

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4831462号
(P4831462)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 F 17/00 (2006.01)

C O 1 F 17/00

A

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-139566 (P2005-139566)
 (22) 出願日 平成17年5月12日(2005.5.12)
 (65) 公開番号 特開2006-315900 (P2006-315900A)
 (43) 公開日 平成18年11月24日(2006.11.24)
 審査請求日 平成20年5月9日(2008.5.9)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 渡辺 昭輝
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

審査官 村守 宏文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】テルビウム酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ 及び Tb_7O_{12} の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Tb_4O_7 または加熱によって Tb_4O_7 に分解される Tb_4O_7 前駆体化合物を一次吸熱反応温度以上、二次吸熱反応温度以下の温度で加熱処理後、冷却速度を制御することによって、出発物質とはテルビウム対酸素比の異なる2種類の定比組成テルビウム酸化物のうちの何れかに転換し、 $Tb_{11}O_{20}$ で表される室温で安定な三斜晶系テルビウム酸化物、または Tb_7O_{12} で表される室温で準安定な六方晶系テルビウム酸化物の何れか一つの定比組成テルビウム酸化物を得ることを特徴とした、 Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記冷却速度を、徐冷によって実行し、これによって、 $Tb_{11}O_{20}$ で表されるテルビウム酸化物に転換し、三斜晶系に属する安定な定比組成酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ を得ることを特徴とした、請求項1に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

【請求項3】

前記冷却速度を、急冷によって実行し、これによって、 Tb_7O_{12} で表されるテルビウム酸化物に転換し、六方晶系に属する準安定な定比組成酸化物 Tb_7O_{12} を得ることを特徴とした、請求項1に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

【請求項4】

10

20

前記一次吸熱反応温度、及び二次吸熱反応温度がそれぞれ 536、936 である、請求項 1 に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、三斜晶系の構造を有する安定な化合物 $Tb_{11}O_{20}$ 及び六方晶系の構造を有する準安定な化合物 Tb_7O_{12} の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、希土類酸化物は Ln_2O_3 (ここで Ln は希土類元素である) の化学式で表されるが、そのうち Ce 、 Pr 、 Tb の 3 種の元素については、その各酸化物は、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 で表される。すなわち、これら 3 種の元素の価数は何れも 3 価より大きい。

【0003】

特に、近年、 $Tb-O_2$ 系の相平衡を酸素分圧制御下で検討する試みがなされ、その結果、化学式 Tb_4O_7 で表される化合物は、実際には単一相ではなく、 $Tb_{11}O_{20}$ で表される化合物と Tb_7O_{12} で表わされる化合物の混合物であることが明らかにされ、論文に掲載、報告されている(例えば、非特許文献 1、2)。しかしながら、当該物質が混合物かどうかの当否も含め、物質を構成する化合物の混合組成を正確に規定することは、必ずしも簡単なことではなく、これまでは便宜上、酸化物組成を Tb_4O_7 として取り扱うことが一般的であり、この表示でさしたる不都合はなかった。

【0004】

ところが、近年、テルビウム Tb の酸化物を各種用途に使用することが盛んに行われるようになってきた。その一例として例えば、テルビウム酸化物はレーザー材料や、蛍光体材料、光磁気材料等に使用されている。これらの用途における材料設計においては、通常、テルビウム酸化物は、他の酸化物との複合酸化物として設計されている。このような材料設計においては、通常、使用される材料は、組成の不確定なものよりも組成の確定した、定比組成のテルビウム酸化物が求められ、必要とされることは当然の理といえる。

【0005】

このような背景の下で、従来、価数が 3 より大きいテルビウムの三斜晶系に属する定比組成酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ や、同じく価数が 3 より大きい六方晶系に属する定比組成酸化物 Tb_7O_{12} を合成するプロセスは、以下に示すように、酸素分圧制御の下で長時間の熱処理を必要としていた。

