. 5 Effect of initial pH on the morphology of LaPO_4 obtained at 40 for 1h. Initial pH: (a) 9 and (b) 7. Initial $[\text{LaCl}_3][\text{POCl}_3]$: 10mM.

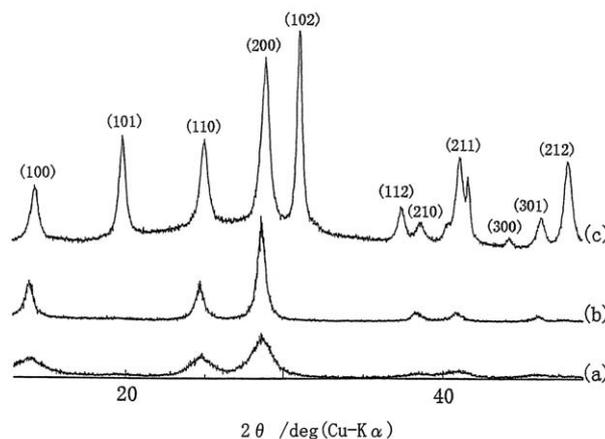


Fig. 6 XRD patterns of LaPO_4 -(R) obtained at 40 . Initial pH: (a) 9, (b) 7 and (c) 5. Initial $[\text{LaCl}_3][\text{POCl}_3]$: 10mM.

Fig. 3 に示した pH 無調整での結晶が針状であったのに対し Fig. 5 では長さ 1 - 3 μm の繊維状となり、そのアスペクト比は、pH 9 で 50 - 150, pH 7 で 20 - 60 であった。なお、pH 9 では pH 調整した時点で塩化ランタン水溶液は水酸化物の生成に伴ってわずかに濁ったがそのままオキシ塩化リンを加えた。前記したように塩化ランタン水溶液は緩衝性がないため pH 調整に使った水酸化物量はわずかなので、オキシ塩化リンを添加し反応開始後の pH の動きは開始時の pH 以外には無調整のものとはほとんど相違がなかった。従って、沈殿が生成する前の短い時間における pH の違いがその後生成する沈殿の結晶形態を大きく左右しているものと考えられる。この誘導期間に前駆体あるいは、最終的には核が形成されるものと思われるが、前記のようにランタンイオンとリン酸イオンとの反応速度は高 pH であるほど速いために、より多数の初期核が形成され成長したのと考えられる。pH 9 の方が pH 7 よりも微細な繊維状になったこともこのことを示唆している。pH 9, pH 7 および pH 調整をしていない塩化ランタンからオキシ塩化リン法で合成した沈殿物の XRD 図形を Fig. 6 に示す。pH 無調整での沈殿は六方晶系の LaPO_4 (R) で、図中に示した指数付けに基づいて、格子定数は、 $a=7.11$, $c=6.54$ であった。(a), (b) にみられるピークはいずれも面指数 (hkl) において

1 = 0 のもののみである。すなわち、pH 9, pH 7 の繊維の方向は c 軸に沿ったものであった。

(3) 緩衝剤による pH 保持の場合

反応に伴って生じる塩酸で pH が低下しないよう、あらかじめ酢酸ナトリウム 0.41 g を溶解しこれに酢酸を加え、pH を 4.0, 4.5 および 5.0 に調整した 10 mM 塩化ランタン水溶液 50 mL を用いてリン酸ランタンを合成した。これらの SEM 写真を Fig. 7 に示す。pH 4.0 および pH 4.5 ではほぼ球状の凝集結晶からなる沈殿 (平均粒径 0.51 μm (pH 4.0), 0.38 μm (pH 4.5)) が得られた。形態は、放射状の凝集体が球状になったように見えるが、高倍率での像 (c) からは微細な球状あるいは柱状粒子が球状に凝集したものであることが分かる。この程度の比較的弱い酸性では、沈殿の生成速度が大きいため結晶はあまり成長せず、微細な 1 次粒子が表面エネルギーを最小にするように球状に 2 次凝集したのと考えられる。pH 5.0 では結晶成長には至らずゾルとなった。pH 4.0 および pH 4.5 で生成した沈殿の粉末 XRD 図形を Fig. 8 に示す。R 型であったが結晶性は低い。(102)面のピークをスプライン曲線で補正しその半価幅から Scherrer の式により 1 次粒子の結晶子の大きさを求めると、pH 4.0 で 8.1 nm, pH 4.5 で 7.8 nm であった。

