

希少元素とのお付き合い - 微量でも大きな機能 -



研究室紹介

町田 憲一*

Association with Rare Elements
- Great Performance Induced by Small Quantity of Them -

Key Words : Rare Metals, Rare Earths, Permanent Magnets, Phosphors, Recycles

1. はじめに

最近、希少金属 (Rare Metals) 等々の言葉をよく耳にする。レアメタルには色々な種類があり (図1参照)、携帯電話器などでは部品としてこれらの元素が多数使われ、年々高機能化する製品として我々は手にすることができる。

ここで、電気自動車 (EV) やハイブリッド車 (HEV) では、レアアース (希土類) と呼ばれるレアメタルが永久磁石の主要成分として、駆動モータ

や発電機に加えて、ブレーキ (リターダ)、ハンドル (電動パワーステアリング) 部等に使用される。¹⁾ その代表的な材料が Nd-Fe-B 系焼結磁石で、実用に供する永久磁石の中では最も高い磁化と保磁力を併せもっている。しかしながら、磁石性能を担う Nd₂Fe₁₄B 主相は元来結晶磁気異方性が低く、実用にはこの値の高い Dy (ディスプロシウム) を磁石成分として加える必要があり、これがこの磁石の大きな欠点となっている。ここで、この Nd-Fe-B 系

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	A															
		L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
		A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

レアメタル元素 (レアアース元素)
 貴金属元素

図1 : レアアース、貴金属と合わせたレアメタル元素の種類



* Ken-ichi MACHIDA

1954年5月生
 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
 博士後期課程修了 (1982年)
 現在、大阪大学 大学院工学研究科 応
 用化学専攻 物質機能化学コース 教授
 工学博士 無機化学、材料科学
 TEL : 06-6879-4209
 FAX : 06-6879-4209
 E-mail : machida@chem.eng.osaka-u.ac.jp

焼結磁石は、Nd₂Fe₁₄B 主相粒子を Nd 成分に富んだ Nd-rich 相が取り囲んでおり、この特異な微細構造により永久磁石にとって大事な保磁力が発現している。

他方、照明機器の大半は近年蛍光ランプで構成され、蛍光体の改良により演色性の向上と消費電力の低下が図られてきた。これに対して最近、青色 LED を光源とした固体照明が従来の蛍光ランプに

代わって急激に普及し始め、使用される蛍光体のレアアース成分も劇的に変化しつつある。本稿では、上記について当研究室で行っている研究の一端を紹介致します。

2. Nd-Fe-B 系焼結磁石

2-1. レアアースの機能

図2は、Nd-Fe-B 系焼結磁石の微細構造の走査型電子顕微鏡写真である。図より、この磁石は既述のとおり、Nd₂Fe₁₄B 主相粒子が Nd-rich 粒界相で取り囲まれた微細組織から成り立っており、磁石の製造技術の向上と共に磁化に寄与しない粒界部の割合が劇的に減少していること（現在は厚さ数 nm）が分かる。しかし、この粒界相は保磁力の発現には不可欠であり、この部位の欠損により永久磁石にとって不可欠な保磁力は大幅に低下することになる。

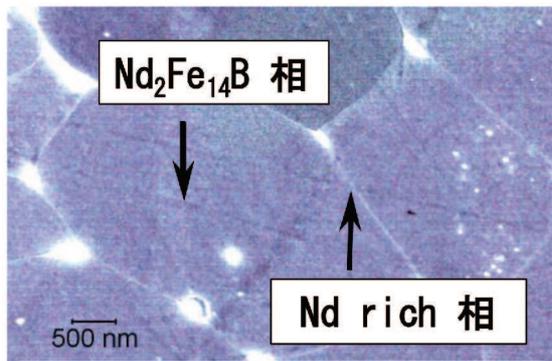


図2：Nd-Fe-B 系焼結磁石の微細構造

しかしながら、レアアース成分として Nd だけでは、この磁石はせいぜい 50℃ 以下の温度条件でしか使用できず、最近用途が拡大している高温、高磁場下で使用される高負荷モータ等の要求には全く応えることができない。これは Nd₂Fe₁₄B の異方性磁界が根本的に低いことに由来しており、これに対しては Dy 成分を加えることで対処してきている (Tb