【0006】

すなわち、文献によると、三斜晶系に属する定比組成酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ の合成方法は、出発原料の Tb_4O_7 を還元雰囲気下で 1000 で 2 日間加熱して、一旦、3 価の酸素化合物 Tb_2O_3 とした後、酸素分圧を $1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ から 380 Torr へ高め、温度は 250 として 16 日間保持することにより達成されたことが報告されている(例えば、非特許文献 3)。

【0007】

また、同じ文献によると、六方晶系に属する定比組成酸化物 Tb_7O_{12} の合成方法は、前記と同様、出発原料の Tb_4O_7 を還元雰囲気下で 800 で加熱した後、1009 に高め、2 時間保持した後、686 で酸素分圧を 12.9 Torr に高め、125 時間保持することにより得ることができたとの報告が掲載されている(非特許文献 3)。その何れの合成プロセスも、長時間にわたる加熱と酸素分圧のコントロールを必要とし、非常に厄介な手間のかかる手法によるものであった。

【0008】

【非特許文献 1】Z. C. Kang and L. Eyring, J. Alloys and Compd., 249, 206 (1997).

10

20

30

40

50

【非特許文献2】足立吟也 編著 「希土類の科学」化学同人、1999年。

【非特許文献3】J. Zhang, R. B. Von Dreele and L. Eyring, J. Solid State Chem., 104, 21 (1993) .

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、近年需要の高まりと共に材料の高度化が求められている、極めて複雑で長時間を要していた定比組成のテルビウム酸化物を、簡単なプロセスによって提供しようというものである。すなわち、空气中、室温で安定に存在する三斜晶系に属する定比組成のテルビウム酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ 及び室温で準安定である六方晶系に属する定比組成の Tb_7O_{12} を、それぞれ簡単なプロセスによって合成し、提供することを狙いとするものである。特に、酸素分圧を制御することなく、単に出発物質を空气中で熱処理するだけで再現性を以って製造し、提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者においては、市販の粉末状酸化テルビウム(Tb_4O_7)を十分に脱水した上で、さらに高温にまで昇温加熱し、その過程で生成する結晶をX線回折法によって同定し、さらには示差熱分析によって、その熱的挙動を解析した。その結果、空气中、600で熱処理後、徐冷した際の該酸化物を粉末X線回折法によって結晶構造を測定した結果、図1に示すような回折パターンが得られた。このパターンを解析した。その結果、従前の認識によれば、 $Tb_{11}O_{20}$ と Tb_7O_{12} との混合物とが同定されるものと予想されるのに対し、意外なことに実際には、このプロセスによって、格子定数 $a = 6.509$ 、 $b = 9.817$ 、 $c = 6.482$ 、 $\alpha = 89.95^\circ$ 、 $\beta = 99.94^\circ$ 、 $\gamma = 95.86^\circ$ の三斜晶系に属する $Tb_{11}O_{20}$ の単一相が生成したことが分かった。すなわち、従来報告されていた $Tb_{11}O_{20}$ の格子定数とほぼ同一であった(非特許文献3)。

【0011】

さらに、こうして得られた $Tb_{11}O_{20}$ 単一相を熱天秤・示差熱分析によって同時測定した結果、図2に示す通りの結果が得られた。測定に用いた試料の量は概略100mgで、昇降温速度は毎分10で測定を行った。その結果、室温から1100までの昇温過程で536と936に顕著な吸熱ピークが認められ(以下、536を一次吸熱反応温度、936を二次吸熱反応温度という)、この温度で相転移が生じていることが明らかにされた。

【0012】

すなわち、この熱的分析の結果、536より低い温度域で安定な低温相と、536から936の中間温度域で安定な中間相と、936より高温域で安定な高温相の3相が存在することが明らかにされた。また、前者536における転移では重量変化が0.84%、後者936における転移では1.5%の減少であった。該中間相をさらに検討するために、 Tb_4O_7 を850で20時間保持した後、室温へ急冷した。この急冷後の試料の粉末X線回折パターンは、図3に示すとおりであった。この結果は、格子定数が $a = 9.919$ 、 $c = 9.262$ の六方晶系に属する Tb_7O_{12} の単一相であった。実際、 $Tb_{11}O_{20}$ から Tb_7O_{12} への酸素の放出による重量減少の計算値は0.88%であり、図2の実測値0.84%とは誤差の範囲でほぼ同一であった。換言すれば、中間相である Tb_7O_{12} は急冷されて、室温で準安定に存在する化合物であることが分かった。

