

希土類元素

——その特徴と応用——

大阪大学工学部 足立 吟也
大阪歯科大学 新池 孜

Rare earths

the properties and the application

Gin-ya Adachi

Faculty of Engineering, Osaka University

Tsutomu Shin-ike

Osaka Dental University

1. はじめに

希土類元素の研究の歴史が始まって以来200年経過するが、今ほどこの元素が世間の注目を浴びたことはまだかつてなかったことである。それは、1987年の高温超電導体フィーバーと共に起こった。希土類元素の歴史は、1787年ストックホルム近郊の寒村Ytterbyの採石場で未知の黒い鉱石(後にガドリウムと命名された)が発見されたのに始まる。その鉱石の中から1794年Gadolinにより新しい元素イットリウムが発見されて以来、1947年核分裂生成物の中からプロメチウムが発見されるまでの1世紀半の間に混乱と困惑ののち、すべての希土類元素が発見され、周期律表の空欄が埋められた。

希土類元素とは、周期律表の欄外に示されているランタンからルテチウムまでのランタノイドにイットリウムおよびスカンジウムを加えた17元素の総称であり、ときには英語音そのままのレア・アースとも呼ばれる。“希”という字が付いているが、その存在量が極めて希少であると考えられていた時の名残りで、希土類元素の自然界における存在量は、実際は決して“希”ではなく、セリウ

ムはむしろ豊富な部類に入り、希土類元素中最も存在量の少ないツリウムでさえ銀よりはるかに多量に存在している(プロメチウムは除く)。

使用量も、Table 1に示したように膨大である。我々の身の回りを見渡してみても、高級カメラのレンズにはランタンが添加されており、ライターの発火合金としてセリウムを主とした混合希土類金属が用いられている。カラーテレビの赤色蛍光体にユウロピウムが、高演色性蛍光灯にはテルビウムなどが用いられ、さらに、小型テープレコーダーにはサマリウム-コバルト合金の磁石が組み込まれている。このように希土類元素は省エネにも貢献し、世間の軽薄短小化の動向の一翼も担い、カラーテレビのコマーシャルにも“キド”という言葉が使われているにも拘らず、これまで世間で市民権を得ていなかったのであるが、今回の超電導体フィーバーによって、やっと日の目をみたのである。

本稿では、希土類元素の特徴を述べ、さらにその特徴を生かした用途につき記述する。

Table 1 主な市場の希土類元素消費量(トン)³⁾

	1973年	1976年	1984年	1985年
触媒 (石油、自動車など)	6,670	6,080	12,900	8,910
冶金 (鉄鋼、ノジュラー鋳鉄、ライター石など)	10,580	5,280	6,600	6,750
ガラス、セラミックス (研磨、着色消色タイルなど)	5,520	4,320	9,300	9,990
その他 (蛍光体、磁石、YAGなど)	230	320	1,200	1,350
合 計	23,000	16,000	30,000	27,000

(ローヌ・ブーラン資料)

2. 希土類元素の特徴

希土類元素の特徴は、(1)これらのイオンの外側電子配置がすべて s^2p^6 となっていること、(2)イオン半径が、 Y^{3+} 、 $La^{3+} \sim Lu^{3+}$ では0.10nmから0.12nm (Sc^{3+} では0.0885nm)で極めて近い値を有していること、および(3)Ce $\sim$ Ybについては内部軌道である4f軌道が不完全であることである。

電子配置が同じで、さらにイオン半径がよく似ていることから、これら希土類イオンの化学的性質がよく似ており、かつては相互の分離を困難にしていた、しかしながら、第2次世界大戦末期、希土類鉱石中に存在するウラン、トリウムを分離使用する必要性から、希土類鉱石処理の技術が進歩し、EDTAを用いるイオン交換法および有機リン酸を用いる溶媒抽出法により、希土類元素の相互分離技術が発達し、現在では高純度の希土酸化物および金属の大量生産が可能となっている。このように高純度希土が容易に入手出来るようになったために、カラーテレビの蛍光体や磁石などの用途の開発が進行したのである。