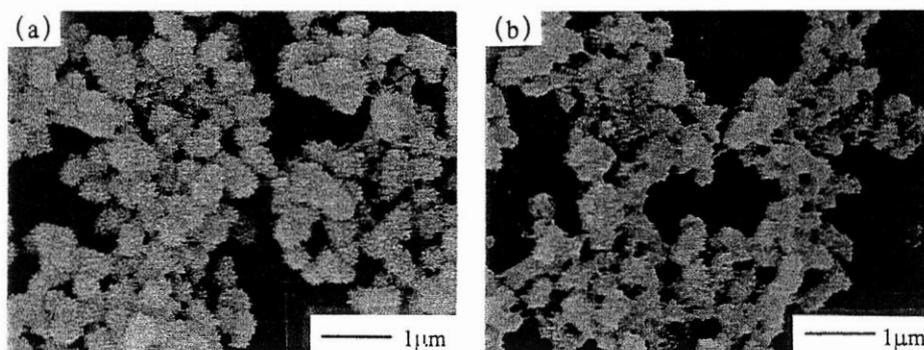


Fig. 7 Effect of pH on the morphology of LaPO_4 obtained in sodium acetate and acetic acid buffer solutions, (a) pH 4.0 and (b) pH 4.5 at 40 for 1h. Initial $[\text{LaCl}_3]$ $[\text{POCl}_3]$: 10mM.

3. 2. 2 初濃度の影響

塩化ランタン水溶液の初濃度を 5, 10, 25, 50 および 100 mM とし、それぞれに当量のオキシ塩化リンを添加して LaPO_4 (R) を合成した。24 時間後の沈殿の SEM 写真を Fig. 8 に、沈殿率および母液の pH を Table 2, Fig. 9 に示す。

100 mM での沈殿率は 1.1 % であったが、沈殿は目視で存在を確認できなかった。25 mM および 50 mM では、濃度が高いので密に凝集した放射状となり、全体としては球状の沈殿が生成した。

50 mM 以上では沈殿率は低くなった。これは反応液がより低 pH になりリン酸ランタンの溶解度が増加することも原因の一つと考えられるが、反応速度も極めて小さいので 24 時間では沈殿生成する濃度に達していないこと、あるいは、過飽和ではあるが、核が生成していないために結晶が成長できないなどの理由が考えられる。信頼できるリン酸ランタンの溶解度データは少ないが、F. H. Firsching ら¹⁾ による溶解度 7.08×10^{-27} (25)を用いて、 $[\text{LaPO}_4] = 50$ mM の pH 0.80 での溶解度を求めると 0.73 mM であり、この程度の pH ではほぼ定量的に沈