【0013】

すなわち、本発明者は、空气中、室温で安定に存在する三斜晶系に属する定比組成のテルビウム酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ と、室温で準安定な六方晶系に属する定比組成のテルビウム酸化物 Tb_7O_{12} を、それぞれ酸素分圧制御法によることなく、単に空气中での熱処理にのみによって製造しえることを知見したものである。

【0014】

10

20

30

40

50

さらに要約すると、本発明者は、 Tb_4O_7 または加熱することにより Tb_4O_7 に分解される Tb_4O_7 前駆体化合物から出発し、これら出発物質を一次吸熱反応温度536 から二次吸熱反応温度936 のあいだの温度で空気中で熱処理後、徐冷することによって、三斜晶系の構造を有する安定な化合物 $Tb_{11}O_{20}$ を製造しえること、あるいは、該出発物質を一次吸熱反応温度536 から二次吸熱反応温度936 のあいだの温度で空気中で熱処理後、急冷することによって、六方晶系の構造を有する準安定な化合物 Tb_7O_{12} を製造しえるという、重要な知見を得た。

【0015】

本発明は、以上の知見に基づいてなされたものであり、その構成は以下の通りである。

(1) Tb_4O_7 または加熱によって Tb_4O_7 に分解される Tb_4O_7 前駆体化合物を一次吸熱反応温度以上、二次吸熱反応温度以下の温度で加熱処理後、冷却速度を制御することによって、出発物質とは異なる酸化物であってテルビウム対酸素比の異なる2種類の定比組成のテルビウム酸化物のうちの何れかに転換し、 $Tb_{11}O_{20}$ で表される室温で安定な三斜晶系テルビウム酸化物、または Tb_7O_{12} で表される室温で準安定な六方晶系テルビウム酸化物の何れか一つの定比組成テルビウム酸化物を得ることを特徴とした、 Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

(2) 前記冷却速度を、徐冷し、これによって、 $Tb_{11}O_{20}$ で表されるテルビウム酸化物に転換し、三斜晶系に属する安定な定比組成酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ を得ることを特徴とした、(1)項に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

(3) 前記冷却速度を、急冷し、これによって、 Tb_7O_{12} で表されるテルビウム酸化物に転換し、六方晶系に属する準安定な定比組成酸化物 Tb_7O_{12} を得ることを特徴とした、(1)項に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

(4) 前記一次吸熱反応温度、及び二次吸熱反応温度がそれぞれ536 、936 である、(1)項に記載する Tb_4O_7 とは異なる定比組成のテルビウム酸化物の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、 Tb_4O_7 に近似しているが、二種類の酸化物の混合物である Tb_4O_7 とは異なり、テルビウム対酸素比の明確な2種類の単一相の定比組成のテルビウム酸化物を簡単な熱処理プロセスのみによって合成し、提供するものである。

