現在使用中の純水の比抵抗は18mΩ以上である。

4. 結 言

当社のゲルマニウム製錬は、現在、酸化ゲルマニウムまでの生産に全力を注ぎ、その間品質改善に努めつつ全国消費量（電子メーカー自身での回収分を除く）の約1/3の酸化ゲルマニウムを生産、供給している。

第1表からも解るように、わが国では、民生用機器への需要が中心となり、ゲルマニウムトランジスタ、ダイ

オードの生産量は順増しているが、それに反し、ゲルマニウムの需要は横這い傾向である。これはトランジスタ、ダイオードまでの、ゲルマニウムの歩留りが向上したためと考えられる。また、半導体材料として、シリコンの伸びが著しく、集積回路の出現もあつてゲルマニウムの需要が急減することはないにしても、このままでは、将来は楽観できないであろう。今後は、ゲルマニウムの半導体以外の用途の開発がのぞまれる。

高 純 度 酸 化 イ ッ ト リ ウ ム の 製 造

Production of High Pure Yttrium Oxide

平 山 博*
Hiroshi HIRAYAMA

最近カラーテレビが耐久消費材として非常に伸長し、これにともなう技術的進歩も目を見はらせるものがあるが、なかでもカラーテレビの最も欠点とされていた赤色蛍光体がイットリウム—ユーロピウムを用いるRE系に変換した結果、輝度で在来の硫化亜鉛系のものに比較して数10%も高いものとなったことは特筆されてもよいと考えられる。

このRE系蛍光体への切換えは1965年頃より始つたが現在ではすべてのカラー管がRE赤色蛍光体で切換わりカラーブラウン管の増産と相まつてイットリウム、ユーロピウムの需要は急激に増加し、近い将来イットリウムとして2t/月程度の使用も予想されている。

イットリウムを含む各種REの分離については武生工場金属研究所において昭和38年より研究を開始し、とくにイオン交換分離法による高純度希土の分離については東北大学工学部萩原善次教授のご指導を受け、各種の希土を高品位で得る技術を確立することができた。ついで昭和41年7月にこの技術に基いたイットリウムの生産パイロットプラント50kg/月を設け、各需要家に試作品を提供の結果、極めて高品位であるとの評価を得たので、昭和42年5月さらに武生工場内に1t/月の生産プラントを建設し本格的な生産を開始した。

RE（イットリウムを含むランタニド）の研究の歴史はほとんど分離のために費されているといつても過言でなく、各種の分離精製法が検討されている。

- ① 分別沈殿法
- ② 分別結晶法
- ③ 熱分解を利用する方法
- ④ クロマトグラフィ（イオン交換分離法）

⑤ 溶媒抽出法

上記の分離精製法のうち現在工業的な分離法として④および⑤が利用されている。イットリウムについては、American Potash & Chem. Corp., Michigau Chem. Corp., Research Chem. および Pechney 等が④のイオン交換分離法によつて生産しており、Thorium Corp. および Yttrium Corp. of America が⑤の溶媒抽出法によつて生産しているといわれる。わが国においても日本イットリウム社が、イオン交換分離設備を設けたが、英国にて開発された溶媒抽出の技術を導入し、昭和43年工場を建設する予定である。

イオン交換法は高品位製品の製造に適していることは周知であるが、ただ1サイクルの生産が数カ月に及ぶという生産性の低い欠点があつた。信越化学ではこれを数分の一に短縮することに成功し、非常に生産性を高めることができた。

イットリウムの生産工程図は第1図のとおりである。

原料鉱石は主として Xenotime 鉱を使用しており、Gadolinite 鉱も多少使用することがある。Xenotime は主成分がイットリウム属REの磷酸塩で、Monazite 鉱と共存し、磁力選鉱によつて分離される。この組成の一例は第1表のとおりで極めてイットリウムに富む鉱石でありその主生産地はマレー、ブラジルおよび南アフリカ等である。

第1表 Xenotime 分析例 (%)

