均一沈殿法によるネオジウム化合物の合成と焼結

渡邊恵美・伊熊泰郎

神奈川工科大学応用化学科, 243-02 厚木市下荻野 1030

Synthesis and Sintering of Neodymium Compounds Prepared by Homogeneous Precipitation Method

Emi WATANABE and Yasuro IKUMA

Kanagawa Institute of Technology, 1030, Simoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02

Neodymium compounds were prepared by mixing $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ solution with hexamethylenetetramine (HMT), urea and NH_4OH . The precipitates were characterized by TG-DTA, X-ray powder diffraction, IR and SEM. The composition of precipitate formed by the HMT method was $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and that by the urea method was NdCO_3OH . The difference in chemical composition was due to the presence of CO_2 in the decomposition product of urea. The particle size of precipitate by the HMT method was uniform but smaller than that by the urea method. Consequently, the powder formed by HMT method was sintered to the highest density at 1300°C .

[Received March 14, 1997; Accepted July 4, 1997]

Key-words: Homogeneous precipitation method, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, NdCO_3OH , Nd_2O_3 , Hexamethylenetetramine, Urea

1. 緒 言

セラミックス多結晶体は通常粉末を焼結して作られるので、焼結の良し悪しは用いる粉末によって左右される。工業的に良い焼結粉末は、適切な形と分布をしていること、できるだけ低温でのか焼により最終的化学組成(例えば酸化物)になること、調製方法が単純で安価であること、などが要求される。この中でも粉末の形状と分布は重要で、均一な大きさの球状粒子^{1),2)}が高密度化に適していることが知られている。

単純で安価に粉末を合成する方法として、溶液中に存在する陽イオン(金属イオン)を、水酸化物、シュウ酸塩等として沈殿させ、これらの熱分解によって酸化物を得ることが昔から行われている。この方法では、例えば可溶性塩の溶液にアンモニアを混合することによって沈殿を生成するが、混合された部分で直ちに沈殿の生成が始まり、溶液が不均一になるため、細かい粒子やその凝集体が発生する。このように、不均一な大きさの粉末が得られるので、良い沈殿をつくるために、希薄な溶液を少しずつ混合することが行われてきた。

このような局部的沈殿を避けるには、溶液濃度やpHを均一に保つことが必要である。その方法として、適当な化学反応によって、沈殿を生成する状態を溶液内に均一に起こす均一沈殿法³⁾がある。この方法で合成された沈殿物は、均一な大きさのものとなりやすい。したがって、焼結性の良いセラミックス原料粉末が得られることが予想される。

均一沈殿法の中でも古くから研究されているのは、沈殿剤に尿素を用いた尿素加水分解法³⁾である。この方法でアルミニウムの化合物を合成することは、何十年前⁴⁾に行われ、最近ではCornilsenとReed⁵⁾やBlendellら⁶⁾も球状の塩基性硫酸アルミニウムを合成している。永島ら⁷⁾はこの方法を用いてチタン酸アルミニウムを作製し、焼結性を研究した。また、AkincとSordelet⁸⁾は、この方法によりネオジウム、セリウム、イットリウムなどの希土類化合物の合成を行い、粉末形状の観察や評価などから反応式を推測した。尿素はよく水に溶けるとともに加熱によって、(1)式

のように加水分解し、溶液のpHを変化させる。加水分解は 70°C 以上で認められる程度となり、 90°C 以上でかなりの速さ

で進行する。加水分解が進行すると溶液のpHは上昇するが、溶液を室温に冷却すればpHの上昇は停止するので、任意のpHで沈殿反応を行うことができる。

水溶液中で分解してアンモニアを生成する物質は他にもあり、FujitaとKayama⁹⁾はヘキサメチレンテトラミン(HMT)を用いて酸化亜鉛を合成しており、ChenとChen¹⁰⁾は、焼結性の良い酸化セリウムを得ている。HMT水溶液を加熱すると、(2)式