4f電子が不完全に充填されていることからおこる現象として、イオンの色、磁性などの物理的性質に、各希土類元素のイオンが個性的な挙動を示すことが挙げられる。この不完全な4f軌道が内部にあり、外側電子配置が同じであることは、希土類イオンのまわりをとりまくアニオンや配位子の種類が異なっても希土類イオンの電子のエネルギー準位はほとんど変化しないということを意味している。この性質を利用して蛍光体などの光学材料と

して各種の用途が考えられている。Table 2に、既に入用化されたかあるいは開発途上にある希土類元素を用いた機能性材料の主なものを示した。このうちいくつかのものについて、以下に記述する。

3. 4f電子の性質を利用する材料

3.1 磁性材料

Table 2に示したように、希土類元素は磁性材料として永久磁石や光磁気メモリーなどに用いられている。これら磁性材料には希土類元素の持つどのような特徴が生かされているのであろうか。

永久磁石材料の有すべき条件としては、1) 熱的安定性を得るためキュリー点が高いこと、2) 強い磁石を得るために高い飽和磁化を有すること、および3) 高い保磁力を得るため磁気異方性が大きいことが必要である。この2)と3)の必要条件を、希土類元素の4f電子のスピンの配列が担っている。

希土類イオンでは、6s電子、6p電子は非局在化しているのに対し、4f電子は内側にあり、外側電子により遮蔽されているため、局在化している。そこで、軌道角運動量Lは完全に保存されており、結晶場と相互作用している。また、4f軌道は方向性がある。一方、結晶格子が球対称でない場合(SmCo₅: 六方晶系, Nd₂Fe₁₄B: 正方晶系でいずれも球対称ではない)、外部からこの結晶に磁場をかけると、4f軌道に電子が不完全に充填されている場合(L $\neq$ 0の場合)には、結晶場のゆがみとの相互作用により電子のスピンの配向に容易方向が生じ、スピンの一定方向に配向するようになる。すなわち、

Table 2 希土類元素を含むおもな機能性材料⁴⁾

4f電子との関係	含まれている希土類元素の役割	機 能		具 体 例	素子, デバイス
4f電子の性質を利用する材料	4f電子スピンの配列	磁気光学特性		ガーネット[(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂] アモルファス合金[GdCo, GdFe]	磁気バブルメモリー, 光アイソレーター, 光磁気記録材料
		磁気異方性		希土類金属間化合物 [SmCo ₅], [Nd ₂ Fe ₁₄ B]	永久磁石
		エントロピー制御		ガーネット[Dy ₃ Al ₅ O ₁₂ , GGGなど]	磁気冷凍
		超電導と磁気配列の共存		シェブレル化合物(Dy _{1-x} Mo ₆ S ₈ など)	高臨界磁場超電導体
	4f軌道内の電子遷移 一部4f-5d遷移を含む	蛍光体付活	4f-4f	Eu ³⁺ {Y ₂ O ₃ S:Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ など} Tb ³⁺ {MgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ , Ce ³⁺ など}	赤色蛍光体, 緑色蛍光体
			4f-5d	Eu ²⁺ {Ba ₂ MgAl ₁₀ O ₂₇ :Eu ²⁺ } {(Sr, Ca) ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺ }	青色蛍光体
			イオン間エネルギー移動, 4f-4f	Er ³⁺ -Yb ³⁺ {LaF ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ }	赤外可視交換蛍光体
		レーザー発光中心	4f-4f	Nd ³⁺ {YAG:Na ³⁺ , Ndガラス, NdP ₅ O ₁₄ , GGG:Nd ³⁺ }	赤外線レーザー
直接4f電子には関係せずイオン半径や電荷化学的性質などの都合のよい部分を利用する材料	付活剤を入れても母結品の構造にひずみを生じないことを利用	ホス ト		YAG(Y ₃ Al ₅ O ₁₂), Y ₂ O ₃ S, LaOBr	蛍光体ホスト, レーザーホスト
		基 板		GGG[Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂]	バブルメモリー基板
	格子欠陥導入	化合物固溶体のイオン伝導		La ₂ S ₃ -CaS, ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	硫黄センサー, 酸素センサー
		化合物固溶体の電子伝導		La _{1-x} Ca _x CrO ₃	発熱体
	イオン半径や化学的性質があまりちがわず、電荷のみ異なることを利用	触媒作用		ペロブスカイト(La _{1-x} Sr _x CoO ₃)	NO _x 酸化触媒
		焼結性向上, 誘電特性向上		PLZT[(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃] La ₂ Ti ₂ O ₇	光変調材料, 透光性セラミックス
	ガラス形成		低損失光ファイバー	GdF ₃ -BaF ₂ -ZrF ₄	光ファイバー
	構造特異性	水素との親和		LaNi ₅	水素吸蔵合金
		仕事関数		LaB ₆	電子ビーム陰極材料
		特定の結晶構造		YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} , (La _{1-x} Sr _x) ₂ CuO ₄ , YIG[Y ₃ Fe ₅ O ₁₂]	酸化物超電導体, マイクロ波吸収体, 光アイソレーター
核物性を利用する材料	核の中性子吸収断面積がきわめて大	中性子吸収		EuO ₃ , Eu, EuB ₆ , Gd, Gd ₂ O ₃	原子炉材, しゃへい

