

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3681550号  
(P3681550)

(45) 発行日 平成17年8月10日(2005.8.10)

(24) 登録日 平成17年5月27日(2005.5.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C01F 17/00

F I

C O I F 17/00

A

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-215372	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成10年7月30日(1998.7.30)	(74) 代理人	100093735 弁理士 荒井 鐘司
(65) 公開番号	特開2000-44234(P2000-44234A)	(74) 代理人	100108143 弁理士 嶋崎 英一郎
(43) 公開日	平成12年2月15日(2000.2.15)	(72) 発明者	綿谷 和浩 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
審査請求日	平成13年4月24日(2001.4.24)	(72) 発明者	藤岡 勇 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類酸化物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィッシャー径が0.5 μm以下、BET法で測定した比表面積が30 m<sup>2</sup> / g以上、且つX線回折法で測定した結晶子の大きさが250 以下であることを特徴とする希土類酸化物。

【請求項2】

希土類酸化物の前駆体として希土類の水酸化物の一部または全部を炭酸塩もしくは塩基性炭酸塩に置換させたものを用い、これを300 以上900 以下の温度で焼成して得られる請求項1に記載の希土類酸化物。

【請求項3】

希土類元素のイオンを含む溶液に、該希土類元素のモル数の2~10倍のモル数のアルカリを添加し、もって水酸化物沈殿を析出させる過程の途中で、炭酸イオン発生物質を前記希土類元素のモル数の0.5~2倍のモル数添加し、得られた沈殿を固液分離し、300 以上900 以下の温度で焼成することを特徴とする希土類酸化物の製造方法。

【請求項4】

アルカリがアンモニアである請求項3に記載の希土類酸化物の製造方法。

【請求項5】

炭酸イオン発生物質が重炭酸アンモニウムである請求項3または4に記載の希土類酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類元素を含んだセラミックスの原料やセラミックス焼結助剤などに有用なフィッシャー径が小さく、比表面積が大きく、且つ結晶子サイズが小さい希土類酸化物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に希土類酸化物は、その蓚酸塩、炭酸塩、水酸化物、それらの複塩、その他の塩類を焼成することによって得られている。また、希土類酸化物を焼結したセラミックスもしくは希土類酸化物を含んだセラミックスには、これらの方法で製造された希土類酸化物が一般に利用されているが、その製造方法の違いによってセラミックスを製造する際の焼結密度の上りやすさに違いが生じる。焼結密度の上りやすさは使用する希土類酸化物の粒径、比表面積、結晶子サイズなどが影響していることが知られている。また、他のセラミックス粉末などに混合する場合には、粒子同士の凝集力が弱く、大きな労力をかけずに混合できるかどうかが重要な要素である。セラミックスに使用する希土類酸化物粉末としては、一般的に、粒径は細かく、比表面積は大きく、結晶子サイズは小さいほうが良いとされている。

10

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者らは、焼結体に利用した際に焼結密度が上がりやすい、粒径が小さく、比表面積が大きく、且つ結晶子サイズが小さい希土類酸化物を得ることを目的として研究を行った。

20

## 【0004】

通常、希土類元素を含むセラミックスの原料としての希土類酸化物に求められる特徴としては、より低温で焼結密度が上がること、粉末同士の分散状態が良いことなどが挙げられる。このような特徴を希土類酸化物に持たせるためには一般に、粒子径が小さいこと、比表面積が大きいこと、結晶子サイズが小さいことが有効である。

ところで、希土類酸化物を作る場合には、通常はその前駆体としての蓚酸塩や炭酸塩などの塩としての形態があり、これらを焼成することによって酸化物を合成するために、前駆体としての塩の特徴が、製造する酸化物の特性に影響をあたえることになる。そのために希土類元素を含むセラミックスに適した希土類酸化物粒子を得るためには目的に合った前駆体としての塩を製造することが必要となる。

30

例えば、蓚酸塩やその複塩を希土類酸化物製造の前駆体とした場合は、一般に分散性の良好な粉体得られるが、反面粒子径があまり小さくならず、せいぜい1 $\mu$ m程度にしかならないという欠点がある。また、水酸化物を中間原料とした場合は、粒径は小さいものができるが、沈殿がゲル状のため、固液分離その他の取り扱いが困難であり、また焼成時に凝集して粒子径が大きくなるという欠点がある。このように、セラミックス原料としての希土類酸化物粉末を作る上で、いずれの前駆体を用いても一長一短がある。