に従って分解する。(1)式と(2)式の生成物は異なるので、沈殿剤に尿素を用いる場合とHMTを用いる場合では沈殿物の化学組成が違ってくると思われる。また、沈殿剤に NH_4OH を用いた場合では、混合点で濃度差が生じるため粒子の大きさは不均一となるが、HMT法では沈殿生成を起こさせるような状態が溶液内に均一にできるので、大きさや形の均一な粒子が得られる³⁾と予想される。

希土類元素の化合物は母材としてだけでなく、希土類元素を含む複酸化物や添加剤として広く用いられているので、用途によってその粉末の形状や大きさの要求は異なる。したがって、希土類化合物は均一沈殿法の特性を調べるのに適した物質である。しかし、均一沈殿法により希土類化合物を合成した報告^{8),10)}は少なく、また、一つの元素で複数の均一沈殿法による結果を比較した報告もない。そこで本研究では、希土類元素の中でも比較的生産量が多く、工業的にも使用されやすいネオジウムを用いた均一沈殿法などにおいて、沈殿剤の種類(HMT, 尿素, NH_4OH)が生成物に与える影響を調べ、その生成物の評価を行うとともに、焼結性を調べることを目的として行った。

2. 実験方法

0.05 mol/lの $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (レアメタリック)水溶液に、0.2~2 mol/l尿素(関東化学)水溶液、0.2~2 mol/lのHMT(関東化学)水溶液あるいは0.8~8 mol/lのアンモニア溶液(富山薬品工業)をそれぞれ混合し、HMT法と尿素法では、かくはんしながらホットプレートを用いて平均昇温速度約 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 100°C まで加熱してすぐに放冷し、アン

モニア法では混合液を加熱しないでかくはんした。加熱すると、尿素やHMTは(1)式や(2)式に従って分解され、アンモニアを生成してネオジム化合物が沈殿した。この沈殿物を吸引濾過し、純水で洗浄し、85°Cで約100h乾燥させ、乳鉢で粉碎し粉末試料を得た。

得られた粉末試料の一部をおのおのTG-DTA(理学電機製, Thermoflex TG 8110) にかき、加熱による重量変化から調製された試料の評価を行った。DTA 曲線のピークの前後の温度に電気炉を用いて加熱し、保持時間なしで冷却した試料のX線回折(XRD: Philips 社製, PW-1840) 及び, IR (島津製作所製, IR-408), 走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製, JSM-T20) 観察を行った。

更に、各種合成法により得られた粉末試料を750°Cで1hか焼した後、金型に入れ、98 MPaで5 min, 1軸加圧成形して錠剤を作った。これらの錠剤を電気炉を用いて昇温速度10°C/minで1100~1400°Cに加熱し、そのまま1h保持して焼結体試料とした。その試料の重量と直径、厚さを測定し、かさ密度を計算した。更に焼結体試料の破断面をSEMで観察することにより焼結状況を調べた。

3. 結果と考察

3.1 合成結果

本研究の実験条件に対して、尿素法, HMT 法, アンモニア法では、すべて薄紫色の沈殿物が生成した。

尿素法では、硝酸ネオジム水溶液に尿素水溶液を加えても常温では沈殿物は生成しなかったが、この溶液をかくはん・加熱すると、約75°Cから徐々に白紫色の沈殿物が生じた。これは、尿素の加水分解((1)式の反応)が約75°Cで徐々に起こり、そのとき生じたNH₃と硝酸ネオジムが反応したことが原因である。なお、尿素の分解温度がHMTの分解温度より高いため、尿素法での沈殿の生成速度は、HMT法の場合より遅かった。

HMT法では、硝酸ネオジム水溶液にHMT水溶液を加え常温のままかくはんを行うと、極微量の薄膜状の沈殿を生じた。これはHMT水溶液を調製する際、反応熱(溶解が発熱反応)により水温が上昇し、一部のHMTが分解して沈殿が生成したためと思われる。この溶液をかくはん・加熱すると約40°Cで一度に白紫色の沈殿が生じた。これは、HMTの加水分解((2)式の反応)が約40°Cで起こり、そのとき生じたNH₃と硝酸ネオジムが反応したことによる。