磁気異方性が生じる。この磁気異方性は、コバルト系合金ではSmで最も大きく、鉄—ホウ素系のもものではNd, Prで最も大きくなる。さらに、軽希土類金属では、全角運動量 J (J =軌道角運動量 L +スピン角運動量 s) が大きく、コバルトあるいは鉄のスピンと結晶中では平行になるので、全体として大きな磁気モーメントを持ち、すなわち、飽和磁化が高くなるのである。

希土類元素が磁性体として使われる場合、永久磁石としては、大きな保磁力を得るために L の大きなNd, Smなどの軽希土類が用いられるが、光磁気メモリー材料としては、Gdなどの中希土類が用いられている。光磁気メモリーとは、垂直に磁化した永久磁石膜をレーザー光で加熱し磁化反転させることにより情報をたくわえ、同じくレーザー光を照射し、その反射光の偏光の角度で情報を読み出すシステムである。光磁気メモリー方式の特徴は、情報の書き換えが可能であることのほかに、高密度、非接触、高信頼性および重ね書きも可能であることである。この用途に用いる磁性体は、保磁力の大きなものでなければならないので、永久磁石の場合と異なり、飽和磁化を小さくすることが必要である。また、磁化反転を容易にし、記録感度を上げるため、キュリー温度を下げる工夫がなされている。飽和磁化を下げるために中重希土類金属と鉄、コバルトなどの遷移金属の組み合わせが選ばれており、キュリー点を下げるために、Nd, Prなどの軽希土類を添加して効果を上げている。

一般に強磁性体を薄膜にすると自発磁化は面内を向くが、前述の光磁気メモリー材料のように膜面に垂直方向に磁化容易方向を持つものがある。希土類—鉄ガーネット $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (R : 希土類元素) もその例である。このガーネットの薄膜を膜面に垂直に磁化すると、局所的に反対方向に磁化した部分が残留する。この部分を磁気バブルと呼ぶ。このバブルに磁石を近づけるとバブルが移動する。そこで、このバブルの有無により情報書き込み、情報読み出しを行い、バブルの移動により情報の伝達を行う方式が磁気バブルメモリーであり、コンピュータメモリーとして実用化されている。このメモリー材料に用いられるガーネットの基本組成は

