希土類の化合物と材料への応用

足立 吟也*・増井 敏行*

1. 希土類とその発見

「希土類元素」は今では身近な元素である。カメラや眼鏡のレンズ、テレビやパソコンのディスプレイ、蛍光灯、永久磁石、充電式電池、超伝導材料などはその代表例であるが、触媒やガラス工業、製鉄にも欠くことのできない物質群である。数えればきりが無い。本稿では、希土類の活躍ぶりを今一度振り返り、希土類とは何か、なぜ希土類でなければならないかについて述べてみたい。

1787年にスウェーデンの寒村イッテルビイにおいて、アーレニウスにより新しい金属元素が発見され、その7年後の1794年にガドリニウムによって新元素イットリウムが発見された。これが希土類元素の最初の発見であり、ここから希土類研究が始まった。希土類元素の名前の由来はスカンジナビア半島にちなんだものが多く、とりわけイッテルビイからはイットリウム、イッテルビウム、テルビウム、エルビウムの4元素が命名されている。

希土類元素の発見の歴史は実に長い。1794年にイットリウムの発見から実に150年以上の歳月を要し、1947年に最後のプロメチウムが発見された。ではなぜこれだけの年月を要したのだろうか。これは3価の希土類イオンの外側電子配置がすべて s^2p^6 型、とくにランタンからルテチウムまでは $5s^25p^6$ とまったく同じであるため、化学的性質が互いに酷似していて、相互分離が困難であったからである。

図-1 4f, 5s, 5p および 6s 軌道の空間的なひろがり³⁾

平成 14.3.6 受理

Rare Earth Compounds and Their Application to Materials
Gin-ya ADACHI and Toshiyuki MASUI* 大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻
大阪府吹田市山田丘 2-1 (〒565-0871)

図-1 および表-1 をご覧いただきたい。希土類の特異な電子配置を決定づけている 4f 軌道は内側にあり、これを 5s 軌道や 5p 軌道の電子雲がつつんでいる。すなわち 4f 軌道は原子の奥深くに存在し、その空間的広がりが小さい。また 4f 軌道は 7 本あり、1 本あたり 2 個まで電子を収容できるので、セリウムから電子が 1 つずつ順に入り、ルテチウムの 14 個でやっと満杯となる。こ

表-1 希土類イオンの外側電子配置

原子番号	元素名	元素記号	陽イオン R^{3+}
21	スカンジウム	Sc	$3s^2 3p^6$
39	イットリウム	Y	$4s^2 4p^6$
57	ランタン	La	$4f^0 5s^2 5p^6$
58	セリウム	Ce	$4f^1 5s^2 5p^6$
59	プラセオジム	Pr	$4f^2 5s^2 5p^6$
60	ネオジム	Nd	$4f^3 5s^2 5p^6$
61	プロメチウム	Pm	$4f^4 5s^2 5p^6$
62	サマリウム	Sm	$4f^5 5s^2 5p^6$
63	ユウロピウム	Eu	$4f^6 5s^2 5p^6$
64	ガドリニウム	Gd	$4f^7 5s^2 5p^6$
65	テルビウム	Tb	$4f^8 5s^2 5p^6$
66	ジスプロシウム	Dy	$4f^9 5s^2 5p^6$
67	ホルミウム	Ho	$4f^{10} 5s^2 5p^6$
68	エルビウム	Er	$4f^{11} 5s^2 5p^6$
69	ツリウム	Tm	$4f^{12} 5s^2 5p^6$
70	イッテルビウム	Yb	$4f^{13} 5s^2 5p^6$
71	ルテチウム	Lu	$4f^{14} 5s^2 5p^6$

〔氏名〕 あだち ぎんや
〔現職〕 大阪大学名誉教授
日本分析化学専門学校名誉校長
〔趣味〕 読書, 囲碁, 海外旅行
〔経歴〕 1967 年大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻博士課程修了, 同年大
阪大学助手, 1974 年同助教授,
1988 年同教授, 2001 年同名誉教授。
同年日本分析化学専門学校名誉校
長。工学博士。1990 年日本希土類
学会賞(塩川賞)受賞, 1996 年日
本化学会賞受賞。