T. RE ₂ O ₃	[Ce] ₂ O ₂	ThO ₂	(Y) ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅
56.18	4.35	0.85	43.2	31.5	29.59
FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	Ig. loss
3.30	1.91	3.03	0.95	tr	0.13

* 信越化学工業株式会社 武生工場希土課長

第1図 高純度酸化イットリウム生産工程

第2図 REのイオン交換分離法

この鉱石を 200~300mesh に粉砕し、90%硫酸で分解して水溶性の硫酸塩に変換する。さらに水で抽出してイオン交換分離塔に供給する。

イオン交換法による RE の分離は 1945 年以降米国の Ames 研究所で、Dr. Spedding が開発した置換クロマトグラフィーを基本形とするものである(第2図)。

イオン交換樹脂を充填したイオン交換塔に RE の硫酸塩溶液を流して、混合希土吸着帯を作る。また硫酸銅溶液を吸着させた保持帯を作る。この両帯を直列に連結して溶離剤を流す。溶離剤として有機酸(クエン酸、マレイン酸、ラク酸等)、またはポリアミノ酸(NTA, EDTA, HEDTA, DTPA等)が使用される。RE は溶離の過程においてイオン交換樹脂への吸着性の点、溶離剤との塩または錯化物の安定性の差によって各希土間の分離が可能となる(第3図)。

イットリウムを含む各種 RE を分離するための工業的な溶離剤として現在一般的に使用されているのは EDTA であり、この EDTA を溶離剤として使用する場合は各種イオンの溶出順序は第2表のとおりである。

第2表 EDTAを溶離剤とした場合の溶出順序
(0.015 MEDTA, pH 8.4)

Co ³⁺	Bi ³⁺	Fe ³⁺	Sc ³⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Th ⁴⁺
Pb ²⁺	Lu ³⁺	Yb ³⁺	Zn ²⁺	Tm ³⁺	Co ²⁺	Er ³⁺
Cd ²⁺	Al ³⁺	Ho ³⁺	Dy ³⁺	Y ³⁺	Tb ³⁺	Gd ³⁺
Sm ³⁺	Fe ²⁺	UO ₂ ²⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺	Mn ²⁺	Ce ³⁺
La ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	

この溶出順序より明らかなように、イットリウムの分離ではこれに隣接するディスプロシウムおよびテルビウムの分離が問題であり、この両元素の含有量でもってイットリウムの純度を判定してもほとんど差支えない。この分離効率は蒸留と同様に全還流状態を考慮して HETP

(Height Equivalent of Theoretical Plate) で表示されており、錯化剤そのものの特性、濃度および組成によって変化し、また使用される交換樹脂の粒子の大きさ、交換容量および架橋度によっても影響を受けるが、さらに溶離剤を流す際の流速およびイオン交換塔の長さ、直径等によっても変化する。信越化学の生産では分離状態が極めて良好で、Dy₂O₃, 5ppm 以下、また Tb₄O₇, 10

第3図 2種の混合希土の分離過程

ppm 以下であり、分析の限界を下廻る高純度品が生産可能となつている。このように分離され、溶出されたイットリウムは EDTA 錯塩の形であるため、これに塩酸を加えて EDTA を除去し、さらに修酸を加えて修酸塩で回収する。このイットリウム修酸塩は乾燥後 800~1,000 °C に加熱し、分解させてイットリウム酸化物を得る。

以上高純度酸化イットリウムの分離について述べたが

その他の希土類元素についてもほぼ同様の方法によつて分離することが可能である。

カラーテレビのブームに乗つたイットリウムの需要増が契機となつて、その他の希土類元素の用途がさらに開発され、Lean and Hungry Industry といわれる希土類工業が化学工業の一角にその特異な存在を認められる日もそう遠くはないと思われる。

