

先端材料用レアアース金属／化合物の高精製

金属材料技術研究所 長谷川良佑
吉松 史朗

Ultra-refining of rare earth metals and compounds for advanced materials.

Ryosuke Hasegawa
Shiro Yoshimatsu

National Research Institute for Metals, STA

1. はじめに

各種の先端技術を支える機能材料の原料素材としてレアメタルおよびその合金・化合物が注目されているが、なかでもレアアースは次世代を担う新機能材料の宝庫として脚光を浴びている。しかし、周知のように、レアアースは化学的性質の類似した17元素（ランタン族15元素とSc, Y）の集団であり、かつ極めて活性であるので、レアアース材料の機能特性の向上ないし新機能の発現には精製技術の向上が不可欠な条件である。例えば、Tb-Fe系磁気記録材料では膜質や記録特性の改善のために低酸素化が急務とされており、フッ化物系光ファイバー材料では理論伝送損失の達成のために不純物元素を0.1ppbレベルまで除くことが要求されている。そこで本稿では、将来の展望も若干含め、レアアースの相互分離、単体金属の高純度化並びに高純度フッ化物の製法の現状について概観する。

2. レアアースの製錬と相互分離

鉱石からレアアース金属をつくる工程を大別すると鉱石処理（溶解、抽出）、相互分離、金属への

還元、高純度化の四つである。特に相互分離は分離レアアースを製造するために不可欠な工程であり、歴史的にもレアアース材料の開発は相互分離技術の向上とともに進展してきた。我が国においても昭和40年代にEu蛍光体原料の工業分離が開始された。幸にして、今日ではイオン交換クロマトグラフィー並びに溶媒抽出法が確立されたため、レアアース元素間の相対純度で3 N~4 N(REO)の汎用的な分離酸化物が工業的に製造されている。前者はあらかじめ交換樹脂の表面にレアアース・イオンを吸着させておき、EDTAのようなキレート試薬を溶離剤に用いて試薬との親和力が大きいレアアース・イオンから順に溶離していく方法である。また、後者はD2EHPAやPC88A（商品名）のような抽出剤を用いて水相から有機相へ、有機相から水相へのレアアース・イオンの移行操作を繰り返し、分配係数の大きなレアアース・イオンを優先的に濃縮していく方法であり、工業的にはミキサー・セトラーと呼ばれる多段連続抽出槽(Fig.1)が利用される。イオン交換クロマトグラフィーは量産性に乏しいが高純度化には向いており、6N~8N(REO)の特殊な分析用標準試料の調整にも利

用される。他方、溶媒抽出法は量産性、経済性に優れており、また高純度品についてもあと処理にシュウ酸塩による晶析法を組み合わせることにより $5\text{ N Y}_2\text{O}_3$ (不純物REO<7.5ppm, Fe<1ppm, Si<5ppm, Ca<5ppm), $4\text{ N Eu}_2\text{O}_3$ (不純物REO<100ppm, Fe<5ppm, Si<10ppm, Ca<10ppm) がつくられている。これらの高純度製品は蛍光体の原料となるが、上記の不純物元素のほか、0.1~1%の水分が含まれていることに留意する必要がある。

いずれの方法でもさらに隣接二元素間の分離係数が高い溶剤や抽出剤を開発することが超高純度化の達成のための一つの条件であり、後者については4級アミン、 β -ジケトン、クラウンエーテルなどの研究が進められている。

3. 金属の製造および精製

サマリウム、ユーロピウムなどの蒸気圧の著しく高い元素は別として、大抵の単体レアアース金属はフッ化物のカルシウム還元でつくられる。フッ化物が用いられるのは、レアアース酸化物の標準生成自由エネルギーの値が酸化カルシウムのそれと同程度であり、酸化物の還元が熱力学的にも困難であるためである。また、融点が高いイットリウムの場合には、Mg共存下での還元によりいったん低融点のY-Mg合金をつくり、真空排気でMgを除く方法が工業的にも実施されている。これらの

金属製造工程における不純物元素の混入源としては、原料そのもの (他のレアアース元素、金属元素、酸素、フッ素)、還元剤等 (Ca, Mg)、反応容器材 (タンタル等) 並びに雰囲気 (酸素、窒素、炭素、水素) がある。

還元生成金属には還元剤をはじめとする各種の不純物元素が含まれているので、さらに精製する必要がある。それらの精製法として通常考えられる技術は高真空溶解、蒸留・昇華並びに熔融塩電解であるが、工業的には溶解精製が一般的である。溶解精製では蒸気圧差により揮発性の不純物元素、すなわち%オダに近い量で残存する還元剤等のCa, Mgを顕著に除くことができる。筆者らはプラセオジムの電子ビーム溶解を試み、水素を数pppmまで除去できることを認めた。電子ビーム溶解は揮発損失量が大いのでレアアースの工業的溶解精製法としては一般的ではないが、フッ素の除去にも顕著な効力がある。