〔氏名〕 ますい としゆき
〔現職〕 大阪大学大学院工学研究科物質化学
専攻助手
〔趣味〕 ボウリング, パソコン
〔経歴〕 1998 年大阪大学大学院工学研究科
物質化学専攻博士後期課程修了, 同
年大阪大学助手。博士(工学)。

のように4f軌道が内部にあり,かつ電子配置が不完全であることが希土類元素の特徴である¹⁻³⁾。

希土類元素発見当時の分離法は化合物の水への溶解度の差だけが頼りであり,スペクトル強度が変化しなくなり,一定になるまで溶解-濃縮-濾過を繰り返して行っていた。こうなったら純粋になったとみなしていたのである。キュリー夫人のラジウム発見も同じ手法で行われていた。時代と共に測定の精度が向上し,純粋と思われたものからさらにいくつもの元素が次々と分離されたために,希土類元素の発見は遅れたのである。そして現在は溶媒抽出法やイオン交換法により安価で短時間に分離が可能となっている。

2. 希土類の材料への応用

表-2に希土類を用いた材料の発展について大まかにまとめた。希土類を用いた材料は,1885年のガスマントルの開発に端を発する。オーストリアのウェルスバッハは,酸化トリウムと酸化セリウムの混合物を用い,当時エジソンによってすでに発明されていた白熱電球を圧倒した。このガスマントルに関する研究は現在でも行われており,特許も出されている。

さらに希土類の名を一躍有名にしたのがカラーテレビ用赤色蛍光体の開発である。図-2に示すように,カラーテレビ用赤色蛍光体は, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ にはじまり,($\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Ag}$ を経て,希土類蛍光体 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ が開発された^{4,5)}。 Eu^{3+} 蛍光体の開発でカラーテレビは,真の「カラーテレビ」となったといっても過言ではなく,明るさや色再現性が大幅に改善された。この発光が際だって大きいのは,上述した内部にある4f軌道間のエネルギー遷移で起きているからである。すなわち4f軌道が内部にあると,隣にあるイオンとの相互作用が小さいので, Eu^{3+} イオンが獲得したエネルギーのかなりの部分が光となることができるためである。表-3はアメリカにおける希土類化合物の価格の推移を示したものであるが, Eu^{3+} 蛍光体の開発により,1950年代には1ポンド(約500g)90,000米ドル(当時は1ドル360円)もしていた酸化ユウロピウムは,

今日ではたったの150ドルほどに値下がりしている。ついでに言えば,1950年当時の米国の大統領はハリー・トルーマンであるが,彼の年俸は100,000ドルであった。

最近では,プラズマディスプレイなどに代表される表示デバイスの大型化にともない,高解像度画像実現のために蛍光体の平均粒径を小さくしたいという要望が大きい⁶⁾。しかしながら,一般には蛍光体の平均粒径が1~2 μm 以下になると発光効率が減少してしまうため,発光強度の大きい蛍光体微粒子の開発が期待されている。ナノ粒子化による発光効率の増大は $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 系が

図-2 希土類赤色蛍光体の発光スペクトル⁵⁾

表-2 希土類を用いた材料の発展

1885	ガスマントル (ガス灯の増光)
1899	Y_2O_3 安定化ジルコニア
1903	ライターの発光合金
1910	アーク光の増光剤
1927	鋼の脱硫
1943	ガラスの研磨
1955	原油分解触媒
1964	カラーテレビの赤色蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)
1965	SmCo_5 永久磁石
1968	LaNi_5 水素吸蔵合金の発見
1968	三波長蛍光灯 (Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+})
1973	ジルコニア酸素センサ
1975	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永久磁石
1983	Nd-Fe-B 永久磁石
1983	1価 (Na^+), 3価 (Gd^{3+}) 混合イオン伝導体
1986	酸化物高温超伝導体 (La系)
1987	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温超伝導体
1990	Sm-Fe-N 永久磁石
1995	純粋な3価 (Sc^{3+}) イオン伝導体

表-3 アメリカにおける希土類化合物 (99.9%) の価格推移 (ドル/lb)