(Y, Sm, Lu, Ca) $_3$ (Fe, Ge) $_5\text{O}_{12}$ である。このバブル材料の持つべき特性としては、バブルが安定であることはもちろんであるが、そのほかに、少ない面積に多くの情報を貯わえるためにバブルの径が小さいこと、また情報伝達速度を高めるためにバブルの移動度が大きいことが必要である。磁気バブル材料に希土類元素が用いられる理由は、保磁力が大で安定なバブルが得られるということのほかに、ガーネットの成長の際、希土類イオンがガーネットの結晶の特定の位置に優先的に配置されるためバブル径が小さくなることがあげられる。希土類元素としては、YとSmあるいはEuを混合して使用するが、Sm, Euを用いるのは、これらの元素を加えると磁気バブルの移動速度が大きくなるからである。

3.2 光学材料

希土類イオンの特徴の1つに4f軌道が不完全に充填されているという点がある。そこで、適当なエネルギーを吸収すれば、4f—4f準位間、時には4f—5d準位間の励起がおこる。この4f軌道は外側の6s6p軌道により完全に遮蔽されているので、4f電子と外部場との相互作用はほとんど無いため、各準位間のエネルギー差は希土類イオンのまわりをとり囲む環境によって変化しない。一般に、3価の希土類イオンには、4f準位間のエネルギー差が大きいところがあるので、このエネルギー間隔の遷移が発光となって観察される。この発光の波長はまわりの環境が変わっても変化しない。また、この間隔が大きいほど無輻射遷移確率も少なくなり、それだけ発光効率が高くなる。このように、希土類イオンは本質的に光学材料として優れているということが出来る。

希土類元素が光学材料として華々しく登場したのは、1960年代のカラーテレビの赤色蛍光体として Eu^{3+} が利用された時である。この赤色蛍光体は、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ の Y^{3+} の一部(数モル%程度)を Eu^{3+} で置換したものである。 Y^{3+} に吸収されたエネルギーは、酸素イオンを通じて電荷移動により Eu^{3+} へ移り、 Eu^{3+} を高いエネルギー準位へ励起する。この励起された Eu^{3+} は無輻射遷移でエネルギーを失い、 $^5\text{D}_0$ の発光準位に達し、ここから $^7\text{F}_2$ の準位に遷移する時に赤の発光を示す。照射されたエネルギーを最

初に吸収し、それを Eu^{3+} などの発光中心に与える働きをする母結晶としては資源的にも、価格の面からもLa化合物が有利であるが、赤色蛍光体の場合はもっぱらY化合物が用いられている。これは、La化合物の対称性がEuの発光準位を分裂させるので色調が悪くなること、および、La化合物の大部分は大気中で安定性が悪いなどの理由からである。Y化合物(回収の容易さから Y_2O_3 が用いられている)の母結晶に対して Y^{3+} の一部を Eu^{3+} で置換した形の蛍光体を用いられているが、発光中心である Eu^{3+} の濃度が高くなり、 Eu^{3+} 同志の距離が0.3~0.4 nm以下になると Eu^{3+} から Eu^{3+} へのエネルギー移動がおり、励起エネルギーが消費されるため、発光効率が低下する(濃度消光という)。逆に発光中心の濃度が減少すると、発光中心が励起エネルギーを捕捉する確率が減少する。したがって、効率最大となる発光中心濃度が存在し、通常の結晶では数モル%程度で最も効率が高い。希土類元素のうち、可視部に吸収を示さない Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 以外はすべて蛍光体の発光中心となり得る。また、それぞれ独得の発光色を有しており(Pr: 緑, Sm: オレンジ, Tb: 緑, Dy: 黄, Ho: 緑, Er: 緑, Tm: 青)、さらに、希土類イオンはイオン半径が近似しているので母結晶の Y^{3+} と全濃度にわたって置換固溶体を生成するため、カラーテレビの赤色蛍光体の Eu^{3+} だけではなく他の希土類元

素も蛍光体として利用されている。たとえば、ディスプレイCRT用として $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{La})_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、X線用として $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 Pr^{3+} が使われている。