本発明は、セラミックス原料として有用な、粒径が小さく、比表面積が大きく、結晶子サイズが小さい希土類酸化物を効率良く提供することを目的とするものである。

40

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、希土類酸化物の前駆体としての塩のそれぞれの長所に着目し、おのおのの長所を合せ持った前駆体を作ること考えた。

まず、水酸化物沈殿の粒子の細かさに着目し、これを活かすことを考えた。しかし、水酸化物沈殿はそのままでは上記のように焼成時に粒子径が大きくなってしまふ。そこで、一旦水酸化物沈殿を生成させておき、この水酸化物沈殿中の水酸基を別の基、例えば蓚酸イオンや炭酸イオンで置き換えることにより、水酸化物沈殿の欠点である濾過性の悪さを改善し、焼成時の粒子径の成長を抑えることができるのではないかと考え、検討を行った。

その結果、希土類元素の水酸化物をアルカリを使って析出させる工程の途中で炭酸イオン

50

発生物質を添加することにより、水酸化物の一部または全部を炭酸塩もしくは塩基性炭酸塩に変化させることによって、濾過性の良好な沈殿物が得られ、これを固液分離し、得られたケーキを焼成することで、セラミックス原料として必要な、粒径が小さく、比表面積が大きく、且つ結晶子サイズが小さい希土類酸化物が得られることを見いだした。

またこの方法により得られた沈殿は通常の水酸化物と異なり、固液分離その他の取扱いが容易で、焼成時にも粒子径が大きくなるといいう長所がある。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明における希土類酸化物の製造条件をさらに詳しく説明する。

なお本発明で言う希土類酸化物とは、酸化イットリウムを含む周期律表の原子番号37～71のランタノイドの1種類の希土類酸化物から複数の希土類酸化物からなるものまでを含んだものである。

はじめに希土類元素の塩を含んだ水溶液を調製する。

塩としては塩化物、硝酸塩、酢酸塩等が例示されるが、硝酸塩が好ましい。

希土類元素の溶液濃度は1モル/リットル以下がよい。これ以上の高濃度では結晶の析出後の取扱いが不便なためである。

#### 【0007】

次いで希土類元素の塩を含んだ水溶液にアルカリを添加して希土類の水酸化物沈殿を生成させる。

アルカリの添加量は希土類元素のモル数の2～10倍のモル数とすることが必要で、好ましくは3～3.5倍のモル数とするのがよく、2倍未満のモル数では析出が不十分となり、10倍のモル数を超えると不経済となる。ただし、希土類元素の塩の溶液にあらかじめ酸が含まれている場合は酸を中和する量のアルカリを添加することができる。

アルカリの種類としてはアンモニアが好ましいが、使用する希土類酸化物中にアルカリ金属元素の混入がさしつかえない場合は、苛性ソーダなどアルカリ金属の水酸化物も使用できる。

#### 【0008】

通常アルカリを添加して生成させた希土類の水酸化物沈殿からでも、結晶子サイズの小さな水酸化物を得ることが可能であるが、得られる沈殿がゲル状のため固液分離が容易ではなく、さらには焼成工程などを経て酸化物に合成する際に、水酸基からの脱水や凝集によって、粒子径が大きくなってしまい、粒径の小さな粒子は得られなくなる。

そこで本発明ではアルカリによる希土類水酸化物沈殿生成工程の途中で炭酸イオン発生物質を添加することにより、水酸化物沈殿の一部もしくは全部を炭酸塩もしくは塩基性炭酸塩に変化させる工程を設けた。

炭酸イオン発生物質としては重炭酸アンモニウムが一般的であるが、炭酸アンモニウムを用いることもできる。

一度生成した希土類水酸化物沈殿は、炭酸イオン発生物質を添加することによって炭酸塩もしくは塩基性炭酸塩に変化させる。

このような方法で合成された希土類炭酸塩もしくは塩基性炭酸塩は、はじめから希土類元素の塩を含んだ溶液に炭酸イオン発生物質を添加して作った炭酸塩や塩基性炭酸塩に比べると粒径が小さく、結晶子サイズも小さいことを見いだされた。これはその粒径や結晶子の大きさなどが水酸化物沈殿の特徴を受け継いでいるからである。しかも希土類炭酸塩は通常、焼成時に粒子径が大きくなりにくいという特徴を持っているため、粒子径の小さな酸化物を得ることができる。

#### 【0009】

炭酸イオン発生物質の添加量は希土類元素のモル数の0.5～2倍のモル数とすることが必要で、0.5倍未満のモル数および2倍を超えるモル数では、濾過性の悪い沈殿物を生じる。