	1951年	1956年	1961年	1968年	2000年
Y_2O_3	9000	540	90	30	15
La_2O_3	40	36	18	4	10
CeO_2	180	90	18	2	6
Pr_6O_{11}	450	450	70	35	10
Nd_2O_3	80	70	45	25	15
Sm_2O_3	450	225	90	40	15
Eu_2O_3	90000	40000	1600	500	150
Gd_2O_3	3400	1000	180	50	15
Tb_4O_7	—	90000	700	300	200
Dy_2O_3	—	22500	180	70	70
Ho_2O_3	—	20000	180	150	—
Er_2O_3	—	22500	180	85	—
Tm_2O_3	—	90000	1800	1250	—
Yb_2O_3	—	9000	228	175	50
Lu_2O_3	—	90000	3000	3000	—

図-3 永久磁石の性能向上の変遷⁹⁾

有名だが³⁷⁾, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 系においても粒子径を $6\mu\text{m}$ から $0.01\mu\text{m}$ (10nm) に減少させると、発光強度が増大するという報告がなされている⁸⁾。さらに、形態を球状に制御することで、緻密で薄い蛍光膜を形成できることから、球状蛍光体粒子の合成も試みられている。プラズマ溶融法により、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体や $\text{Y}_2\text{SiO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 緑色蛍光体が、また球状アルミナを出発物質として $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 球状粒子が合成されている⁶⁾。

希土類の内部にある $4f$ 電子を利用した応用で忘れてはならないのはその磁気的性質である⁹⁾。磁性材料の代表である永久磁石の世界は、いまや希土類なしで語ることはできない。図-3に永久磁石の変遷を示す。吸引力を競う永久磁石には、アルニコ系、フェライト系、希土類金属系の3つの流れがあり、このうち $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁石や、世界最強の磁石とうたわれる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石等に代表される希土類金属系磁石は他を圧倒している。こと永久磁石の研究開発に関しては、日本は世界において他国の追随を許していない。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁石は歌人の俵万智さんの父、俵好夫さんによって開発され、当時は世界最強であった。しかし、数年後に佐川真人氏によって開発された $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石にその座を譲ることになった¹⁰⁾。この頃のように非常によくあらわした短歌が、俵万智さんの代表作「サラダ記念日」に集録されている。希土類がはじめて短歌に詠まれたのもこのときである。

永久磁石の吸引力は、取り出せる磁束密度 B と保磁力 H_c が大きいほど強力になる。そこで磁石の性能をあらわす指標として残留磁束密度と磁化の反対方向にかかる磁場の強さとの積の最大値(最大エネルギー積) $(BH)_{\text{max}}$ が用いられる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の最大

エネルギー積の理論値は 512kJm^{-3} という驚異的な性能であり、永久磁石のチャンピオンである。開発当初の実測値は 300kJm^{-3} 程度であったが、最近では磁石を構成する組織の体積割合の制御、組織の結晶粒径の微細化、そして結晶の配向度の向上を組み合わせた結果、 444kJm^{-3} という史上最強の焼結磁石が作成されている¹¹⁾。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石は確かにすばらしい磁石であるが、さびやすく使える環境の温度が 70°C 以下と低いことが難点である。これに代わる新しい材料として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系の磁石が1990年に開発された¹²⁾。組成に窒素を含むため焼結は困難であるが、ゴムやプラスチックにまぜてボンド磁石とするには適している。われわれはこの材料を改良し、現在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁石の中で 186kJm^{-3} という最強の吸引力を示すボンド磁石を開発している¹³⁾。そしてこれまでフェライト系が中心であったボンド磁石市場も、にわかに希土類系に移りつつある。圧縮や射出による成形のしやすさに加え、フェライト系にくらべて格段に磁力が強い特徴を活かし、柔軟性をもち厚さ 1mm 以下の薄型ゴム磁石が今年になって開発、販売されている¹⁴⁾。

他の応用としては光磁気記録材料があげられる^{15,16)}。これは磁性体のなかに他とは反対方向の磁気モーメントの向きをもつ部分(磁区)をつくり、これを記録としている。磁区が小さいほど記録密度が上がるので垂直磁化させるが、この場合、磁気モーメントをあまり大きくできないので、重希土類と遷移金属の組み合わせを用いる。市販のメディア(MOディスク)には Tb-Fe-Co アモルファス合金が用いられている。

