

博士（工 学） 西 須 佳 宏

学位論文題名

均一沈殿法を用いたレアアース系微粒子の  
制御合成に関する研究

学位論文内容の要旨

産業技術の急速な発展に伴って、近年工業製品に対する高機能化・高付加価値化の要求が益々高まっている。これらの製品には、磁性材料、触媒材料、蛍光体材料等の微粒子・超微粒子状材料が多く使われるが、その組成、純度、形状や粒子径などについて厳密に最適化されたものが求められており、より精密に制御可能な微粒子調製技術の開発が重要な課題となっている。それとともに、原料資源の枯渇化の問題や製造・使用・廃棄時の環境負荷低減への対応も求められている。このような背景の下、本研究では、レアアースに着目し、レアアースを含む多成分・複合微粒子を成分、組成、形状、粒度をより精密に制御して球状微粒子として合成することを検討した。合成に際しては、レアアース素材がリサイクルされる場合も考慮した。その結果、尿素を沈殿剤発生試薬とする均一沈殿法を用いることにより、従来にない球状で单分散性の良好な蛍光体 ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) 微粒子や磁性材料等として重要なイットリウム-鉄ガーネット (YIG) の前駆体を合成できた。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、7章から構成されている。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章では、YとEuを含むレアアース多成分系微粒子を均一沈殿法で調製する場合に、初期 Y/Eu 濃度比が微粒子の成分比、形態などに及ぼす影響を調べた。また、本法で生成した微粒子の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体としての特性を検討した。原液の全レアアースおよび尿素濃度を一定として、原液の Y/Eu 濃度比を種々変化させて微粒子の合成を行った結果、Y/Eu 濃度比にかかわらず、100%に近い回収率で单分散性の良好な球状微粒子が生成し、また、原液の Y/Eu 濃度比により生成微粒子の Y/Eu 成分比は制御可能であった。生成した微粒子はいずれもサブミクロンオーダーの粒子径であり、粒度分布幅も狭く、尿素の分解に起因する炭酸イオンおよび水酸イオンを構成成分としてもつ非晶質の塩基性炭酸塩であった。本粒子は、焼成すると 650°C 以上の温度で立方晶酸化物へ転化し、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  特有の蛍光特性を示した。また、その発光強度は、原液の Y/Eu 濃度 (モル) 比が市販の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体の成分比に近い 9.5:0.5 の場合に最も強くなった。これらのことから、本法により  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体を合成できることを明らかにした。

第3章では、均一沈殿法による Y/Eu 系多成分微粒子合成において、共存する陰イオン種が微粒子性状に及ぼす影響について調べた。廃蛍光体等からレアアースを回収・リサイクルする際には酸浸出・回収プロセスが有効と考えられるが、この回収されたレアアースを原料として Y/Eu 系多成分微粒子を合成する場合には使用された酸に含まれている陰イオンの影響を把握しておく必要がある。そこで、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  の影響について検討した。 $\text{Cl}^-$  または  $\text{NO}_3^-$  を含む系で生成した微粒子は球状であり、目標とする粒

度、単分散性を有するが、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含む系で生成した微粒子は不定形で単分散性も低かった。また、前者の球状単分散微粒子は非晶質に近い構造の塩基性炭酸塩であり、後者の微粒子は $\text{SO}_4^{2-}$ を含む結晶性のものであった。焼成すると、前者の $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 系で生成した球状単分散微粒子は、ほぼ単相の酸化物へ転化し、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体特有の蛍光スペクトルを示した。一方、後者の $\text{SO}_4^{2-}$ 系で生成した不定形微粒子は、焼成後も $\text{SO}_4^{2-}$ が残留する傾向にあり、前者に比べ結晶性が低く、また蛍光特性についてもピーク強度の低い異なるスペクトルを示した。すなわち、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ を含む系では、目標とする球状単分散の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  微粒子の合成が可能であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含む系では同様な微粒子の合成が困難であった。