本発明によって得られる定比組成のテルビウム酸化物は、一つは、 $Tb_{11}O_{20}$ で表される三斜晶系に属する安定な定比組成酸化物であり、もう一つは Tb_7O_{12} で表される六方晶系に属する準安定な定比組成酸化物である。本発明のプロセスは、従来の複雑で長時間を有していた熱処理と酸素分圧制御によるプロセスに比し、極めて簡単化され、定比組成のテルビウム酸化物の量産化、低コスト化を可能ならしめるものである。本発明によって得られる定比組成のテルビウム酸化物は、従来の市販試薬 Tb_4O_7 とは異なり、単一結晶構造の確定した定比組成の酸化物であるから、他の酸化物との組み合わせによる複合酸化物の合成に際しては、組成の不確定な Tb_4O_7 に依存しているよりもはるかに有利であることは理の当然で、今後、テルビウム酸化物を使用する各種用途における材料設計に果たす役割は非常に大きい。今後、 Tb_4O_7 で表示されているテルビウム酸化物に代り大いに使用され、産業の発展に寄与するものと期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の三斜晶系の構造を有するテルビウム酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ は、以下の手順で製造することができる。すなわち、 Tb_4O_7 または加熱されることにより Tb_4O_7 に分解される化合物を536 から936 のあいだの温度で空気中で熱処理後、徐冷することにより得られる。また、六方晶系の構造を有するテルビウム酸化物 Tb_7O_{12} は、 Tb_4O_7 または加熱されることにより Tb_4O_7 に分解される化合物を536 から936 のあいだの温度で空気中で熱処理後、急冷することにより得られる。

【0018】

$Tb_{11}O_{20}$ の合成に際して、図2の結果から536 より高い温度の熱処理後、急冷す

10

20

30

40

50

ると Tb_7O_{12} の混入が生ずる。また、 Tb_7O_{12} の合成で、936より高温から急冷すると、体心立方晶のC型希土類酸化物構造を有する不定比組成($TbO_{1.54} \sim TbO_{1.61}$)の高温相が混入してしまう。加熱されることにより Tb_4O_7 に分解される化合物としては、例えば、硝酸テルビウム($Tb(NO_3)_3$)や蔞酸テルビウム($Tb_2(C_2O_4)_3$)など分解性化合物が挙げられる。

【実施例1】

【0019】

次に本発明の実施例を示す。純度が、99.9%以上の酸化テルビウム(Tb_4O_7)の粉末5gを、白金ルツボに充填し、電気炉を用い空气中で室温から加熱し始め600で10時間保った後、炉の電源を切り、試料を炉中で放冷することにより徐冷し、室温で炉から取り出した。

10

【0020】

図1に示すように、生成物の粉末X線回折パターンは、格子定数が $a = 6.509$ 、 $b = 9.817$ 、 $c = 6.482$ 、 $\alpha = 89.95^\circ$ 、 $\beta = 99.94^\circ$ 、 $\gamma = 95.86^\circ$ の三斜晶系で完全に説明可能であり、その結果、 $Tb_{11}O_{20}$ の単一相であることが認められた。

【0021】

得られた $Tb_{11}O_{20}$ の熱天秤・示差熱分析同時測定結果を図2に示す。室温から1100までの昇温過程で536と936に顕著な吸熱ピークが認められ、相転移が生じていることがわかる。また、前者の転移では重量変化が0.84%の減少であり、後者の転移では1.5%の減少である。冷却過程においても、2個の相転移に対応する発熱ピークが認められるので、これらの転移は可逆的である。936以上の高温相は体心立方晶のC型希土類酸化物構造を有する不定比組成($TbO_{1.54} \sim TbO_{1.61}$)であるが、536から936までの温度領域に存在する中間相は、後述するように、定組成の Tb_7O_{12} であることが判明しており、その結果、 $Tb_{11}O_{20}$ から Tb_7O_{12} への酸素の放出による重量減少の計算値は0.88%であり、図2の実測値0.84%と誤差の範囲でほぼ同一と見なせる。

20

【実施例2】

【0022】

純度が、99.9%以上の酸化テルビウム(Tb_4O_7)の粉末3gを、白金ルツボに充填し、電気炉を用い空气中で室温から加熱し始め830で15時間保った後、ルツボを電気炉から取り出し、エアー・ブローにより室温へ急冷した。

30

【0023】

図3に示すように、生成物の粉末X線回折パターンは、格子定数が $a = 9.919$ 、 $c = 9.262$ の六方晶系で完全に説明可能であり、その結果、 Tb_7O_{12} の単一相であることが認められた。