蒸留・昇華の実施例としてはサマリウムの還元蒸留がよく知られている。同一反応容器内でミッシュメタル (混合レアアース金属) による Sm_2O_3 の還元と生成Smの蒸留・昇華精製を一緒に行う方

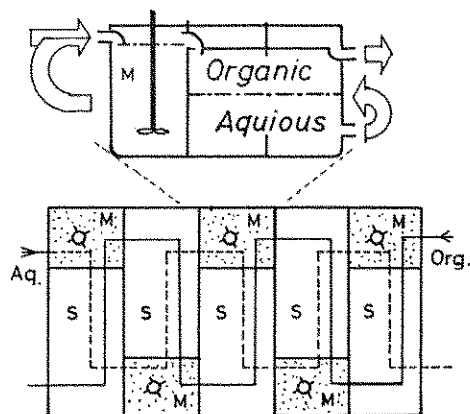


Fig.1 Mixer-settler

M : Mixing chamber, S : Settling chamber,
O : Stirrer

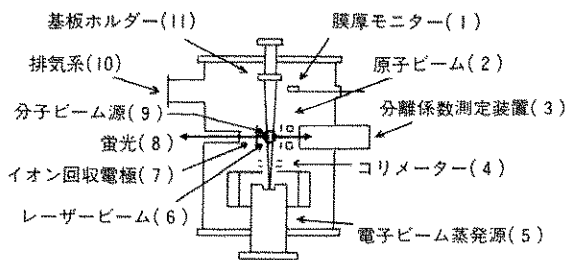


Fig.2 Photo-exciting reaction apparatus. (by courtesy of Tsuyoshi Ozaki, NRIM-STA)

1. Film-thickness monitor, 2. Atomic beam, 3. Device for measuring separation factor, 4. Collimator, 5. Electron beam evaporator, 6. Laser beam, 7. Electrode for recovering ions, 8. Fluorescence, 9. Molecular beam source, 10. to Exhausting system, 11. Substratum holder.

法であり、我が国でも企業化されている。蒸留・昇華はまた実験室的に高純度レアアース金属を得る場合にも極めて有効な方法であり、米国のAmes研究所では日常的に用いられていると云う。ただし、商用蒸留の場合よりも著しく遅い蒸留でないと効果がなく、g/hの速度で行われる。その結果、もともと蒸気圧の小さいTa等の容器材系不純物のほかに、大量に含有される酸素、窒素の介在物が顕著に除去され、純度が著しく向上する。

量的処理が可能な溶融塩電解については今のところY, Gdを対象とした研究例があるに過ぎない。しかし、陰極析出物を高真空下で溶解処理すると蒸留品と同程度の高純度金属が得られることから、将来、超高純度レアアースの量的需要が増えた場合には、出発原料となる高純度レアアースの大量製造技術に発展する可能性もある。

材料開発の基盤となる各種の固体物性の測定では、その固体が本来有する性質をより正確に把握するため、一般に超高純度の試料を必要とする。例えば、レアアース金属のドハース・アルフェン効果の測定には原子%で純度4Nの試料が要求される。このような超高純度金属の実験室的調製法としてAmes研究所のGshneidner博士はFZM（浮遊帯域溶融）とSSE（固相電解）に依る精製を推薦している。FZMは周知のように半導体けい素の高純度化技術として開発された方法であり、棒状試料の一部に溶融帯をつくり、一定方向への溶融帯の移動操作を繰り返すことにより精製を行う。一般に偏析係数の大きい不純物元素は溶融の開始端に、小さい元素は終端に濃縮され、レアアースの場合にも微量金属系不純物元素の有効な除去方法である。しかし、FZMでもレアアースとの化学親和力が大きい侵入型不純物元素を除くことは困難である。それらを除く方法としてSSEが注目されている。SSEは、超高真空下で棒状試料に直流大電流を流して融点の8～9割の温度まで加熱し、電場の力により不純物元素を除く方法である。不純物元素は実効電荷の正負に応じ両極のいずれかの方向に集められるが、一般に固相内でのイオンの移動度は、格子間の空隙を移動する侵入型不純物元素の方が空格子点を介して移動する置換型不純物元素よりも顕著に大きい。FZMとSSEの組み合わせにより

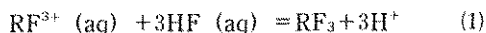
原子%で5Nの金属を得ることがAmes研究所における当面の目標とされているが、決して容易なことではない。

レアアースの精製法としては、これ等のほか、光励起精製が未来技術として注目されている。その原理は同位体分離の場合と同じであり、波長可変レーザー光により特定の核種を含む原子ないし分子を選択的に励起・イオン化して反応系外に除くことにある。原子法光励起精製の基礎実験装置の一例をFig. 2に示す。被精製試料に電子ビームを照射して蒸発させ、コリメータを通して上向きの原子ビームをつくる。それに横方向からレーザービーム、さらに場合によっては別の物質の分子ビームを照射する。膜厚計で発生蒸気量、イオン回収電極でイオン化率が測定され、分離係数は質量分析の結果から評価する。