第4章では、第3章の結果を踏まえて、均一沈殿法により $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体の前駆体を合成する際に、球状単分散微粒子が生成する試薬濃度範囲について検討した。また、その範囲内で最も効率の良い濃度条件を見出すため、溶液の試薬濃度と生成する粒子の形状、組成等との関係について調べた。その結果、イ)合成前の尿素の初期濃度によって沈殿剤の供給量を制御できること、また、ロ) レアアースイオン濃度がある一定の濃度以下では尿素濃度にかかわらず球状単分散微粒子が得られるが、それ以上になると非球形の凝集した塊状粒子が生成し易くなること、などを明らかにした。なお、ここで合成した前駆体粒子は焼成することによって何れも $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体へと転化したが、非球形塊状粒子の真空紫外線励起による発光輝度は球状微粒子に比べて低く、80~90%であった。

第5章では、閉鎖溶液系での析出反応に関するLa Merダイアグラム理論を参考に、均一沈殿法により $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  の前駆体となる微粒子を合成する系において、核生成期と成長期を分離する方法を工夫し、生成する微粒子の粒径、形態などを制御することを検討した。実験では、合成反応に供する溶液を核粒子生成用と成長成分用とにわけて合成を行うことで、核粒子数や成長量の制御を行った(2段階析出法)。微粒子の粒子径は、核粒子調製用の溶液(A)と成長用の溶液(B)の量比(A:B)によって変化し、B液の比率の増加にともなって粒子径も大きくなつた。また、また粒子数は析出初期の比較的短期間で決定し、その数は溶液温度により変化し、温度が高くなるのにしたがい増加することを明らかにした。

第6章では、レアアース(イットリウム)と化学的性質の差が大きい遷移金属(鉄)とからなる複合球状微粒子を均一沈殿法で調製することを検討した。本Y-Fe系では、析出の初期の段階にFe成分の加水分解等によるFe化合物の析出反応が主に進行し、その後尿素の加水分解の進行と共にYの析出も生じた。すなわちYとFeの析出反応には、少なからず時間的な差があることを明らかにした。本実験条件下では、60分間の反応でY, Feとも析出率は99%以上となり、Y-Fe系で生成した微粒子は、金属成分としてYのみを含む場合、Feのみを含む場合のいずれとも異なる形態を示した。金属成分としてFeのみを含む場合の一次粒子の粒径は10 nm以下で、Yのみを含む場合の粒径は300 nm程度であったが、Y-Fe系では同等の条件下で粒径数十nm程度の微粒子が生成した。初期pHが1.5の場合には、pH2.3の場合よりも大きな、サブミクロンオーダーの凹凸の著しい微粒子が生成した。原液中の尿素量を変えずに金属成分量のみを半減させることで、沈殿剤の相対量を増加させた場合には、析出反応の進行がはやくなり、結果として球形性が高く大きさの揃った微粒子が生成した。本Y-Fe系の微粒子は、そのY/Fe比を原液濃度の調節により制御することができ、非晶質で、尿素の分解に起因する炭酸イオンおよび水酸化物イオンを構成成分として含んでいた。YIGの量論比に相当するY/Fe比をもつ微粒子を1200°Cの温度で5時間焼成すると、単相のYIGが生成した。このように、本法で調製したY-Fe系複合微粒子はYIGの前駆体として利用できることを明らかにした。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

# 学位論文審査の要旨

主査教授 恒川昌美

副査教授 田中信壽

副査教授 米田哲朗

副査助教授 広吉直樹

## 学位論文題名

### 均一沈殿法を用いたレアアース系微粒子の 制御合成に関する研究

産業技術の急速な発展に伴って、近年工業製品に対する高機能化・高付加価値化の要求が益々高まっている。これらの製品には、磁性材料、触媒材料、蛍光体材料等の微粒子・超微粒子状材料が多く使われるが、その組成、純度、形状や粒子径などについて厳密に最適化されたものが求められており、より精密に制御可能な微粒子調製技術の開発が重要な課題となっている。本研究では、レアアースに着目し、レアアースを含む多成分・複合微粒子を成分、組成、形状、粒径をより精密に制御して球状微粒子として合成することを検討している。その結果、尿素を沈殿剤発生試薬とする均一沈殿法を用いることにより、従来にない球状で単分散性の良好な蛍光体 ( $Y_2O_3:Eu$ ) 微粒子や磁性材料等として重要なイットリウム-鉄-ガーネット (YIG) の前駆体を合成できることを見出している。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、7章から構成されている。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べている。