イットリウムおよび希土の高純度品

High Grade Products of Yttrium and Rare Earths

正 会 員 金 子 修*

Shū KANEKO

1. は じ め に

週期律表の 21 番元素 Sc, 39 番元素 Y, 57 番元素 La の 3 元素は原子構造上の f-電子を含まず、したがつて 4f-電子軌道を電子が 1 個ずつ埋めてゆく 58 番元素 Ce 以下 71 番元素 Lu までの 14 元素 (レアアース元素) とは区別されねばならないものであるが両者は外殻電子軌道が同一ないし類似しているために化学的に性質が似かよつた面が多く、従来しばしばこれらの元素群を総括してレアアースと呼ぶことも多い。ここでは単に便宜上この総称を用いる (第 1 表参照)。

2. 日本イットリウムの設立

日本イットリウム (NYC) 社は 1966 年 4 月高純度酸化イットリウムおよびその関連物質 (希土類) の生産を目的として三井金属鉱業株式会社と東北金属工業株式会社の折半出資によつて設立されたこの分野における日本のパイオニアに属する。わが国においてはこれだ La,

Ce などの原子量の軽い、いわゆる軽希土製品が工業的に生産されており主にライター石、研磨材、光学原料などに使用されていた。

レア・アースの高純度製品の精製研究は 1956 年モナザイト鉱を原料として三井金属鉱業において開始され、1958 年同鉱石より原子炉級高純度酸化トリウムの溶媒法による精製研究に重点がおかれ、各レア・アース等の不純物合計 Boron 換算 10ppm 以下の ThO₂ を 100kg/月のパイロットプラントで連続生産する精製法ならび分析技術が 1959 年確立された。この研究と併行して 1958 年ゼノタイム鉱約 12t を入手し、前記研究により得られた分析技術を駆使しイオン交換法による高純度酸化イットリウムの精製法に取組み 1960 年 12 月わが国では初めて数 kg バッチの 99.99% 以上の製品を連続生産する技術を確認し 1961 年以降 YIG 用に一部の市販を開始した。

また東北金属工業では 1960 年以降イットリウム-鉄-ガーネット (YIG) の研究およびイットリウムの分離研究を行なつており、1964 年には自作の Y₂O₃ で YIG 製

第 1 表 レア・アースの性質

原子番号	元 素 名	記号	融点 (°C)	沸点 (°C)	原子価	3 価イオン の 色	原 子 配 列							
							4 s	4 p	4 d	4 f	5 s	5 p	5 d	6 s
21	Sc	Sc	1,539	2,832	3	無色								
37	Y	Y	1,523±8	3,337	3	無色								
57	La	La	920±5	3,454	3	無色	2	6	10		2			
58	Ce	Ce	798±3	3,257	3,4	無色	2	6	10	1	2	6	1	2
59	Pr	Pr	931±4	3,212	3,4	無色	2	6	10	2	2	6	1	2
60	Nd	Nd	1,010	3,127	3	無色	2	6	10	3	2	6	1	2
61	Pm	Pm	1,080±10	(2,460)	3	無色	2	6	10	4	2	6	1	2
62	Sm	Sm	1,072±5	1,778	2,3	赤	2	6	10	5	2	6	1	2
63	Eu	Eu	822±5	1,597	2,3	桃	2	6	10	6	2	6	1	2
64	Gd	Gd	1,311±1	3,233	3	黄	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Tb	Tb	1,360±4	3,041	3,4	無色	2	6	10	8	2	6	1	2
66	Dy	Dy	1,409	2,335	3	紫	2	6	10	9	2	6	1	2
67	Ho	Ho	1,470	2,720	3	黄	2	6	10	10	2	6	1	2
68	Er	Er	1,522	2,510	3	桃	2	6	10	11	2	6	1	2
69	Tm	Tm	1,545±15	1,727	2,3	黄	2	6	10	12	2	6	1	2
70	Yb	Yb	824±5	1,193	2,3	赤	2	6	10	13	2	6	1	2
71	Lu	Lu	1,656±5	3,315	3	無色	2	6	10	14	2	6	1	2

* 日本イットリウム株式会社常務取締役