表1：Ln₂Fe₁₄B (Ln=Nd, Dy, Tb) の磁気特性

磁性体	Js (T)	H _a (MA/m)	Js ² /4μ ₀ (kJ/m ³)
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.60	5.33	509
Dy ₂ Fe ₁₄ B	0.712	11.94	100
Tb ₂ Fe ₁₄ B	0.703	17.51	98

の方がさらに効果的)。しかしながら、Dy₂Fe₁₄B は Nd₂Fe₁₄B と比べて保磁力は大きいが磁化が小さいため、Dy 添加量の増大と共に保磁力は増大する反面、磁化やエネルギー積は逆に低下することになる。これに対して、Dy 成分の添加は必ずしも Nd₂Fe₁₄B 磁石相に導入する必要はなく、磁化の値に全く寄与しない Nd-rich 粒界相に導入固溶させるだけで十分であることが、当研究室の研究で明らかになった。

2-2. 粒界相への Dy 成分の選択富化

Nd-Fe-B 系焼結磁石の粒界相部に Dy 成分を選択的に導入するやり方には 2 つの方法がある。第 1 の方法は Nd₂Fe₁₄B 組成に対応する合金と Dy 成分を所定量含む合金とを予め作製し、これらを粉碎する際に混合するやり方で、以前より二合金法として知られていた。しかしながら、焼結には 1050 ~ 1100℃ での加熱が必要であり、この際 Dy 成分は磁石成分粒子内にも入り、結局 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B となるため、保磁力は増大するものの、磁化もこれに応じて低下し、予め Dy を添加した合金から作製した磁石と性能面では大差はない。

一方、当研究室で行っている市販の出来上がった磁石の表面から粒界相に沿って Dy 成分を磁石内部に導入する方法では、加熱温度は高々 950℃ 程度であり、Nd₂Fe₁₄B 粒子内に Dy 成分が入り込む割合を大幅に低減することが可能となる。

次に、Dy 成分をどのように磁石表面に導入するかであるが、当初は立体スパッタの手法を用いて、Dy 金属を円筒状の磁石片の表面に薄膜状に成膜させて、これを加熱することで内部に拡散導入した。その結果、図3に示すとおり、Dy や Tb 金属を磁石表面から拡散導入することで減磁曲線が左側に膨らみ、効果的に保磁力が増大することがわかった。その結果、改質した磁石では増大した保磁力に応じて高温まで使用することが可能となった。

さらに、この改質方法の特質すべきことは、高保磁力成分である Dy や Tb 金属を Nd₂Fe₁₄B 主相粒子内で入り込ませることなく、保磁力の発現に十分な粒界相に効果的に選択導入できる点にあり、結果的には、

- 1) 市販品より磁化の高い磁石が得られる
 - 2) Dy 等の使用量を低減できる
- 点で優れ、磁石メーカーでも既に量産を開始している。

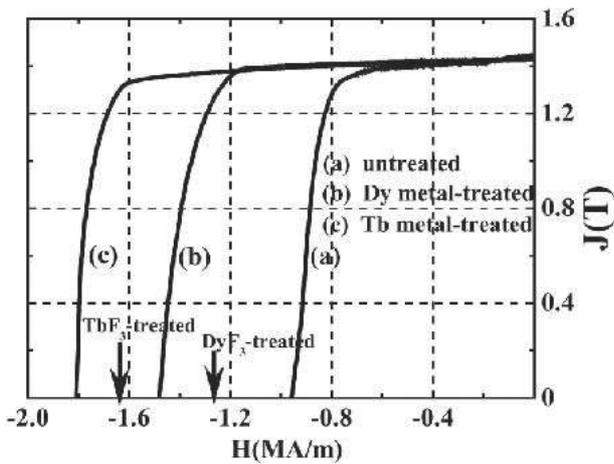


図3：Dy、Tb金属を拡散導入したNd-Fe-B焼結磁石片の減磁曲線²⁾

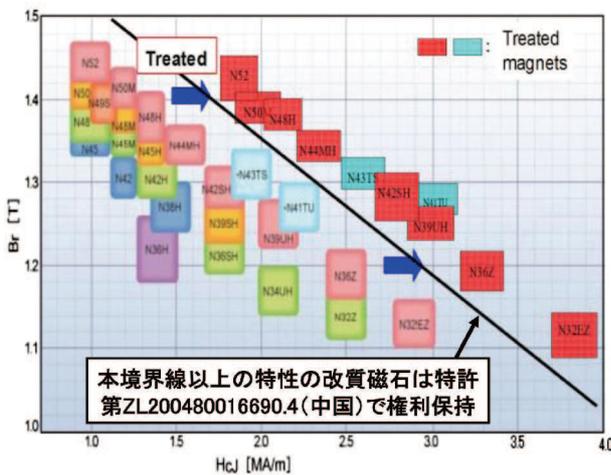


図4：Tb金属拡散導入磁石の磁気特性 (磁石は信越化学工業(株)より提供)