【産業上の利用可能性】

【0024】

テルビウムの各種用途にレーザー材料、蛍光体材料、光磁気材料等が挙げられるが、その何れも、材質の高度化が求められている。テルビウム酸化物は、単独で使用する以外に、他の酸化物との複合酸化物の形態で使用されることが多く、その場合、厳密な材料設計が求められる。本発明は、従来は研究の段階にすぎなかった段階から、実用段階のレベルに現実化するものであり、組成の確定したテルビウム酸化物 $Tb_{11}O_{20}$ あるいは Tb_7O_{12} の量産化と低コスト化をもたらし、またこれらの定比組成のテルビウム酸化物を出発原料として使用することにより、正確な組成の複合酸化物設計が可能となり、特性の向上に資するもので、本発明は、今後大いに使用され、利用され、普及することが期待される。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

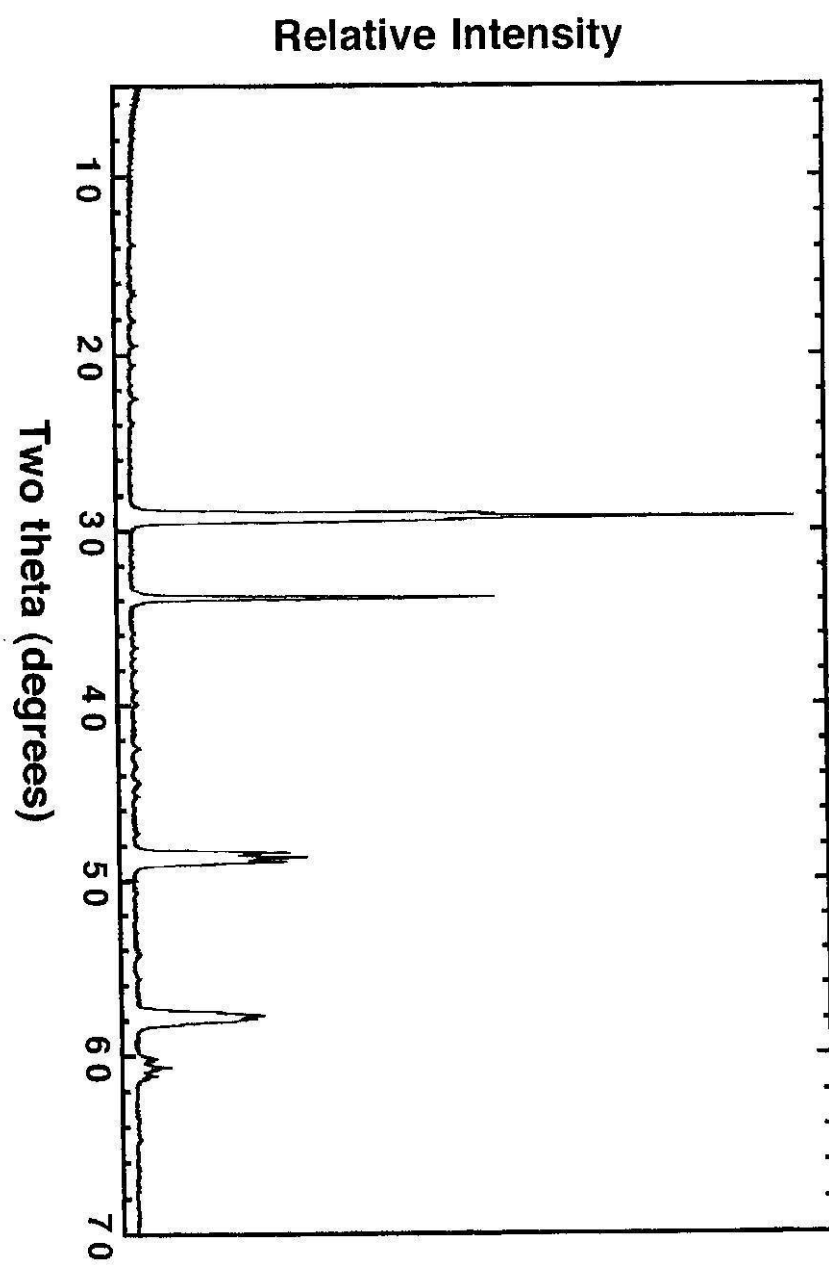
【図1】本発明の $Tb_{11}O_{20}$ の粉末X線回折結果を示す図。入射X線はCuK α 線である。