第2章では、 $Y/Eu$ 系球状微粒子を均一沈殿法で調製する場合に、初期 $Y/Eu$ 濃度比が微粒子の成分比、形態などに及ぼす影響を調べている。また、本法で生成した微粒子の $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体としての特性を検討している。 $Y/Eu$ 濃度比にかかわらず、100%に近い回収率で単分散性の良好な球状微粒子を合成し、また、原液の $Y/Eu$ 濃度比により微粒子の $Y/Eu$ 成分比を制御できた。微粒子はいずれもサブミクロンオーダーの粒径であり、粒度分布幅も狭く、尿素の分解に起因する炭酸イオンおよび水酸イオンを構成成分としてもつ非晶質の塩基性炭酸塩であった。本粒子は、焼成すると650°C以上の温度で立方晶酸化物へ転化し、 $Y_2O_3:Eu$ 特有の蛍光特性を示した。これらのことから、本法により $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体を合成できることを明らかにしている。

第3章では、均一沈殿法による $Y/Eu$ 系球状微粒子の合成において、共存する陰イオン種が微粒子性状に及ぼす影響について調べ、 $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ を含む系では、目標とす

る球状単分散の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 微粒子の合成が可能であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含む系では困難であることを見出している。

第4章では、均一沈殿法により $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体の前駆体を合成する際に、球状単分散微粒子が生成する試薬濃度範囲について検討し、あわせて溶液の試薬濃度と生成する粒子の形状、組成等との関係について調べている。その結果、イ)合成前の尿素の初期濃度によって沈殿剤の供給量を制御できること、また、ロ) レアアースイオン濃度がある一定の濃度以下では尿素濃度にかかわらず球状単分散微粒子が得られるが、それ以上になると非球形の凝集した塊状粒子が生成し易くなること、などを明らかにしている。なお、ここで合成した前駆体粒子は焼成することによって何れも $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体へと転化したが、非球形塊状粒子の真空紫外線励起による発光輝度は球状微粒子に比べて低く、80~90%であった。

第5章では、均一沈殿法により $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の前駆体となる微粒子を合成する系において、核生成期と成長期を分離する方法（2段階析出法）を工夫し、生成する微粒子の粒径、形態などを制御することを検討している。微粒子の粒径は、核粒子調製用の溶液(A)と成長用の溶液(B)の量比(A:B)によって変化し、B液の比率の増加とともに粒径も大きくなつた。また、また粒子数は析出初期の比較的短期間で決定し、その数は溶液温度により変化し、温度が高くなるのにしたがい増加することを明らかにしている。

第6章では、レアアース（イットリウム）と化学的性質の差が大きい遷移金属（鉄）とからなる複合球状微粒子を均一沈殿法で調製することを検討している。本Y-Fe系では、60分間の反応でY、Feとも析出率は99%以上となり、生成した微粒子は、金属成分としてYのみを含む場合、Feのみを含む場合のいずれとも異なる形態を示した。金属成分としてFeのみを含む場合の一次粒子の粒径は10 nm以下で、Yのみを含む場合の粒径は300 nm程度であったが、Y-Fe系では同等の条件下で粒径数十nm程度の微粒子が生成した。初期pHが1.5の場合には、pH2.3の場合よりも大きな、サブミクロンオーダーの凹凸の著しい微粒子が生成した。原液中の尿素量を変えずに金属成分量のみを半減させることで、沈殿剤の相対量を増加させた場合には、析出反応の進行がはやくなり、結果として球形性が高く大きさの揃った微粒子が生成した。微粒子のY/Fe比は、原液濃度の調節により制御することができた。YIGの量論比に相当するY/Fe比をもつ微粒子を1200°Cの温度で5時間焼成すると、単相のYIGが生成した。このように、本法で調製したY-Fe系複合微粒子はYIGの前駆体として利用できることを明らかにしている。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果について総括している。

これを要するに、著者は、均一沈殿法を用いてイットリウム/ユウロピウム系およびイットリウム/鉄系の球状微粒子を組成、形状、粒径などを最適化するようになんらかの方法を見出しており、鉱物処理工学および湿式素材プロセッシング学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。