



# Studies on Synthetic Methods and Physicochemical Properties of Various Rare Earth Phosphates

Onoda, Hiroaki

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2002-03-31

(Date of Publication)

2013-04-24

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2541

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002541>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【305】

氏名・(本籍) 斧田 宏明 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

学位記番号 博い第242号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成14年3月31日

【学位論文題目】

**Studies on Synthetic Methods and Physicochemical  
Properties of Various Rare Earth Phosphates**

(種々の希土類リン酸塩の合成方法及び物理化学的性質の研究)

審査委員

主査 教授 上田 裕清

教授 福田 秀樹                      教授 姫野 貞之

助教授 成相 裕之

リン酸塩は加熱などにより脱水縮合反応や加水分解反応を起こし、種々のリン酸塩へと変化することが知られている。リン酸塩は単量体であるオルソリン酸塩と縮合リン酸塩とに大別される。縮合リン酸塩は正四面体構造の  $PO_4$  ユニットが鎖状、環状、層状、三次元網目状などに連結した構造を有する無機高分子である。それらの構造はそれぞれ特徴のある性質を持っており、種々のリン酸塩の合成とその性質の解明は利用にむけての第一歩として重要である。希土類オルソリン酸塩は、モナズ石やゼノタイムなどの希土類鉱石の主成分である。また、三次元網目状構造を有するウルトラリン酸塩は、一般的には容易に加水分解されるが、希土類塩では比較的安定に存在することが知られており、レーザー源等に用いられている。本研究では、種々の希土類リン酸塩の合成について、主に合成法の観点から検討するとともに、合成されたリン酸塩について熱挙動や触媒物性などについて評価した。

第1章では、希土類酸化物とリン酸水素二アンモニウムを加熱することによって、希土類リン酸塩を合成する過程での原料の混合条件について比較検討した。固体物質に摩砕等の機械的エネルギーを加えることにより、物質の物理化学的性質が変化したり、化学反応が起こることが知られており、これらの現象はメカノケミカル効果と総称されている。また、この効果を高めるため、種々の摩砕助剤の利用が報告されている。本実験系においても、機械的な処理により、原料混合物が均一化されるとともに活性化された。摩砕助剤として水やエタノールを用いると、生成する希土類リン酸塩の種類やその生成温度に影響が現れた。その際、希土類酸化物はリン酸水素二アンモニウムとの反応性に乏しく、希土類リン酸塩の生成温度が高く、そのため混合条件による変化が現れにくかった。そこで、より低温度での希土類リン酸塩の生成を目的として、種々の希土類化合物について比較検討することにした。

第2章では、リン酸水素二アンモニウムあるいはリン酸と、種々の希土類化合物(酸化物、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩及びフッ化物)とを混合し加熱することによって生成する希土類リン酸塩を調べた。酸化セリウムを原料とすると生成しない Rhabdophane 型オルソリン酸塩が、硝酸塩、塩化物あるいは炭酸塩を原料とした場合に生成した。また、他の希土類塩においても、希土類硝酸塩、塩化物あるいは炭酸塩を用いることにより、希土類リン酸塩の生成温度の低下や結晶性の向上が観察

された。そこで、さらにこれらの系についてもメカノケミカル効果を調べることにした。

第3章では、リン酸水素二アンモニウムと希土類硝酸塩、塩化物あるいは炭酸塩との混合物を摩砕することにより起こるメカノケミカル効果について検討した。硝酸塩を用いた場合、摩砕による Rhabdophane 型オルソリン酸塩の生成が確認された。また、塩化物を用いた場合では、摩砕することにより希土類リン酸塩の生成温度が低下した。エタノールを摩砕助剤として用いて摩砕した後、加熱すると表面積が大きな Rhabdophane 型オルソリン酸塩が得られた。

リン酸塩の加熱合成において、尿素あるいはビウレットを加えることにより、リン酸塩生成に影響が現れることが知られている。そこで第4章では、リン酸水素二アンモニウムあるいはリン酸と、希土類酸化物、硝酸塩、塩化物あるいは炭酸塩の混合物に、尿素あるいはビウレットをさらに混合し加熱した。尿素あるいはビウレットを加えることにより、加熱生成物に変化する場合が存在した。また、得られた希土類リン酸塩の表面積に影響が見られた。