希土類イオンは「3価のアルカリ土類イオン」と呼ばれるほどその化学的性質はアルカリ土類イオンに似ている。一部を除いて+3価が安定で、容易に価数が変わらずイオンサイズも大きい。この化学的性質を利用した応用も数多い。

ポータブルMDやCDに用いられている2次電池としてよく知られているのが、水素吸蔵合金を応用したニッケル水素電池である¹⁷⁾。水素吸蔵合金は、水素と反応して金属水素化物となる合金で、水素ガス中でガスの圧力を上げるか、あるいは温度を下げると水素を吸蔵して発熱し、ガス圧を下げるか温度を上げると水素を放出して吸熱する性質がある¹⁸⁾。ニッケル水素電池は、従来のニッケルカドミウム電池や鉛蓄電池と比較して、カドミウムや鉛といった有害物質を含まず、しかもエネルギー密度が高い。実用化されている水素吸蔵合金には、 MmNi_5 (Mm : ミッシュメタル, ランタン(La), セリウム(Ce), ネオジム(Nd)などを主とする軽希土類の混合物)合金のNiの一部をマンガン(Mn), アルミニウム(Al), コバルト(Co)で置換した LaNi_5 型合金が用いられている。電気自動車のエネルギー源として、このニッケル水素電池が活発に応用されており、すでに市販量産化されているガソリンエンジンと電気モーターのハイブリッド車に搭載されている¹⁹⁾。

また最近、新しい3元系合金である LaMg_2Ni_9 合金が開発された²⁰⁾。 LaNi_5 型合金を用いた電池の容量が $310\sim 330\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であるのに対し、新合金では最大 $450\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の容量をもつ。これが実用化されれば、コバルト系リチウムイオン電池の現在の体積エネルギー密度を超える可能性がある。

環境調和型次世代電池として、水の電気分解の逆反応を利用し

図-4 超伝導体の転移温度の変遷²⁴⁾

で発電する燃料電池の商用化が推し進められている。燃料電池にはいくつかの種類があるが、希土類は固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) に応用され、電解質としてはイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) が、空気極には La サイトを Sr や Ca で置換したランタンマンガナイト系ペロブスカイト酸化物 (LaMnO_3)、燃料極にはニッケルと YSZ とのサーメット電極、そしてインターコネクト材としてはランタンクロマイト系 (LaCrO_3) 酸化物が用いられる²¹⁾。

最近ではとりわけ自動車への搭載が話題となっているが、1回の燃料供給に対する走行距離は 200~300 km であり、エネルギー密度を考えるとニッケル水素電池とほとんど変わらない。反面、現状のコストはニッケル水素電池の約 10 倍と非常に高く、コスト削減が求められている。さらに、アルコール燃料を使用した場合、不完全燃焼によるアルデヒド発生なども懸念されている²²⁾。

超伝導材料における希土類の役割も重要である。1911 年に液体ヘリウム温度において水銀で超伝導現象が発見されて以来、超伝導転移温度の上昇を目指した研究が行われてきたが、液体窒素温度以上でそれを達成するのは至難の業と考えられていた。それが図-4 に示すように、1986 年の IBM のベドノルツ、ミュラーによるランタン系酸化物超伝導体の開発を契機に、イットリウムを含む希土類酸化物系であつと破られたのである^{23,24)}。この超伝導体には磁力線を閉じ込める働きもあるので磁石にすることもできる。これと、上で述べた超強力希土類永久磁石との反発を利用すれば、大相撲の力士さえも浮かせることができる。

一時期、超伝導体に関する基礎的な研究や実用化を目指した応用研究に関する興味は、ビスマス系をはじめとした非希土類系に

移っていたようであるが、線材へ応用を中心として再び希土類系が見直されている²⁵⁾。さらに、ビスマスは資源的に見れば非常に頼りなく、そして高価である。近い将来、それらの代替物質が必要となってくることは間違いない。これらに代わるものといえ、イオン半径の近い希土類のみであり、後に述べるように希土類は資源的に見ても豊富なのである。結局のところ、希土類系超伝導体の応用展開が今後ますます重要になるであろう。