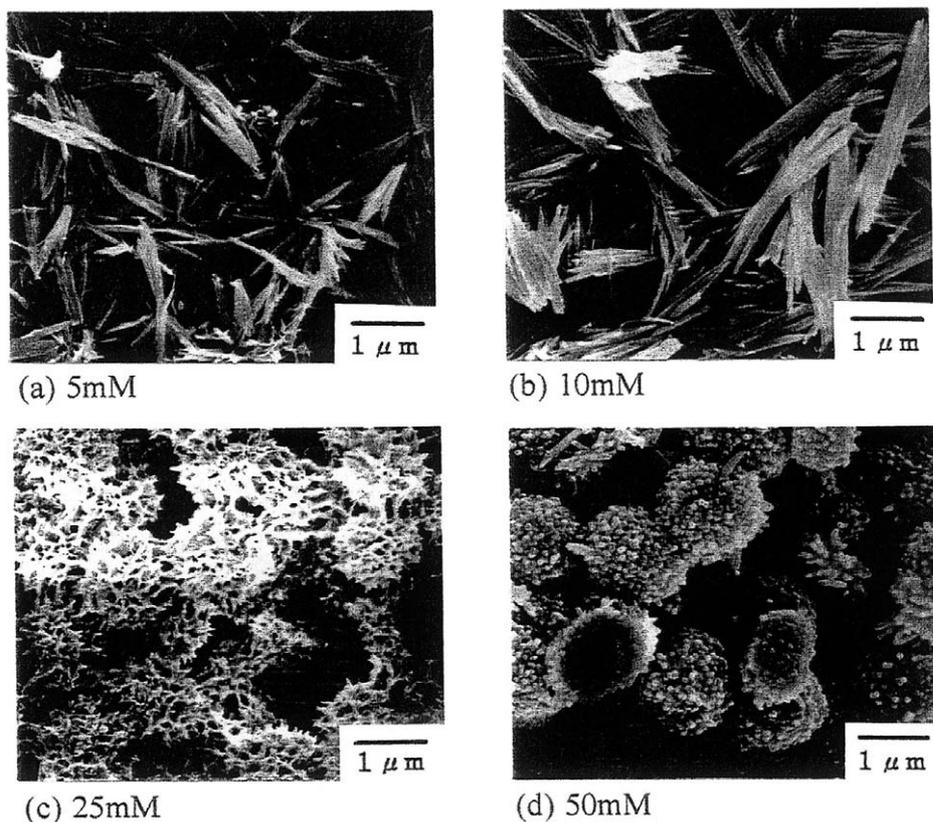


Fig. 8 Effect of initial $[LaCl_3]$ on the morphology of $LaPO_4$ obtained at 40 °C for 24h. Initial $[LaCl_3]$ /mM : (a) 5, (b) 10, (c) 25 and (d) 50. $[LaCl_3] / [POCl_3]$: 1.

Table 2 Effect of initial $[LaCl_3]$ on the degree of La^{3+} precipitated and pH.

$[LaCl_3]$ /mM	La^{3+} precipitated /%	pH
5	79.2	1.63
10	74.7	1.33
25	54.8	0.94
50	4.0	0.80
100	1.1	0.47

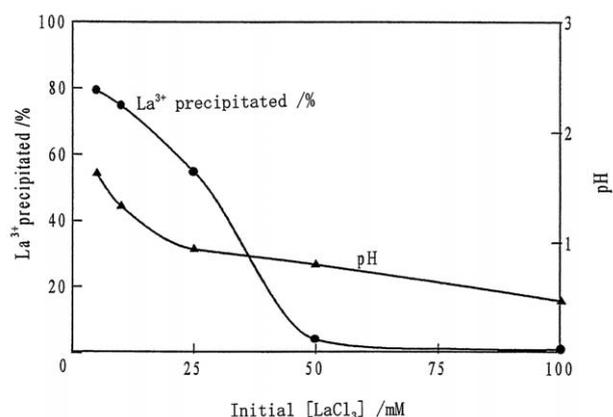


Fig. 9 Effect of initial $[LaCl_3]$ on the degree of La^{3+} precipitated and pH at 40 °C for 24h. La^{3+} precipitated, pH.

殿するものと思われる。従って、Table 1 の 4.0 % は計算値よりかなり低い沈殿率となった。すなわち沈殿率の低さは、溶解度の低さから来るものではないと思われる。なお、F. H. Firscing らは溶解度測定に用いた結晶の形態については論述していないが、尿素沈殿法により合成したリン酸ランタンの結晶を用いていることから $LaPO_4 \cdot (R)$ の結晶を用いたものとしてこの値を採用した。Y. Hikichi ら⁵⁾によれば 90 °C で 28 日母液中に保存しても $LaPO_4 \cdot (R)$ は $LaPO_4 \cdot (M)$ (M : モナザイト) に転移しなかったため F. H. Firscing らの条件では $LaPO_4 \cdot (M)$