以上より、種々の希土類リン酸塩の加熱合成に影響を及ぼす条件とその影響について明らかにした。

第5章では、希土類リン酸塩の熱挙動について調べた。Rhabdophane 型(軽希土類塩)及び Weinschenkite 型(重希土類塩)オルソリン酸塩は、加熱によりそれぞれ Monazite 型及び Xenotime 型オルソリン酸塩へと変化した。ポリリン酸塩(鎖状構造)及びウルトラリン酸塩は、 $700^{\circ}C$  以上で  $P_2O_5$  を揮発し、Monazite 型あるいは Xenotime 型オルソリン酸塩へと変化した。加熱による方法では、環状リン酸塩は生成しなかった。そこで水溶液中で調製した希土類リン酸塩についてもその熱挙動を調べた。水溶液中で調製されたポリリン酸塩及び環状リン酸塩は、 $200^{\circ}C$  以下の加熱によりオルソ、ピロ(2量体)リン酸塩などの短鎖状リン酸塩へと一度加水分解され、その後、脱水縮合反応を起こしポリリン酸塩へと変化した。このポリリン酸塩は特定の温度において結晶化したが、その結晶化温度は希土類元素のイオン半径と関連性が見られた。

第6章では、5章で熱安定性が確認された希土類リン酸塩について、触媒的側面から表面物性を評価した。Rhabdophane 型オルソリン酸塩は、比較的大きな表面積を有し

た。逆に、縮合リン酸塩は $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であった。大部分の希土類リン酸塩表面の酸強度は、 $+1.5 \geq \text{Ho} \geq -3.0$ であり、酸性度は小さかった。酸点・塩基点評価の手段として、2-プロパノールの脱水/脱水素反応に、各種希土類リン酸塩を触媒として用いた。脱水素反応の生成物であるアセトンは検出されず、希土類リン酸塩が塩基触媒として働かないことが判明した。また、Brønsted/Lewis酸点評価の反応であるクメンのクラッキング/脱水素反応にも同様に触媒として用いた。得られた結果より、希土類リン酸塩にはBrønsted酸点が優位に存在することが分かった。また、4価セリウムリン酸塩は、この反応系に用いることによって還元され、3価セリウムリン酸塩へ変化することが明らかとなった。さらに、ブテンの異性化反応においても、各種希土類リン酸塩を触媒として用いた。希土類オルソリン酸塩が、高い触媒活性を示した。一方、縮合リン酸塩の触媒物性は低かったので、メカノケミカルな表面改質を施し、その変化を調べることにした。

第7章では、希土類ウルトラリン酸塩に摩砕処理を施し、その熱挙動や触媒作用を調べた。摩砕処理を施すことにより、希土類ウルトラリン酸塩は無定形化した。ウルトラリン酸塩のP-O-P結合は、水を吸収しながらP-OH結合へ開裂していた。このP-OH結合は、酸性度を増大させ、2-プロパノールの脱水反応における転化率を上昇させた。しかしながら、長時間摩砕すると、生成した多量のP-OH結合が凝集に働くため、触媒活性は低下した。また、この生成したP-OH結合は、加熱により一部P-O-P結合へ変化した。また、水あるいはエタノールを摩砕助剤として用いると、表面改質の効果が増大した。

加熱による合成法で得た種々の希土類リン酸塩は、高温まで安定であり、その表面を触媒的側面から評価できた。しかしながら、希土類環状リン酸塩は、加熱による方法では合成されず、水溶液反応により調製した塩では、含まれる多くの結晶水により加熱によって加水分解されるため、6章では調べられなかった。そこで、第8章では加熱により環状構造が得られやすいリン酸塩を用い、その一部を希土類元素に置換することで、その加熱生成物や物性について評価した。銅塩では、希土類元素の存在によって、加熱生成物がシクロテトラリン酸塩からピロリン酸塩へと変化した。その変化に要する希土類元素の割合は、希土類元素の種類によって異なっていた。マグネシウム

塩では、希土類元素を含んだシクロテトラリン酸塩の合成が可能であった。希土類元素を含んだ環状リン酸塩は、含まないリン酸塩よりも、大きな酸性度をもち高い酸触媒活性を示した。これらの結果は、希土類元素がマグネシウムよりも高い触媒活性を示すことを示し、さらに他の希土類縮合リン酸塩よりも高い活性を示すことから、環状構造がより希土類元素の表面活性を引き出していると考えられた。

以上、本研究では、種々の希土類リン酸塩の合成方法について、いくつかの観点から検討した。また、得られた種々の希土類リン酸塩の加熱変化及び触媒的な物性について明らかにした。