固体であっても電解質溶液と同様にイオンが移動し、かつ、一種類のイオンのみが伝導する物質を固体電解質とよぶが、この固体電解質においても希土類は役に立っている。固体中をイオンが動くためには、その固体がもともとすき間の大きくイオンの動きやすい構造であるか、もしくは何か異種原子を導入して固体中に格子欠陥を発生させる必要がある。 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} などは+3価がきわめて安定であるため、酸化、還元いずれの雰囲気においても+3価を維持する。これらのイオンで他の価数のイオンを置換すると、電気的中性を保つために格子欠陥が生成する。イットリア安定化ジルコニア (YSZ) はその代表例で、 ZrO_2 の Zr^{4+} を Y^{3+} で置換することにより酸化物イオンの欠陥を作っている。これは自動車用酸素センサの固体電解質として応用されている²⁶⁾。

固体電解質の歴史は、非常識の常識化の連続である。イオン伝導は、1833年のファラデーの電気分解の法則に始まる。当時は溶液系でのみイオンは移動し、固体中で動くことは不可能であると考えられてきたが、1897年のネルンストによる固体電解質の発見を機に、1価や2価のイオンを可動種とする固体電解質が相次いで発見されてきた。3価以上のイオンは周囲に存在するイオン種との静電的相互作用が強すぎるため、がちがちに固定されてしまい、固体中を伝導することは不可能であると信じられてきた。しかし、われわれは、隙間が大きくイオンが可動しやすい $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 型の構造や、NASICON (Na Super Ionic Conductor) 型と呼ばれる3次元網目構造をえらぶことで、+3価の希土類イオンを可動種とするまったく新しい固体電解質の開発に世界で初めて成功した²⁷⁻²⁹⁾。さらに価数の大きい Zr^{4+} を可動種とする+4価イオン伝導体も実現されている^{30,31)}。各伝導種のうち、1価イオンの Li^+ は2次電池、 H^+ は燃料電池、2価イオンの O^{2-} は自動車用酸素センサ、そして3価イオンの希土類、 Al^{3+} 、4価イオンの Zr^{4+} 伝導体は CO_2 や NO_x などの各種ガスセンサとして応用できる。そして多価イオンを可動種とする固体電解質はポスト Li^+ 固体電解質のひとつとしても期待されている。

希土類酸化物の触媒への応用としては、酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物の酸素貯蔵特性に関する研究が、ここ数年の間活発に繰り広げられている³²⁾。この複合酸化物に含まれるセリウムイオンの価数が+3価と+4価との間で容易に変化するため、周囲の雰囲気に応じて酸素を吸収したり放出したりすることができる。この酸素ストレージ能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) が自動車の排ガス浄化三元触媒における空燃比の制御に応用され、いまや助触媒として必須の成分となっている。

自動車用触媒としての応用でもっとも重要なのが高温加熱による失活である。これを解決する手段として、塩素や塩化アンモニウムにより 1273 K という高温で表面改質する“Chemical Filing”法による安定化が提案されている^{33,34)}。これにより高温で酸化還元を繰り返しても失活しない複合酸化物が得られる。

他にも酸化プラセオジウムや酸化テルビウムを用いたメタンと二酸化炭素からのエタン、エチレン合成が報告されている³⁵⁾。この反応の選択性、添加率ともにこれらの酸化物のみ活性が高い。プラセオジウムやテルビウム酸化物の不定比性が、メチルラジカルの生成とカップリングを促進するためであると考えられている。

希土類元素を内包するフラーレンの合成や物性の探索はフラーレン研究のなかでも刺激的な研究のひとつである^{36,37)}。不思議なことに初めてこの金属内包フラーレンがマクロに生成、抽出されたのは希土類のひとつであるランタンを内包した $\text{La}@\text{C}_{82}$ であった (@は内包構造をあらわす記号である)。これらの希土類内包フラーレンにおいて、内包される希土類は+3価の、外側の炭素層は-3価に帯電している。また、複数の希土類を内包したフラーレンも報告されている。これら希土類内包フラーレンの応用としては、MRI造影剤をはじめとする医療分野、生理学分野への展開が期待されている。