が生成するとは考えられない。

3.3 他の希土類リン酸塩の形態

リン酸ランタンを対象に、生成物の形態におよぼす反応条件の影響を検討してきたが、本法を他の希土類リン酸塩についても適用した。反応温度は 40 °C、反応時間を 6 時間とした。Y を含めてイオン半径の小さい元素ほど沈殿生成は速い傾向があり、Lu では約 1 分で沈殿が開始した。La から Tb までのイオン半径の大きい軽希土および一部の中希土(以下単に“軽中希土”と呼ぶ)から

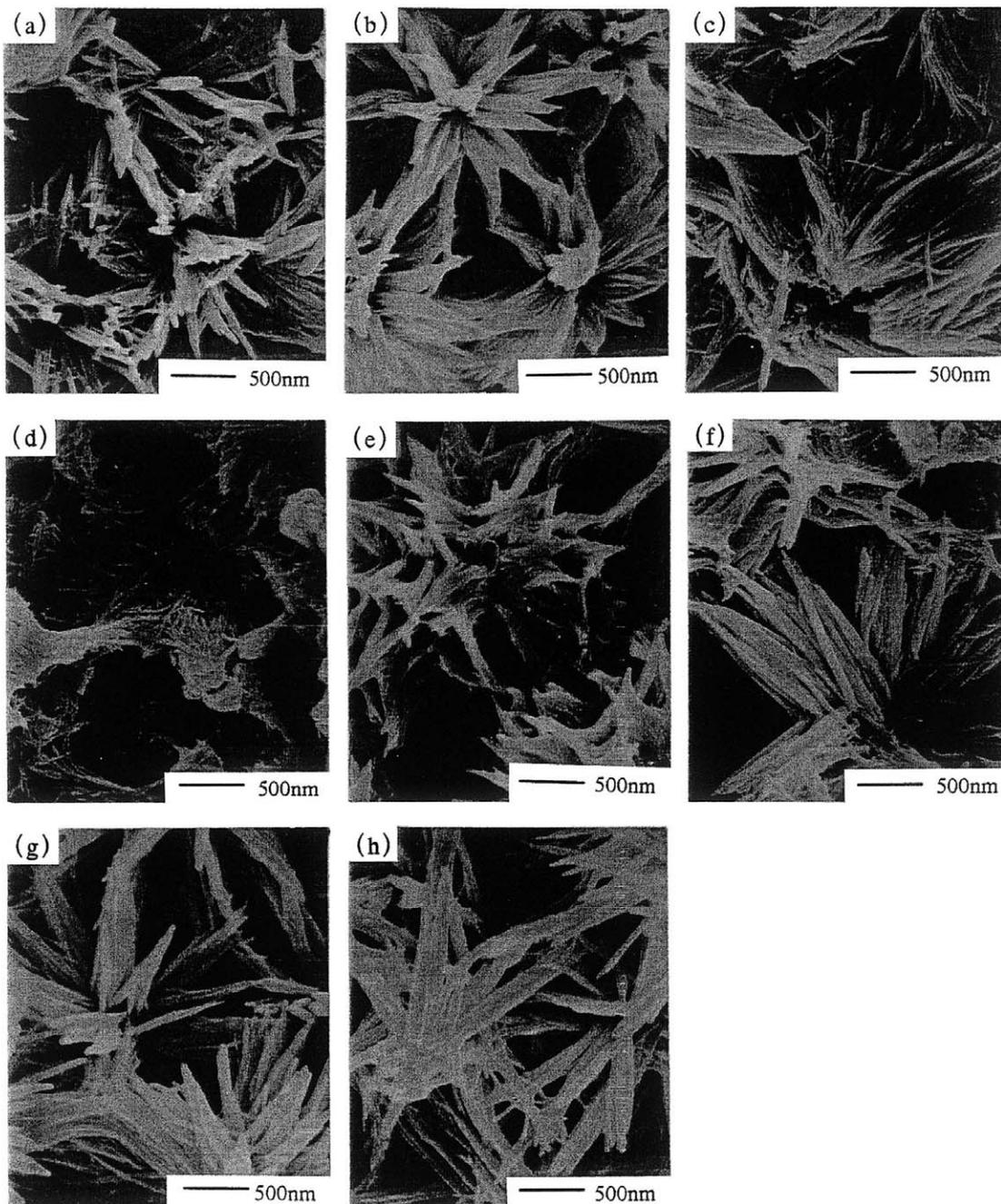


Fig. 10(1) Light and medium lanthanide phosphates obtained by the phosphorus oxychloride method at 40 °C for 6h. Initial [LnCl₃]/[POCl₃]: 10mM. Ln: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd and (h) Tb.