氏名	斧田 宏 明		
論文 題目	Studies on Synthetic Methods and Physicochemical Properties of Various Rare Earth Phosphates (種々の希土類リン酸塩の合成方法及び物理化学的性質の研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	上 田 裕 清
	副 査	教 授	福 田 秀 樹
	副 査	教 授	姫 野 貞 之
	副 査	助教授	成 相 裕 之

## 要 旨

本論文は、希土類リン酸塩の合成方法及び物性に関するものである。ここで取り上げられた希土類リン酸塩は、オルソリン酸塩(単量体)、ポリリン酸塩(鎖状重合体)、環状リン酸塩(環状重合体)及びウルトラリン酸塩(網目状重合体)であり、それらについての合成方法や加熱による変化、そして触媒的な物性について報告している。近年希土類化合物は広範な分野で注目されている。その中でも、希土類リン酸塩は希土類鉱石の主成分であることやレーザー源等への利用のため、それに関する知見は強く求められている。そこで、本論文は希土類リン酸塩の合成方法や基礎的物性を調べており、3編8章から構成されている。

第1編では、種々の希土類リン酸塩の合成方法について、いくつかの観点から検討している。第1章では、希土類酸化物とリン酸水素二アンモニウムとの混合物を加熱して希土類リン酸塩を合成する方法において、加熱前に機械的な処理を施すことによる効果を調べている。機械的な処理を施すことにより、目的希土類リン酸塩の生成温度の低下や結晶性の向上が観察されている。第2章では、希土類酸化物以外の希土類化合物の希土類リン酸塩原料としての可能性を比較検討するため、種々の希土類化合物を、リン酸あるいはリン酸水素二アンモニウムと混合し加熱している。希土類硝酸塩、塩化物及び炭酸塩が、希土類酸化物よりも希土類リン酸塩合成に適していることを明らかにしている。第3章では、希土類硝酸塩、塩化物及び炭酸塩をリン酸水素二アンモニウムと混合し、機械的な処理を施したときの影響を調べている。機械的な処理により、容易に希土類リン酸塩が得られ、また表面積が大きな塩が得られることを明らかにしている。第4章では、これまでの合成系において、さらに尿素あるいはピウレットを加えることによる影響を調べている。尿素あるいはピウレットの存在により、加熱生成物が希土類リン酸塩へ変化したり、生成する希土類リン酸塩の表面積が大きくなることを明らかにしている。

第2編では、リン酸塩の基礎的な物性として加熱変化について調べている。第5章では、加熱によって得られた希土類リン酸塩に加え、水溶液反応で得られた希土類リン酸塩についても加熱による変化を調べている。種々の希土類リン酸塩は、加熱により加水分解した後、脱水縮合反応を起こしている。さらに加熱を続けると、五酸化ニリンを脱離し、最終的にはオルソリン酸塩へと変化することを明らかにしている。

第3編では、物性の一つとして、触媒的な側面から希土類リン酸塩を評価している。第6章では、5章で熱安定性が確認されたオルソリン酸塩、ポリリン酸塩及びウルトラリン酸塩について、表面積、酸強度・酸性度そして2-プロパノールの脱水反応、クメンのクラッキング/脱水素反応及びプテンの異性化反応における触媒作用について評価している。希土類元素及びリン酸塩の種類が触媒物性に及ぼす影響を調べることにより、セリウム塩が他の希

氏名	斧田 宏 明
----	--------

土類塩に比べ特異的な触媒挙動を示すこと、オルソリン酸塩がポリリン酸塩やウルトラリン酸塩よりも高い触媒活性を示すことを明らかにしている。

第7章では、希土類リン酸塩に対する機械的な処理による表面改質を検討している。機械的な処理により、希土類リン酸塩は表面積、酸性度及び触媒反応における転化率が向上することを明らかにしている。第8章では、希土類環状リン酸塩が熱により容易に加水分解するため、希土類元素を含有する環状リン酸塩の合成を試み、得られた環状リン酸塩の触媒的な物性を調べている。希土類元素の割合の増加により、酸性度や触媒反応における転化率が增大することを明らかにしている。

以上のように、本研究はリン酸塩の合成方法についてその機械的な処理などの効果を検討し、また得られたリン酸塩について加熱変化や基礎的触媒物性などについても研究したものであり、機能を有する無機材料の合成について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者の斧田宏明は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。