さらに、最近話題となっているカーボンナノチューブ内部に、ガドリニウムを内包したフラーレン $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ の一本鎖を生成させ、その中の Gd 原子の分布を電子エネルギー欠損分光法 (Electron energy-loss spectroscopy, EELS) で明らかにした研究が報告されている³⁸⁾。これは Gd 単原子を直接観察した初めての例ではないかと思われる。ナノ構造において個々の原子を観察する有力な手段となるであろう。

赤色のプラスチック製品や塗料の着色剤としては、カドミウム赤 ($\text{CdS}-\text{CdSe}$) が従来から用いられているが、これには人体に有害な Cd や Se が含まれている。これに対し、代替品として硫化セリウムが優れていることが発見され、すでに量産化がなされているが³⁹⁾、さらに新しい顔料として、 CaTaO_2N や LaTaON_2 固溶体が開発された⁴⁰⁾。これらペロブスカイト型酸窒化物は、顔料に必要な色彩や明るさ、耐光性や耐熱性をはじめとする種々の特性に優れるだけでなく、その組成を制御することで、黄色から深紅まで色を変えることができるのである。

固体顔料の色彩は一般的に、可視光の荷電子帯と伝導体への電子励起にともなう選択的吸収によってあらわれる。典型的なペロブスカイト酸化物のように、バンドギャップが大きすぎると可視光領域には光の吸収は起こらないが、新しく開発された材料は、窒素を固溶させることによってバンドギャップの値をおよそ 1 eV ほど減少させている。これらペロブスカイト酸窒化物の不活性雰囲気下における安定性はカドミウム黄よりも遙かに優れており、また酸化雰囲気中での安定性は本質的に酸化物と変わらない。新しい顔料として大いに期待される。

同じ酸窒化物系顔料として、希土類のタングステン酸塩をアンモニアで部分窒化して得られる複合酸化物が報告されている⁴¹⁾。この物質の場合、構造は欠陥蛍石型であるが、希土類とタングステンの比、あるいは窒素量によって色彩を白から褐色まで制御できる。

また、最近になり酸化セリウムを紫外線遮断剤として応用する動きが活発化している^{42,43)}。とくに注目されているのが日焼け止め化粧品への応用である。酸化セリウムは以前から紫外線カット剤として注目されていたが、高い触媒活性のために変色変臭の原因となるなどの問題点があった。しかし最近、酸化セリウムに他の金属イオンを固溶させたり⁴⁴⁾、酸化セリウムの表面をシリカ⁴⁵⁾

や窒化ホウ素を被覆した紫外線遮断剤が開発されている⁴⁶⁻⁴⁸⁾。これらの材料においては、酸化セリウム超微粒子のもつ高い触媒活性がいちじるしく低下し、可視域において優れた透明性を、紫外域においては優れた遮断能を示すことから、新しい紫外線カット剤として期待されている。

3. 希土類のこれから

希土類元素が非常に有用であることはわかったが、ではあとのくくらいもつのであろうか。確認埋蔵量を毎年の生産量で割って求めた可採年数は 1000 年以上である。さらに驚くことに、コモンメタルと呼ばれる銅や鉛より多いものもある。もちろん、これらの元素についてはリサイクル技術が発達しているために単純に比較はできないものの、希土類元素がきわめて多くあることは明らかである。そしてこれらの鉱石は、中国、アメリカ、オーストラリア、インドなどで多く産出される。

希土類への関心史をまとめると、大まかに 4 つに区切ることができよう (表-4)。1794 年のイットリウム発見からの創生期には、元素の発見と周期表での位置づけの行われた時代である。1940 年代からの第 1 期では、相互分離、個々の化合物の合成、物性の研究、そして混合物としての応用がなされた。この時代に活躍した一人の巨人、フランク・スペディングを忘れてはならない。彼のイオン交換法による分離法がなければ、今の希土類の姿はない。1960 年代からの第 2 期は発展期にあたる。純物質の合成や入手が容易になり、4f 軌道の特徴を活かした材料の開発研究 (発光材料、永久磁石) が盛んに行われた。その反面、とりわけ“化学”の分野において基礎研究が伸び悩んだ時期でもあった。そして 1990 年代から現在にいたる第 3 期は、いわゆる“体系化”の時代といえよう。錯体や有機金属化学としての希土類研究がいちじるしい発展を見せ、4f 軌道と化学結合の関係、とりわけ、シュレディンガーの波動関数からディラックの相対論的量子力学の応用への変遷などが行われている時代である。