アンモニア法では、硝酸ネオジム水溶液にNH₄OHを加えるとすぐに常温で沈殿が生じた。これは局部沈殿である。

3.2 試料の同定

尿素法で合成した試料のTG-DTA結果を図1に示す。この試料を加熱すると重量は、ほぼ2段階で変化することが分かる。最初、465°Cに吸熱反応を伴う大きな重量減少があり、640, 705°Cに吸熱反応を伴う小さな重量減少があった。これらの変化の前後の温度ごとに試料を加熱しX線回折(XRD)とIRを行った結果も図1に示す。これらの結果から次のことが分かる。沈殿生成物は、常温では α -NdCO₃OH結晶であり、420°Cまで安定であるが、500°CではCO₃²⁻などが減少してNd₂O₂CO₃結晶となり、800°C以上ではHMT法の場合とほぼ同じでNd₂O₃結晶(六方晶と立方晶の混合物)になり、1200°Cでは六方晶Nd₂O₃単相になった。

これらの結果とTG-DTAグラフを対応させてみると、400~500°Cで起こる重量減少(吸熱反応, 465°C)は、 α -NdCO₃OHからNd₂O₂CO₃への変化であると思われる。これはIR結果から400°Cまで存在していたCO₃²⁻ピークが、それ

Fig. 1. TG-DTA, XRD and IR of precipitates obtained by the urea method.

以上では消えていることや、重量減少の実験値(15.6%減少)と理論値(13.6%減少)がほぼ一致することで裏付けられる。600~800°Cで起こる重量減少(吸熱反応, 640, 705°C)は、Nd₂O₂CO₃からNd₂O₃への変化であり、これもまた、実験値(8.57%減少)と理論値(5.62%減少)がほぼ一致することで裏付けられる。

これらの結果をまとめると、尿素法では尿素の加水分解((1)式)を経て、(3)式

に示す反応で沈殿物が生成したと考えられる。更に、この沈殿物を加熱すると、2段階の分解反応

を経て酸化物になったと考えられる。尿素法については、AkincとSordelet⁸⁾も報告しており、上の(4), (5)式の反応は彼らが提案している反応式と一致する。

HMT法で合成した試料のTG-DTA結果を図2に示す。この試料を加熱すると重量は、ほぼ3段階で変化することが分かる。最初、300, 326°Cに吸熱反応を伴う重量減少があり、420°Cに発熱反応を伴う重量減少があり、500~750°Cで熱の入りのない重量減少があった。これらの変化の前後の温度ごとに試料を加熱しXRDとIRを行った結果も図2に示す。これらの結果から次のことが分かる。常温ではNd(OH)₃結晶であったのが、350~380°Cまで加熱すると分解しながらアモルファスとなる。このときCO₃²⁻が少し現れる。470°Cまで加熱するとアモルファスのままCO₃²⁻が増え、更に800°Cに加熱するとCO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻が減少するが、まだそれらを少し残したままNd₂O₃結晶(立方晶と六方晶の混合物)になり、1200°C

Fig. 2. TG-DTA, XRD and IR of precipitates obtained by the HMT method.

Fig. 3. TG-DTA, XRD and IR of precipitates obtained by the NH_4OH method.

では CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- が完全になくなって六方晶 Nd_2O_3 単相になることが分かった。

これらの結果と TG-DTA グラフを対応させてみると、170°C までに起こる微量の重量減少（吸熱反応）は、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 中の水分蒸発と思われる。170~380°C で起こる重量減少（吸熱反応、300, 326°C）は、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ から Nd_2O_3 への変化であり、これは重量減少の実験値（8% 減少）と理論値（5.62% 減少）がほぼ一致することで裏付けられる。350°C の IR 結果で CO_3^{2-} ピークが突然発生していることから、試料に付着していた有機物が少しずつ燃焼し、380~470°C ではこれらが一度に燃焼して発熱反応（420°C）を伴う重量減少があったため CO_3^{2-} が増えたが、これは 500~750°C でゆっくりと消滅したと考えられる。