炭酸イオン発生物の添加のタイミングについては、希土類水酸化物沈殿が生じている状態で添加すれば、いつでもよい。しかし、あまり水酸化物沈殿が生成していない状態では効

10

20

30

40

50

果がないため、溶液中に含まれる希土類元素のモル数の2倍程度のモル数のアルカリを添加した時点で添加するのが好ましい。

溶液の温度は特に規定する必要はないが、10以上90以下で作業しやすい温度が好ましい。炭酸イオン発生物質の添加後は希土類の水酸化物の水酸基と炭酸イオン発生物質の炭酸根が置換するのを待つために20分以上の攪拌、熟成時間をとるのが好ましい。こうして得られた沈殿を固液分離し、必要に応じて乾燥する。

析出させた希土類元素の沈殿物は、希土類元素の水酸化物と炭酸塩の共沈品の様な状態になっており、水酸化物沈殿のようにゲル状ではなく、濾過性の良好なケーキとなるために固液分離の作業性も水酸化物沈殿に比べて非常に改善されている。

#### 【0010】

固液分離されたケーキの焼成温度は300以上900以下で行うことが必要で、好ましくは600~900とするのがよく、300未満では酸化物への変化が不十分であり、900を超えると焼結が始まってしまう。

焼成直後の酸化物はフロック状になっているので、これを手もみ、ふるい、解砕機などの手段でほぐしてやるとセラミックス原料として使いよい。

#### 【0011】

このようにして得られた希土類酸化物は、フィッシャー径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下、BET法で測定した比表面積が30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、且つX線回折法で測定した結晶子の大きさが250以下である。

この希土類酸化物を用いた焼結体の焼結密度を測定したところ、従来の方法で合成された酸化物より、低い温度で焼結体の密度が向上し焼結特性が優れていることがわかった。

#### 【0012】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施の形態を実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

##### (物性測定方法)

(1) 粒子径：フィッシャー法にて測定した。

(2) 比表面積：BET法にて測定した。

(3) 結晶子サイズ：X線回折装置でのシェラー法によって測定した。

##### (実施例1)

濃度0.1モル/リットルの硝酸イットリウム水溶液10リットルに、25%アンモニア水を2モル分、溶液を攪拌しながら添加し、該アンモニア水添加後、重炭酸アンモニウムの10%溶液を重炭酸アンモニウムで1.5モル分添加し、約60分間攪拌する。さらに25%アンモニア水を1モル分添加して10分間攪拌を続け沈殿を生成させた。このときの溶液のpHは約9であった。沈殿溶液をプフネル漏斗で濾過して沈殿を分離したところ容易に行うことができた。次いで沈殿を680で6時間焼成して酸化イットリウムの粉末約112gを得た。この酸化イットリウムの粉末のフィッシャー径は0.2 $\mu\text{m}$ で、比表面積は38 $\text{m}^2/\text{g}$ で、結晶子サイズは約210であった。また、この粉末を原料に酸化イットリウムの焼結体を試作したところ、成形密度は約1.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ (理論密度の約30%)となり、これを1500で4時間常圧焼結したところ焼結密度は約4.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ (理論密度の約90%)であった。

#### 【0013】

##### (比較例1)

実施例1においてアンモニア水の代わりに稼酸を添加してイットリウムの稼酸塩を沈殿させ、これを実施例1と同様に処理して酸化イットリウムの粉末を得た。この酸化イットリウムの粉末のフィッシャー径は0.7 $\mu\text{m}$ で、比表面積は10 $\text{m}^2/\text{g}$ で、結晶子サイズは約1000であった。また、この粉末を原料に酸化イットリウムの焼結体を試作したところ、成形密度は約2.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ (理論密度の約50%)となり、これを1500で4時間常圧焼結したところ焼結密度は約3.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ (理論密度の約75%)であった。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

**【発明の効果】**

本発明によると、希土類元素のセラミックスの原料やセラミックスの焼結助剤などに有用な、フィッシャー径が小さく、比表面積が大きく、且つ結晶子サイズが小さい希土類酸化物が簡便な方法で経済的に製造でき、産業上その利用価値は極めて高いといえる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 石井 政利

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平04-310516(JP,A)

特開昭64-052609(JP,A)

特開平09-315816(JP,A)

Solid State Ionics, 1989年, vol.32/33, p.691-697

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C01F 17/00

CA(STN)

JSTPlus(JOIS)