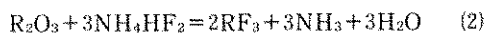
4. 高純度フッ化物の合成

高純度レアアース・フッ化物はレアアース金属の製造原料としてのみでなく、固体レーザー・ホスト結晶（ $\text{LaF}_3 : \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ）、赤外—可視光変換蛍光体（ $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ）、フッ素イオン・センサー（ $\text{LaF}_3 - \text{EuF}_2$ ）、低損失光ファイバー（ $\text{LaF}_3, \text{GdF}_3$ ）などの新機能材料の原料としても極めて重要である。特にファイバー材料の開発ではフッ化物中に共存する不純物レアアース・イオン（ $\text{Tb}^{2+}, \text{Nd}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 等）や遷移金属イオン（ $\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 等）を0.1ppb以下にすることが要求されている。

レアアース・フッ化物の最も一般的な製法はレアアース塩類の水溶液にフッ酸を加えてフッ化物を沈澱させる方法である。



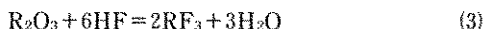
しかし、湿式合成であるので生成フッ化物中の水分を完全に除くことは難しい。いま一つの製法は乾燥空气中でレアアース酸化物とフッ化水素アンモニウムとを反応させる方法である。



この方法は乾式合成であるため含有水分の少ないフッ化物が得られるが、反応の進行が不完全であるとオキシフッ化物が多量に残存することになる。また、フッ化剤の NH_4HF_2 には通常Feが含ま

れているため、生成フッ化物中にもFeが混入し、最終的には材料の磁気特性や光吸収特性に顕著な影響を与えることになる。

これらの不純物の混入を避けるためには、多少危険を伴うが、白金被覆反応管を用いて無水HF(g)とアルゴンの混合ガスを600ないし700℃に加熱した酸化物のうへに流して、次式の反応を行わせる。



しかし、この方法でも生成フッ化物中には300ppm程度の酸素がオキシフッ化物として混入する。さらに不純物酸素を除去するためには生成フッ化物を溶融状態でHF-Ar気流中に一定時間保持することが必要であり、Ames研究所の報告では10ppm以下も可能とされている。我が国ではフッ化物の精製についてはほとんど研究されていないが、光ファイバ材料の開発では結晶化の原因となる酸化物や光損失の原因となる金属系不純物元素を極限まで除くことが要求されており、酸化物を出発原料とする方法で果たしてその達成が可能か否かも検討する必要がある。

5. おわりに

レアアースは相互分離が難しいのみでなく、典型的な活性金属であるので、化合物にしても金属にしてもその高純度化は容易ではない。しかし、いったん高純度化されると不活性になる現象も見出されており、精製技術の高度化は材料開発においても基礎研究の推進においても極めて重要な課題である。なお、文献については下記の参考文献に記載されている引用文献を参照されたい。

参考文献

- (1) Topp, N. E.: 希土類元素の化学, (1974), 化学同人 (東京), 塩川二郎, 足立吟也訳 第11章 (訳者補遺)
- (2) Gshneidner, Jr, K. A.: Science and Technology of Rare Earth Materials, ed. by Subbarao E. C. and Wallece, W. E., 1980, Academic Press.
- (3) 長谷川良佑: 工業レアメタル, 93, 11~19, (1988)
- (4) 長谷川良佑: 金属, 1988, Jan, 52~57, (1988)
- (5) 長谷川良佑: 新金属工業, 332, 7~13, (1988)
- (6) 長谷川良佑: 上平一茂, 鈴木俊一, 吉松史朗: Chemistry Express, 2, 671~674, (1987)
- (7) 科学技術庁: レアメタルの高純度化等による新機能創製のための基盤技術に関する調査報告書 (主査: 後藤佐吉, 副査: 吉松史朗, 山本良吉), (1987), 未踏加工技術協会

〔筆者紹介〕



長谷川良佑 (はせがわ りょうすけ)

科学技術庁金属材料技術研究所反応制御研究部第2研究室長, 昭和36年東京都立大学理学部化学科卒, 昭和38年同学大学院修士過程終了, 昭和57年より現職, 工学博士

〔筆者紹介〕



吉松 史朗 (よしまつ しろう)

科学技術庁金属材料技術研究所反応制御研究部長, 昭和30年早稲田大学第一理工学部金属工学科卒, 昭和55年より現職, 工学博士

Abstract

Ultra-refining of Rare Earth Metals and Compounds for Advanced Materials. by Ryosuke HASEGAWA and Shiro YOSHIMATSU (Chemical Processing Division, National Research Institute for Metals, STA)

Ultra-refining of rare earth metals and compounds are indispensable to realize the new functional materials such as Tb-Fe recording film and GdF₃ or LaF₃ optical fiber, although low-contaminant processing techniques are also important. In this paper, we describe the present status on the mutual separation of rare earths, refining of the metals and the preparation of high-purity fluorides, with some prospects.