50

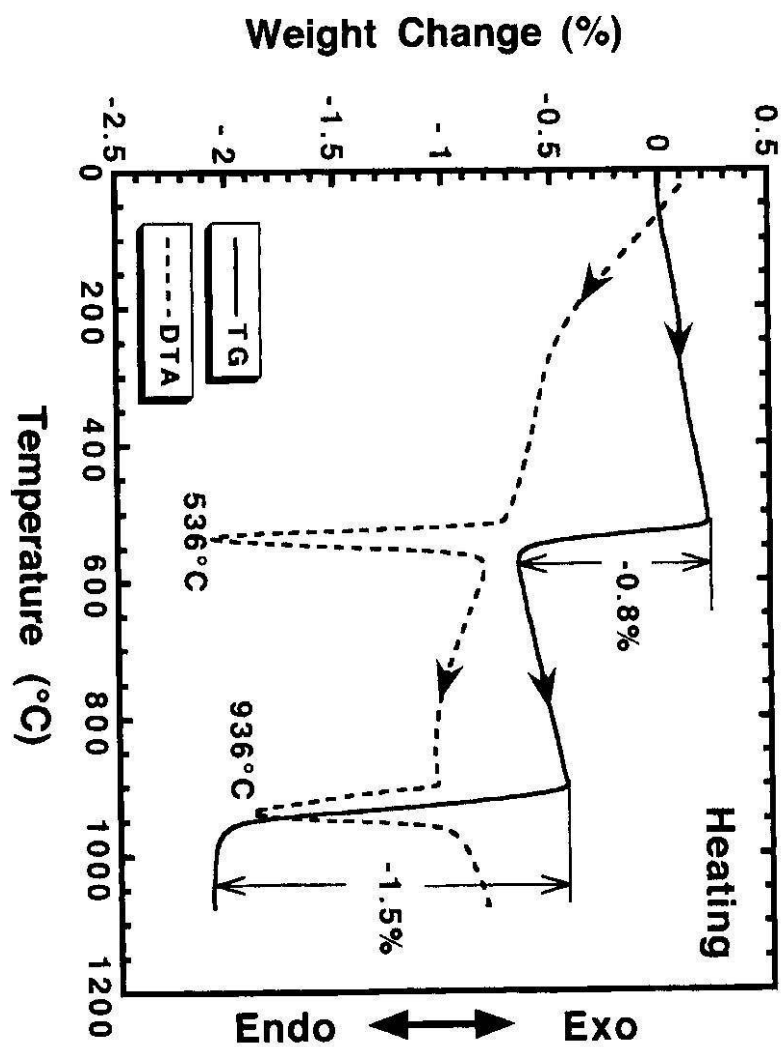
【図 2】本発明の $Tb_{11}O_{20}$ の昇温過程における熱天秤・示差熱分析同時測定結果を示す図。昇温速度は毎分 10°C である。