生成したリン酸塩のSEM写真をFig. 10(1)に示す。何れも長さ1 - 3 μm, アスペクト比10 - 100の針状または繊維状となった。これはFig. 11(1)の粉末XRD図形から分かるように, R型の含水リン酸塩 LnPO₄ · nH₂O (Ln: La - Tb, n = 0.5 - 1.0)であった。TbのみはR型のピークは比較的小さく 2θ = 30°付近に幅広なピークと重なっていることから多くの非晶質相も混在していると思われる。

これに対し, Yを含むDyからLuまでの残りの中希土および重希土(以下単に“重希土”と呼ぶ)のリン酸塩はFig. 10(2)に示すように, 50 - 100 μm程度の粒子が

球状に凝集した0.5 - 2 μm程度の球状単分散粒子となった。Fig. 11(2)に示す粉末XRD図形では, 何れも幅広で弱い強度を持つピークが得られたが, R型ではなかった。軽中希土リン酸塩と重希土リン酸塩との形態が異なるのは, イオン半径の違いにより同一の結晶相とはならないからである。重希土リン酸塩の含水安定型は単斜晶のチャーチャイト型とされているが明らかにこれとは異なり, 更にJCPDSカードや文献にも今回の重希土リン酸塩に該当するデータはなかった。従ってこの沈殿物は未知の結晶相を含むものと考えられる。