当研究室では、磁石の改質に対して上記の真空プロセスでは量産性に乏しいことから、 DyF_3 と CaH_2 (還元剤)との混合スラリーを表面に塗布する方法、更に最近では DyF_3 のみをスラリーとして表面に塗布後、Ca蒸気を表面に収着させてDy金属まで還元し、生成したDy成分を内部に拡散導入することで、良好な高温仕様磁石を得ている。なお、Dy成分としてはリサイクル由来の DyF_3 で代用することも可能である。

図4は、Tb金属で改質した磁石の処理前後の磁化を保磁力に対してプロットした結果であり、磁化を下げずに保磁力を効果的に向上させることが可能となる。ここで、図中に示した実線により磁化と保磁力とを規定することで、磁石を物質として区別す

ることが可能となる。残念ながら、我が国では特許が成立しなかったが、中国で権利を取得することに成功している。³⁾

3. LED 固体照明

1990年代に青色LEDが実用化されて以来、光学機器に大きな変革が訪れたが、最も市場規模の点で大きいのが照明器具、機器への応用である。

照明器具、機器としては白熱電球や蛍光灯が現在主流であり、広範囲に使用されている。しかしながら、寿命や消費電力の点で(表2参照)LED固体照明(LEDランプ)は優れており、潜在能力を考慮すると今後市場規模が急拡大するものと期待される。事実、販売が開始された当初は価格面で問題があったものの、低価格化が進むにつれて市場にも受け入れられ、最近では照明器具やディスプレイ用バックライトを中心に急激に普及しつつある。

表2：各種照明器具の特徴

ランプ	光束	寿命	消費電力
白熱電球	810 lm	1,000 h	57 W
蛍光灯	810 lm	6,000 h	14 W
LEDランプ	810 lm	18,000 h	7 W

ここで、青色LEDを照明用の白色光に変換するには一般に、その補色となる緑色および赤色の蛍光体が使用される。従来、これらの色調の蛍光体は蛍光灯用として開発されてきたが、LED固体照明と蛍光灯とは励起源が異なっており、前者は後者の紫外線と異なりエネルギーの小さい可視光(青色光か、せいぜい近紫外光)であり、紫外光で励起する蛍光灯用蛍光体は使用することができない。そこで、LED固体照明用としては、新たに蛍光体を開発する必要があり、この点が研究開発のポイントとなる。

図5は、4f-5d遷移により発光するレアアースイオンである Ce^{3+} および Eu^{2+} イオンのエネルギー準位図を示したものである。蛍光灯用として使用される従来の蛍光体は主として酸化物であり、励起状態に関与するd軌道の準位は比較的高いのに対し、化合物内に共有結合性の窒素等を含む窒化物や酸窒

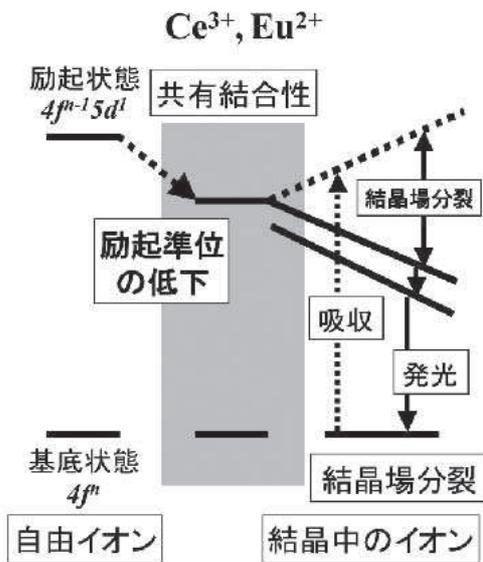


図5: Ce³⁺、Eu²⁺イオンのエネルギー準位図

化物を蛍光体の母結晶に使用した場合、図5に示すようにCe³⁺やEu²⁺イオンに配位するN原子との間で電子を共有する結合状態が形成されるため、5d軌道の励起準位が効果的に低下し、これによってLED光源からの青色光でも効果的に励起され、実用蛍光体として使用できることになる。