アンモニア法で合成した試料の TG-DTA 結果などを図 3 に示す。アンモニア法の試料の XRD 結果は HMT 法のものと同様である。しかし、アンモニア法の試料の TG-DTA 結果では 420°C に発熱を伴う反応がない。これはアンモニア法の試料では HMT 法の試料で存在するような有機物がなかったからで、アンモニア法の試料の IR 結果にも CO_3^{2-} の吸収がないことと良く対応する。つまり、アンモニア法と HMT 法の試料の違いは、HMT 法のものには有機物が残っていたが、アンモニア法のものには有機物がないことである。これは、(2) 式の生成物の一つである HCHO が関係している。

図 2 と図 3 の結果をまとめると、次のようになる。HMT では加水分解（(2) 式の反応）時に CO_2 を発生しないため、尿素法とは異なる沈殿が生成し、HMT 法の沈殿物はアンモニア法のものと同じになった。すなわち、HMT 法とアンモニア法では、(6) 式

に示す反応で沈殿物が生成したと考えられる。更に、この沈殿物を加熱すると、HMT 法とアンモニア法の試料は、ほぼ同様の 1 段階の分解反応

を経て酸化物になったと考えられる。しかし、HMT 法のものでは合成時に HCHO が少し取り込まれたようで、420°C でこれが燃焼した点がアンモニア法のものとは異なる。

尿素法の生成物が (3) 式で示したように NdCO_3OH であり、HMT 法やアンモニア法の生成物が $\text{Nd}(\text{OH})_3$ であったのは、沈殿剤の分解生成物における CO_2 の有無が関係している。これは Tareen と Kutty¹¹⁾ の $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系状態図と良く一致する。すなわち、 CO_2 の存在下では NdCO_3OH はかなり安定であると思われる。Tareen と Kutty の状態図から、 H_2O の存在下で $\text{Nd}(\text{OH})_3$ を加熱すると、800~900°C で NdOOH が生成することが予想される。しかし、反応式 (7) 式に示すように、本実験では NdOOH を経由しないで Nd_2O_3 となった。これは本実験での加熱が、 H_2O の少ない雰囲気で行われたためと解釈される。

3.3 試料の SEM 観察

沈殿剤の濃度を変化させたときの沈殿物粒子の形状変化を図 4 に示す。この図に見られるように、アンモニア法では、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液とアンモニア水が混合された部分で直ちに沈殿の生成が始まるため、溶液内に濃度差が生じ粒子の大きさが不均一となった。しかし、HMT 法と尿素法では、沈殿剤を加熱して初めて NH_3 が生成するので、沈殿生成を起こさせる状態を溶液内に均一に作ることができる。そのため、粒子の大きさは均一となった。粒子の形は、尿素法では長さが 2.3~3.2 μm の八面体粒子であったが、HMT 法では長さが 0.5~0.7 μm の棒状粒子であり、尿素法のものに比べかなり細かいものであった。なお、これらの沈殿物を 800°C まで加熱して SEM

Fig. 4. SEM micrographs of particles obtained by different concentrations of precipitant: (a) HMT method, (b) urea method and (c) NH_4OH method.

で観察したが、粒子の大きさや形に変化は見られなかった。

図4では沈殿剤の濃度が高いと粒子が細くなることが分かる。これは、濃度が高いと沈殿剤が多量に加水分解を起こすことが原因であると考えられる。加水分解量が多ければ、溶液中には NdCO_3OH や $\text{Nd}(\text{OH})_3$ の結晶核が多量に生じる。しかし、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ の濃度は同じなので、沈殿が大きくなる前に溶液中の Nd^{3+} がなくなり、細かい粒子となってしまったと思われる。

3.4 試料の焼結

図5に成形体の焼結後の相対密度（かさ密度）と収縮率の結果を示す。アンモニア法の試料では、焼結温度が高くなっても相対密度に著しい変化が見られず、すべての温度でかなり低い値となった。また、収縮率においても著しい変化は見られなかった。これはこの試料が1100℃でも焼結していることが原因と思われる。つまり、アンモニア法の試料では1100℃より