一般照明用蛍光灯の蛍光体には、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})\text{:Sb, Mn}$ がもっぱら使用されていた。この蛍光体の発光スペクトルをFig. 1 (a)に示した。490nmの発光は Sb^{3+} 、580nmの発光は Mn^{2+} によるものである。この蛍光体は、価格が安く、一母体で白色発光する利点を有するが、照明したときの物体の色が自然光の場合と異なるという欠点を有している。さらに、一母体であるので明るさを上げるためには、Fig. 1 からわかるように視感度の低い400 nm付近および650nm以上の部分の発光量も増し、それだけ無駄なエネルギーを使うという欠点もある。そこで、最近希土類元素を用いた3波長蛍光灯が開発された。3波長蛍光体の発光スペクトルをFig. 1 (b)に示した。これは、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ の赤(611 nm)、 $\text{LaPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ 、 Ce^{3+} の緑(543nm)および $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ の青(452nm)の3種の波長を紫外線で発光させるもので、自然光に極めて近い照明となり、さらに視感度の低い波長部分が少ないのでエネルギーロスも少ない。これを用いたランプは高演色性ランプと言われている。高演色性ランプの青色の発光に Eu^{2+} が用いられているが、この発光は Eu^{3+} と異なり励起、発光は $4f-5d$ 遷移

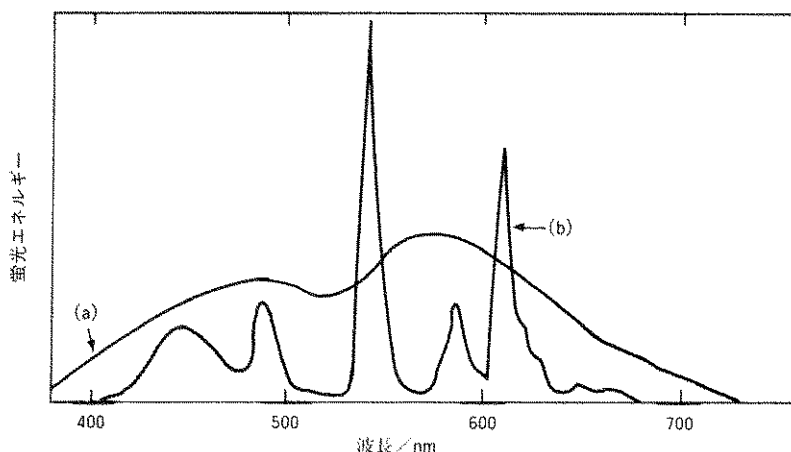


Fig 1. 蛍光灯用蛍光体の発光スペクトル⁶⁾
(a): 従来タイプ
(b): 3波長タイプ

により行われる。また、 Eu^{2+} ($4f^7$) は、励起状態では $4f^6 5d^1$ と d 電子を有するため、 d 型遷移金属と同様、遷移エネルギーは結晶場の影響を受け、母結晶が変わると発光波長も大きく変化し、エネルギー巾も広がる。そこで、母結晶の組成を変化させることにより、3 波長のうち青色成分の波長を精密に制御し、より自然光に近い光を得る工夫がなされている。

希土類元素は固体レーザー素子としても使われている。最もよく使われている元素は Nd である。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$ (イットリウムアルミニウムガーネット : YAG) は、小型で高出力であるので、溶接、切断、医療に、また Nd^{3+} ガラスレーザーは核融合に用いられている。

4. 化学的性質を利用した用途

前述したように、希土類元素の外側電子配置は s^2p^6 となっており、このため化学的性質は非常によく似ている。希土類イオンはほとんど 3 価の状態 で存在し、金属の酸化電位はアルカリ土類金属であるマグネシウムと同程度で非常に酸化されやすく、また、これらの水酸化物はかなり強い塩基性である。3 価のイオンのイオン半径は原子番号の増大と共に若干小さくなるが、その変化量は小さい。原子番号が大きくなるにつれてイオン半径が小さくなる現象をランタノイド収縮というが、これは遮蔽された $4f$ 軌道の電子数の増加によるイオン半径の増大の効果よりも、核電荷の増加による電子殻の収縮の効果のほうが上回るために現れたものである。希土類元素はランタノイド収縮の結果、原子番号が大きくなるにつれて電子親和力が大きくなり、逆に塩基度は小さくなる。