LED固体照明用赤色蛍光体としては現在、CaAlSiN₃:Eu²⁺が用いられている。ここで、この蛍光体の合成にはCa₃N₂、AlN、Si₃N₄およびEuN等の金属窒化物が使用されているが、Ca₃N₂やEuNは高価であると共に潮解性があり、合成時に酸素等が不純物として混入する最大の原因となっている。これに対して当研究室では、より安価で化学的にもより安定な金属または合金を原料として、より高品位な

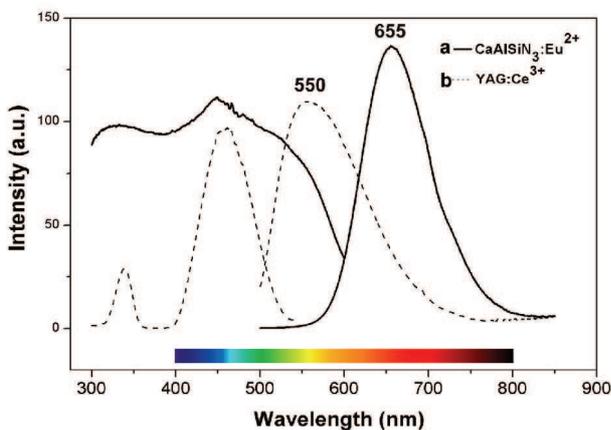


図6: CaAlSiN₃:Eu²⁺の蛍光スペクトル (市販のYAG:Ce³⁺と併記)

蛍光体の合成について研究を行っている。

図6に、(Ca,Eu)AlSi合金の直接窒化により合成したCaAlSiN₃:Eu²⁺の蛍光スペクトルを、黄色蛍光体として現LED固体照明用の市販YAG:Ce³⁺(Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺)蛍光体のそれと併せて示す。得られた蛍光体は良好な赤色色を示すと共に、450 nm付近の可視光で効果的に励起できることがわかる。

LED固体照明用蛍光体と蛍光ランプ用蛍光体のレアース使用量を表3に示す。前者の場合は、賦活剤として使用するレアースイオンはCe³⁺やEu²⁺イオンのため母結晶にYやLa等のレアースを使用する必要がない。また、緑色蛍光体としてTb³⁺イオンを賦活した蛍光体が不要なため、高価でNd-Fe-B系焼結磁石の保磁力の向上に最も効果のあるTbを使用せずに済む。このため、LED固体照明の普及は、レアース資源の有効利用に直接結びつくことになる。

表3: 蛍光体のレアース使用量

(a) 蛍光ランプ用		
色調	蛍光体	希土類含有量 (wt%)
赤 (R)	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	39.4
緑 (G)	LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	59.4
青 (B)	(Sr, Ca, Ba, Mg) ₂ (PO ₄) ₂ Cl:Eu ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	< 1.0%
(b) LEDランプ用		
色調	蛍光体	希土類含有量 (wt%)
赤 (R)	CaAlSiN ₃ :Eu ²⁺ (Sr, Ca)AlSiN ₃ :Eu ²⁺	< 1.5%
緑 (G)	β-SiAlON:Eu ²⁺	< 2.0%
青 (B)	— {LEDが光源}	—

4. おわりに

以上、私共の研究の一部を紹介した。Nd-Fe-B系磁石は既に開発されてから30年以上も経過しており、鉄隕石にも含まれるFe-Ni系合金等々、資源供給面で課題のあるレアースを使用しない材料の開発が求められている。他方、LED固体照明は、植物工場の光源(人工太陽)として野菜や藻の生育に利用され、食料やバイオ燃料の増産に寄与するものと期待される。

参考文献

1. 町田監修, 「レアアースの最新技術動向と資源戦略」, シーエムシー出版 (2011).
2. D. S. Li, S. Suzuki, T. Kawasaki, and K. Machida, Jpn. J. Appl. Phys., 48(2009)330021.
3. 鈴木, 町田, 中国特許第 ZL200480016690.4 号.