以上述べてきたように、希土類に関する研究は進展の一途をたどるばかりである。ほんの 2, 3 年のあいだに新しい応用が次々

表-4 希土類への関心史

創生期	元素の発見、周期表での位置	1794 年～
第一期	希な、めずらしい元素群 相互分離、個々の化合物の合成、 物性の研究 混合物としての応用 鉄鋼、不均一触媒 (酸化物)、 ガラス ——よくわからないが効果がある	1940 年代～
第二期	希土類を使えば儲かる“発展期” 純物質の合成、入手容易 4f 軌道の特徴を活かした材料の開発研究 (発光材料、 永久磁石) 基礎研究の伸び悩み とりわけ“化学”の分野	1960 年代～
第三期	なぜ希土類なのか“体系化”の時代 化学としての希土類研究 (錯体、有機金属) 4f 軌道と化学結合 希土類は重原子 ——シュレディンガーの波動関数に還元できるのか	1990 年代～

と見いだされ、希土類材料をとりまく環境はいちじるしく変化をつづけている。また本稿では触れなかったが、希土類イオンや希土類錯体を利用した有機合成や分子認識、核酸の切断などへの応用もなされている。くわしくは成書や総説をご覧ください⁴⁹⁻⁵⁶⁾。これからもますますの発展が期待される分野である。

最後に、2004年11月に、奈良県新公会堂にて、希土類に関する国際シンポジウム Rare Earths 04 in Nara, JAPAN (<http://kidorui.chem.eng.osaka-u.ac.jp/RE2004.html>) が開催される予定である。日本国内のみならず、世界中から大勢の希土類研究者の参加を期待している。この場を借りて国内外の研究者たちの積極的な参加をお願いしたい。