一連の希土類元素が、化学的性質および原子価が変わらず、イオン半径が徐々に小さくなるという性質は、結晶学的実験には便利である。すなわち、同じ組成で表わされる化合物中の金属イオンの大きさの違いで構造がどのように変化するかを検討する場合に、一連の希土類元素が用いられている。

希土類元素の化学的性質およびイオン半径が互によく似ていることを利用して、蛍光体母結晶および磁性体の基板として用いられている。これ

は、母結晶や基板のイオンの一部を他の希土類元素で置換しても、構造がほとんど変化しないためにこのような使い方が出来るのである。

希土類イオンは、ほとんど 3 価の状態 で存在するが、特に Y, La, Gd, Lu は 3 価が極めて安定で、化学的環境が変化してもこれらの元素は 3 価の状態が安定に保持される。この性質は、固体電解質など格子欠陥を導入しなければならない場合には極めて有用であり、安定化ジルコニア ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) などに応用されている。このほか、ペロブスカイト構造の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ は電子伝導性を示し、発熱体として用いられており、同じ構造の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では格子欠陥が多数存在するため、この中での酸化物イオンの移動が容易になるので、CO や NO_x の酸化触媒に用いられている。

希土類元素のイオン半径が、0.1nm 程度であることを利用したのが希土類元素を一躍時代の花形にした酸化物超電導体である。ここでは希土類元素は電導には直接の寄与はない。ここでの希土類元素の役割は、銅や酸素が安定なペロブスカイト構造をとるための構造の土台である。希土類元素のイオン半径がこの構造をとるのにちょうど良い大きさである。したがって、ここに用いるイオンは希土類元素でなくとも 3 価が安定で、イオン半径が適当な範囲にあれば何でも置き換え得るということである。実際、その後 Bi, Tl を用いた酸化物で超電導を示す物質が見出されている。

5. おわりに

以上希土類元素の特徴を生かした用途につき概観してきたが、Table 1 からわかるように、これまで述べてきた用途に使用される希土類元素の量は、全消費量の 5% にしかすぎない。しかし、磁性体、蛍光体としての利用は、他の元素に置き換えることのできないものであり、今後も着実に使用量が伸びることが予想される分野である。一方、希土類元素の資源面をみると、埋蔵量は膨大であり、需要が伸びたとしても枯渇の心配はない。

希土類元素の“希”が希少の“希”ではなく、希望の“希”であることを強調して稿を終える。

参考文献

- 1) N.E.Topp著、塩川三朗、足立吟也共訳「希土類元素の化学」化学同人 (1974)
- 2) 加納 剛、柳田博明編「レア・アース」技報堂出版 (1980)
- 3) 足立吟也、島田昌彦「無機材料科学」化学同人 (1982)
- 4) 足立吟也、希土類元素の材料への展開、化学と工業、36, 869 (1983)
- 5) 足立吟也、新池 孜、希土類元素の資源、化学工業、39, 17 (1988)
- 6) 玉谷正昭、希土類蛍光体、化学工業、39, 23 (1988)
- 7) 大橋 健、希土類磁石、化学工業、39, 35 (1988)
- 8) 足立吟也、イットリウムとその化合物の物理と化学、セラミックス、23, 430 (1988)
- 9) 足立吟也、先端分野における希土類の役割、電気化学、56, 586 (1988)

〔筆者紹介〕



足立 吟也 (あだち ぎんや)
昭和42年 大阪大学大学院博士課程
修了
工学博士
昭和42年 大阪大学工学部助手
49年 助教授
63年 教授

〔筆者紹介〕



新池 孜 (しんいけ つとむ)
昭和42年 大阪大学大学院修士課程
修了
昭和42年 電気化学工業株式会社
昭和46年 大阪歯科大学助手(化学
教室)
同講師、助教授を経て
昭和63年 同教授
工学博士