【図 3】本発明の Tb_7O_{12} の粉末 X 線回折結果を示す図。入射 X 線は $Cu K\alpha$ 線である。

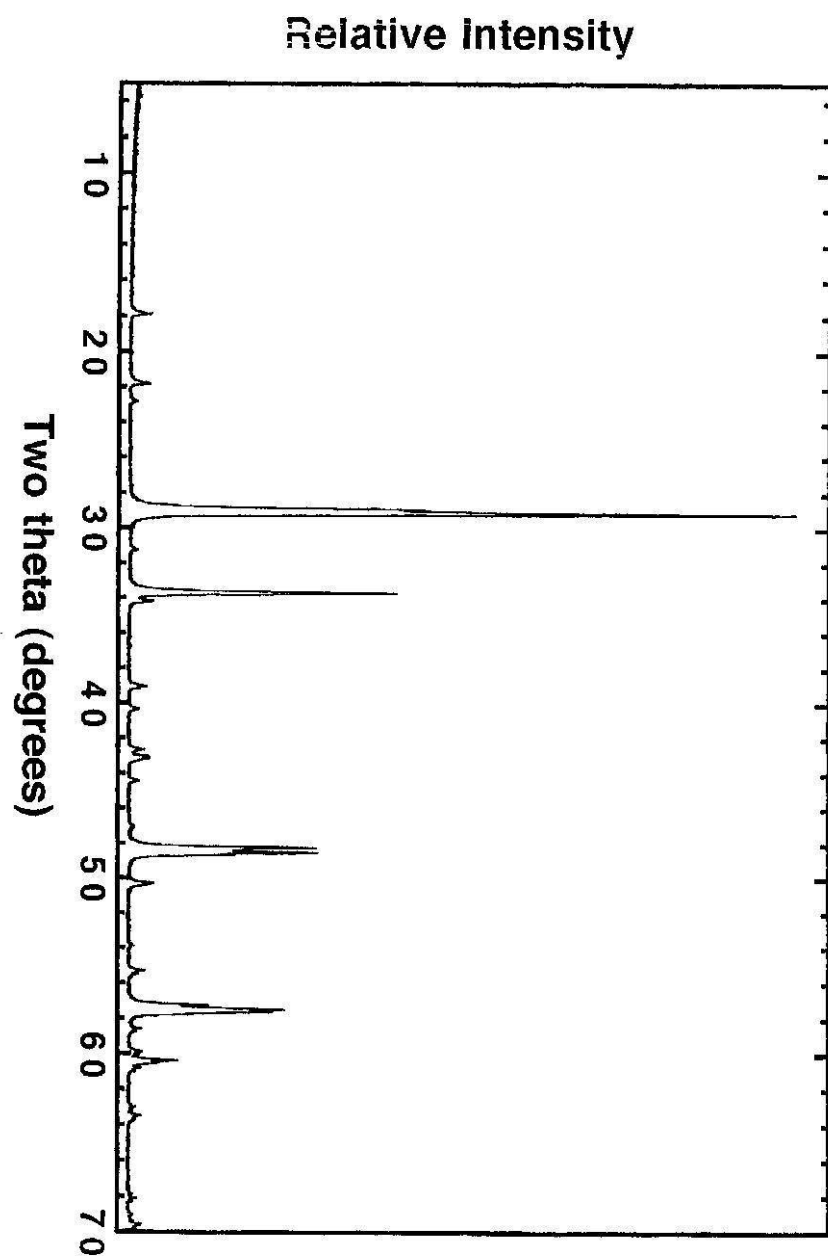
【図 1】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 J.ZHANG et al. , The Structures of Tb7012 and Tb11020 , Journal of Solid State Chemistry , 1993年 , Vol.104 No.1 , Page.21-32
Z.C.KANG et al. , The Solvolytic Disproportionation of Mixed-Valence Compounds , Journal of Solid State Chemistry , 1988年 7月 , Vol.75 No.1 , Page.60-72
Tadashi SUGIHARA et al. , The kinetics of Oxidation of ϕ -Phase Terbium Oxide: $7/2\text{Tb}_2\text{O}_3 + \delta + (3/4-7/4\delta)\text{O}_2 \rightarrow \text{Tb}_7\text{O}_{12}$, Journal of Solid State Chemistry , 1981年11月15日 , Vol.40 No.2 , Page.189-196
C.BOULESTEIX et al. , Domain Formation and Interfaces in Praseodymium and Terbium Oxides Obtained by Reduction of PrO_2 and TbO_2 : A Comparison with Group Theory Predictions , Journal of Solid State Chemistry , 1987年 1月 , Vol.66 No.1 , Page.125-135

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01F 17/00

Science Direct

JSTPlus(JDreamII)