文 献

- 1) 足立吟也編著：“希土類の科学”，化学同人，(1999)。
- 2) 足立吟也監修，足立研究室編著：“希土類物語”，産業図書，(1991)。
- 3) N. E. Topp 著，塩川二郎，足立吟也訳：“希土類元素の化学”，化学同人，(1974)。
- 4) 小林洋志：“発光の物理”，朝倉書店，(2000)。
- 5) 足立吟也：化学，**42**, 95 (1987)。
- 6) 山元明：応用物理，**70**, 309 (2001)。
- 7) R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko：Phys. Rev. Lett., **72**, 416 (1994)。
- 8) P. K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass, and H. Schmidt：J. Lumin., **82**, 187 (1999)。
- 9) 足立吟也：現代化学，**3**, 32 (1992)。
- 10) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tagawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura：J. Appl. Phys., **55**, 2083 (1984)。
- 11) 金子裕治：日本応用磁気学会誌，**24**, 13 (2000)。
- 12) J. M. D. Coey and H. Sun：J. Mag. Mag. Mat., **87**, L 251 (1990)。
- 13) K. Noguchi, K. Machida, K. Yamamoto, M. Nishimura and G. Adachi：Appl. Phys. Lett., **75**, 1601 (1999)。
- 14) レアメタルニュース，No.2072，2002年2月16日，アルム出版社。
- 15) 内田裕久：第5回希土類サマースクール資料，日本希土類学会，p.41 (1997)。
- 16) S. Tsunashima：J. Phys. D：Appl. Phys., **34**, R 87 (2001)。
- 17) 生駒宗久，藤岡徳之：希土類，**31**, 47 (1997)。
- 18) 大角泰章：“水素吸蔵合金その物性と応用”，アグネ技術センター，(1993)。
- 19) T. Sakai, I. Uehara, and H. Ishikawa：J. Alloys Comp., **293-295**, 762 (1999)。
- 20) レアメタルニュース，No.2068，2002年1月16日，アルム出版社。
- 21) 横川晴美：セラミックス，**36**, 472 (2001)。
- 22) レアメタルニュース，No.2067，2002年1月1日，8日合併号，アルム出版社。
- 23) J. G. Bednorz and K. A. Müller：Z. Phys. B, Cond. Mat., **64**, 189 (1986)。
- 24) 山垣平：化学，**42**, 572 (1987)。
- 25) 北澤宏一：応用物理，**70**, 3 (2001)。
- 26) T. Takeuchi and I. Igarashi：Chemical Sensor Technology, vol. 1, ed. T. Seiyama, Elsevier, Amsterdam, p. 79 (1988)。
- 27) G. Adachi, N. Imanaka, and S. Tamura：Chem. Rev., in press.
- 28) G. Adachi, S. Tamura, and N. Imanaka：J. Alloys Comp., **323-324**, 534 (2001)。
- 29) S. Tamura, N. Imanaka, and G. Adachi：J. Alloys Comp., **323-324**, 540 (2001)。
- 30) N. Imanaka, T. Ueda, Y. Okazaki, S. Tamura, M. Hiraiwa and G. Adachi：Chem. Lett., 452 (2000)。
- 31) N. Imanaka, T. Ueda, and G. Adachi：Chem. Lett., 446 (2001)。
- 32) J. Kaspar, M. Graziani, and P. Fornasiero, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, vol. **29**, p. 159 (2000)。
- 33) T. Ozaki, T. Masui, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata and H. Mori：Chem. Mater., **12**, 643 (2000)。
- 34) T. Masui, K. Nakano, T. Ozaki, G. Adachi, Z. C. Kang and L. Eyring：Chem. Mater., **13**, 1834 (2001)。
- 35) K. Asami, K. Kusakabe, N. Ashi, and Y. Ohtsuka：Appl. Catal. A, **156**, 43 (1997)。
- 36) 篠原久典，齊藤弥八：フラーレンの化学と物理，名古屋大学出版会，(1997)。
- 37) H. Shinohara：Rep. Prog. Phys., **63**, 843 (2000)。
- 38) K. Suenaga, T. Tence, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, and S. Iijima：Science, **290**, 2280 (2000)。
- 39) P. Maestro and D. Huguénin, J. Alloys Comp., **225**, 520 (1995)。
- 40) M. Jansen and H. P. Letschert：Nature, **404**, 980 (2000)。
- 41) N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J. Y. Kempf, and P. Macaudiere：J. Alloys Comp., **323-324**, 45 (2001)。
- 42) 矢部信良：希土類，**35**, 47 (1999)。
- 43) 増井敏行，足立吟也：色材，**73**, 350 (2000)。
- 44) S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, and T. Sato：Int. J. Inorg. Mater., **3**, 1003 (2001)。
- 45) S. Yabe and S. Momose：J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., **32**, 372 (1998)。
- 46) T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori and G. Adachi：J. Mater. Chem., **10**, 353 (2000)。
- 47) 増井敏行，山元美佐，浜田亮，足立吟也：色材，**73**, 429 (2000)。
- 48) T. Masui, R. Hamada, G. Adachi, T. Sakata, and H. Mori：J. Alloys Comp., in press.
- 49) T. Imamoto：Lanthanides in Organic Synthesis, Academic Press, London (1994)。
- 50) S. Kobayashi：希土類，**25**, 55 (1994)。
- 51) 藤原祐三，高木謙，谷口裕樹：触媒，**37**, 211 (1995)。
- 52) S. Kobayashi (Ed)：Lanthanides：Chemistry and Use in Organic Synthesis, Springer, Berlin (1999)。
- 53) 伊藤嘉彦，藤原祐三，山本隆一編：季刊化学総説，ランタノイドを利用する有機合成，学会出版センター (1998)。
- 54) 小川昭弥：第9回希土類サマースクール講演要旨，日本希土類学会，p. 43 (2001)。
- 55) 小宮山真：化学，**50**, 438 (1995)。
- 56) 小宮山真：希土類，**28**, 202 (1996)。