も低温で焼結し始めたため、高温では駆動力がなくなり、温度による違いが見られなかったと考えられる。それにもかかわらず、高い相対密度が得られなかったのは、アンモニア法で得られた粉末粒子が、図4に見られるように合成段階で部分的に凝集していることが原因と考えられる。凝集した部分は、低温でも焼結したが、この部分は大きな粒子となって、それ以上焼結せず、相対密度が上がらなかったと考えられる。なお、アンモニア法の未焼結成形体は非常に脆く、本実験においても加熱時に、ひび割れを起こしてしまった。

HMT法と尿素法の試料では（図5）、焼結温度の上昇とともに相対密度と収縮率は共に著しく上昇しており、1300℃以上ではほぼ一定となっている。これは1300℃で焼結がかなり進行していることを示している。これらの試料では粒子の大きさが均一なので、アンモニア法のものより良く焼結したと思われる。なお、1300～1400℃の焼結においてHMT法の試料の相対密度が最も高く、次いで尿素法のものとなった。これは、HMT法で得られた粉末粒子が尿素法の粒子よりも細かいため焼結しやすく、高密度になったものと考えられる。このことはChenとChen¹⁰⁾が酸化セリウムの焼結において、粒子の細かい方が良く焼結したと報告していることと類似している。高密度焼結体を得る立場から考えると、三つの合成法の中では、HMT法が最も良い方法であると結論できる。

4. 結 論

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に尿素水溶液、HMT水溶液、あるいは NH_4OH を加えて沈殿を生成し、それらをTG-DTA, XRD, IR, SEM, 焼結などで評価した結果、以下のことが分かった。

(1) HMT法とアンモニア法の沈殿物は $\text{Nd}(\text{OH})_3$ であったのに対し、尿素法では加水分解時に CO_2 が発生するため、 NdCO_3OH を生成した。このように CO_2 の有無で、沈殿物に違いが生じた。

Fig. 5. Shrinkage and relative density (bulk density) of sintered compacts (theoretical density = 7.327 g/cm^3).

(2) HMT 法とアンモニア法の沈殿物を加熱すると、 $\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ (立方晶) $\rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ (六方晶) と変化した。
尿素法の試料は、 $\alpha\text{-NdCO}_3\text{OH} \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ (立方晶) $\rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$ (六方晶) と変化した。
(3) アンモニア法では局部沈殿を起こすため沈殿物の粒子の大きさは不均一となったが、HMT 法や尿素法では均一沈殿のため粒子の大きさは均一となった。また、尿素法の粒子は $2.3 \sim 3.2 \mu\text{m}$ と大きく均一であったが HMT 法の粒子は $0.5 \mu\text{m}$ と細かいものであった。
(4) 試料を $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼結すると、アンモニア法の試料の密度は温度にあまり依存せず、80% ぐらいであった。尿素法、HMT 法の試料の密度は温度とともに高くなり、特に $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ において HMT 法のものが最も高くなった。 Nd_2O_3 の高密度焼結体を得るには、HMT 法が一番良い合成法である。

文 献

- 1) E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199-201 (1982).
- 2) 池本 正, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯協, **93**, 261-66 (1985).
- 3) セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会編, “セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—”, 日本セラミックス協会 (1992) pp. 17-33.
- 4) H. H. Willard and N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190-96 (1937).
- 5) B. C. Cornilsen and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1199 (1979).
- 6) J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 797-802 (1984).
- 7) 永島聡子, 小川友成, 加藤昭夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 309-11 (1994).
- 8) M. Akinc and D. Sordellet, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**[3A], 232-38 (1987).
- 9) K. Fujita and I. Kayama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 619-23 (1980).
- 10) P.-L. Chen and I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1577-83 (1993).
- 11) J. A. K. Tareen and T. R. N. Kutty, *J. Cryst. Growth*, **50**, 527-32 (1980).