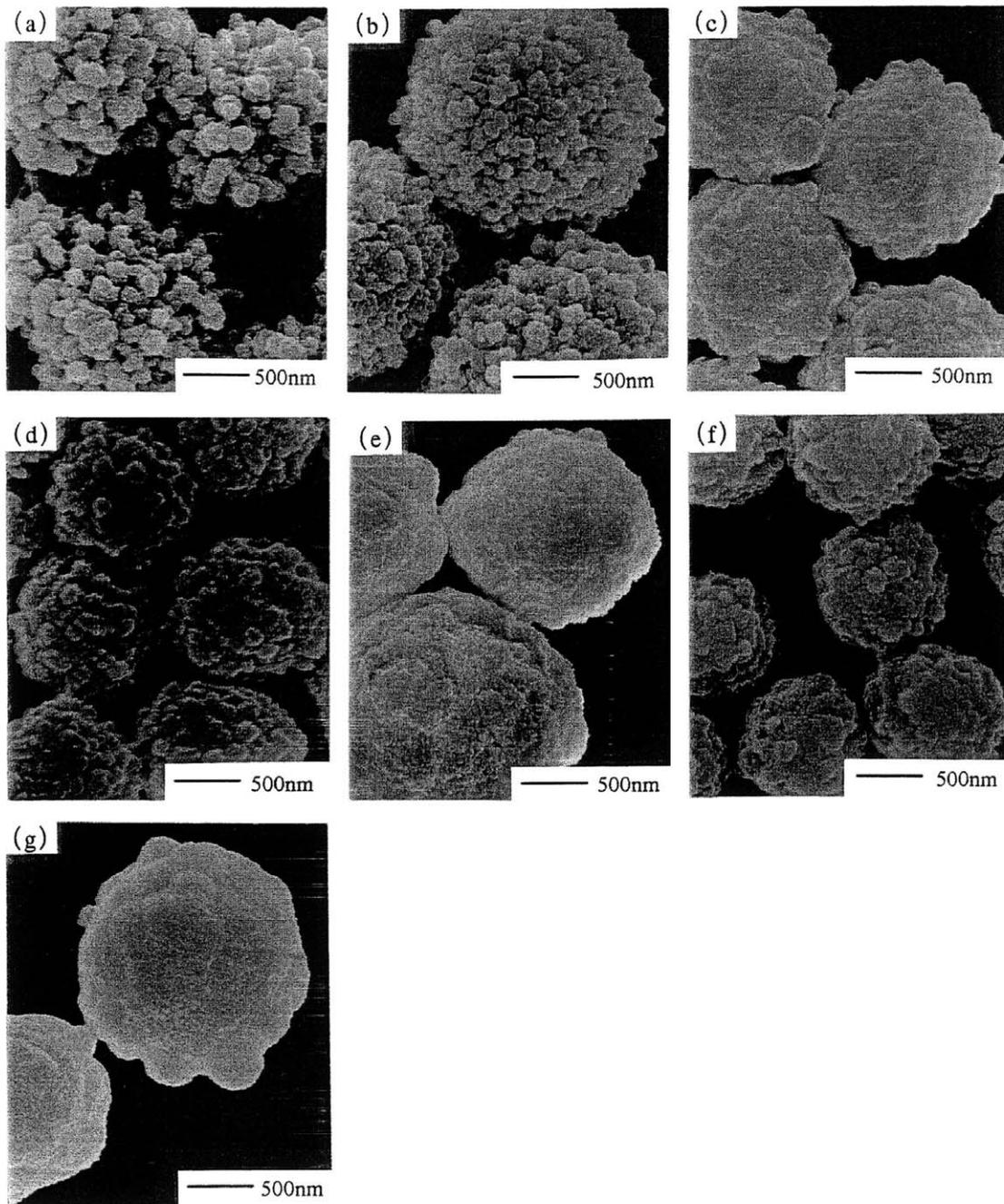


Fig. 10(2) Medium and heavy lanthanide phosphates obtained by the phosphorus oxychloride method at 40 °C for 6h. Initial [LnCl₃]/[POCl₃]: 10mM. Ln : (a) Dy, (b) Ho, (c) Y, (d) Er, (e) Tm, (f) Yb and (g) Lu.

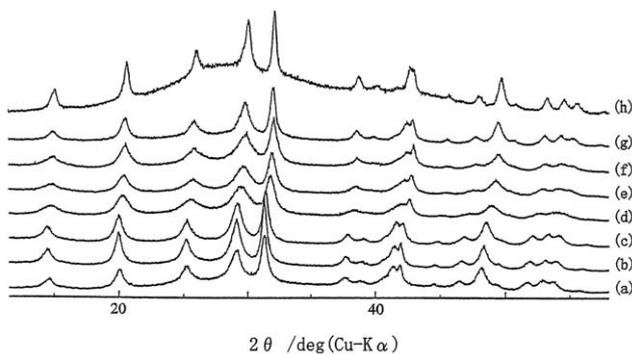


Fig. 11(1) XRD patterns of LaPO₄-(R) obtained at 40 °C for 6h. Ln : (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd and (h) Tb.

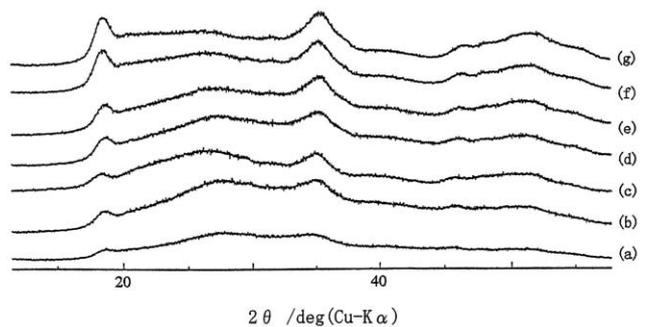


Fig. 11(2) XRD patterns of LaPO₄-(R) obtained at 40 °C for 6h. Ln : (a) Dy, (b) Ho, (c) Y, (d) Er, (e) Tm, (f) Yb and (g) Lu.

4 結 論

オキシ塩化リンの加水分解により生成するリン酸を用いる新しい均一沈殿法として、希土類リン酸塩、特にリン酸ランタンを対象に合成法を検討し、次に示す結果を得た。

- 1) 40 - 90 °C で均一沈殿を実現できた。生成する沈殿形態には温度による大きな相違はなかった。しかし、30 °C では沈殿生成に長時間を要し、20 °C 以下では72時間でも沈殿物は生成しなかった。
- 2) オキシ塩化リンの添加から沈殿開始までの数分間は、オキシ塩化リンの1段あるいは2段目の分解反応、および3段目の分解により生成するリン酸と希土類イオンとにより核が作られる誘導期間と考えられる。この時、pHが高いと多数の核が生成することから、初期pHが沈殿の形態に大きな影響を持つことが分かった。
- 3) 誘導期間後の沈殿成長期のpHは結晶の成長に関係し、pHを制御しないと、オキシ塩化リン1モルに対

し副生する6モルの塩酸によってpHは低下し、結晶性の高い $\text{LaPO}_4\text{-(R)}$ が生成した。

- 4) 酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液によりpHを4.0あるいは4.5に保つと、結晶成長せず、粒径0.4 - 0.5 μm のほぼ球状の凝集粒子となった。またpH5.0ではゾルであった (Table 3)。
- 5) 初濃度50 mM以上では、オキシ塩化リンの加水分解によりpHは1以下となり、沈殿率は4%以下で、全体として球状に見える程密度が高く凝集した放射状沈殿であった。
- 6) 本法によって合成したLaからTbまでの軽中希土類リン酸塩は長さ1 - 3 μm でアスペクト比10 - 100の針状または繊維状の $\text{LaPO}_4\text{-(R)}$ (Ln: La - Tb)であった (Table 4)。
- 7) 本法によって合成したYを含むDyからLuまでの重希土リン酸塩は0.5 - 2 μm の球状単分散の凝集沈殿であった。これらの結晶相についてはJCPDSカードや既存の文献に記載がなく、未知結晶を含むものと思われる (Table 4)。

Table 3 Effect of pH on the morphology of LaPO_4 obtained.

pH	Morphology
5 \rightarrow 1.5 (without additive)	needle-like -(R)
7 or 9 \rightarrow 1.5 (Initial pH was adjusted with NaOH)	fibrous -(R)
4 or 4.5 (with NaAc buff. soln.)	spherical aggregate -(R)
5 (with NaAc buff. soln.)	sol

Table 4 Morphology of various lanthanide phosphates.

Lanthanide	Morphology
light or medium (La, Ce, ..., Tb)	needle-like fibrous -(R)
medium or heavy (Dy, Ho, ..., Lu and Y)	monodispersed spherical aggregate

謝 辞

本研究は東北大学大学院工学研究科 奥脇昭嗣教授のご指導の下に行われました。奥脇先生に対し深く感謝の意を表します。

文 献

1) F. H. Firsching, S. N. Brune, *J. Chem. Eng. Data*, 35,

93(1991)

2) 鳥居一義, *CREATIVE*, 1, 55(2000)

3) 吉村昌弘, ソフト溶液プロセス *News Letter*, 6, 14
(1996)

4) D. E. C. Corbridge, " Phosphorus ", Elsevier(1995),
p. 157.

5) Y. Hikichi, K. Fukuo, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 3645(1978)

Abstract

A new method for synthesizing lanthanide phosphates by the hydrolysis of phosphorus oxychloride is proposed in the present report. The conditions of the reaction and the morphology of the synthetic lanthanum phosphates were studied. Under uncontrolled condition, needle-like or fibrous hydrated crystals (hexagonal, Rhabdophane type) were formed from light or medium lanthanide (La-Tb), and a spherical monodispersed aggregate was obtained from medium or heavy lanthanide (Dy-Lu, Y). The crystalline phase of the aggregate has not been described in the JCPDS cards nor the literature, therefore, it seems to include an unknown crystal.



著 者

氏名 鳥居 一義

Kszuyoshi TORII

所属 研究開発本部

評価技術部