

## 希土類元素と私

塩川 二 朗

名画「風と共に去りぬ」のあの壮大な夕日も今秋には茶の間のものとなる。太平洋クラブイオンズの赤白ツートンカラーのユニフォームも、今日では実物と何ら変ることなく、テレビで見ることができる。

東京オリンピックの頃を境としてカラーテレビの色彩が非常に鮮明となりカラフルになったのは、希土類元素の研究の大きな成果であって、カラーテレビの赤色ケイ光体として希土化合物ケイ光体が開発されたからである。

希土類元素とは周期表の第Ⅲ族a亜属に属する17元素の総称であるが、この中ランタンからルテチウムに至る15元素は一団として一つの枠の中に位置し、その詳細は欄外に張出して示されている。

希土類元素の特徴はその電子配置にあり、外側電子配置は  $4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$  (あるいは  $4f^{n+1}, 5s^2, 5p^6, 5d^0, 6s^2$ ) をとり、いわゆる内遷移元素-f型遷移元素を形成する。すなわちこれら諸元素は一般元素のように外殻電子の逐次増加をみず、内部殻の4f軌道にのみ電子が順次充填されていく。

希土類元素の各元素に種別を与えているのはこの4f電子であるが、これは上述のように外殻電子によって十分に遮蔽されているので、化学的な反応または変化にはほとんど関係せず、したがって各元素の化学的諸性質は非常に酷似したものとなる。このため、希土類元素相互の分離精製はきわめて困難で、全希土類元素の分離、確認に一世紀以上もの長年月を費し、その発見の歴史を失敗と誤認の混乱による多彩なものとしている。

古典的な分離法は水溶液を対象とする分別法-分別結晶法、分別沈澱法などを主としていた

が、これらの手段は、各元素の化合物の間のわずかな性質の差を利用するもので多数回の操作の繰返しを必要とし、2万回にも及ぶ分別操作を繰返したという記録もある。筆者も、終戦直後の何もない時期に数年かけて約1500回の分別結晶を繰返して数種の高純度希土を得た経験をもつが、イオン交換樹脂の出現によってこれを打切った。

イオン交換法は戦時中米国で原子力開発に関連して開発された技術で、希土類元素の分離に最も効果的な優れた方法である。

筆者は、このイオン交換法を適用してモナズ石からランタンの分離精製を行ない、光学ガラス(カメラレンズ用)の添加剤としての高純度酸化ランタンの製造法を確立し、1960年頃から工業的生産を行なった。また、この基礎研究は筆者の学位論文の主要部となったものである。

筆者の最初の研究対象は高純度希土金属の製造にあった。恩師石野俊夫先生が熔融塩電解法によるアルミニウム、マグネシウムの製造をはじめとし、希元素金属の製錬を幅広く系統的に推進されたいが、その一連として、終戦直後、卒論テーマとしてミッシュメタル(希土混合金属、ライターの石の原料)の製造実験を行ない、それが高純度希土金属の製造へと進展したものである。高能率の熔融塩電解法の確立は斯界に貢献したものと自負している。また、このテーマに随伴するものとして、希土類元素の分離精製を手がけたものである。

現在の筆者の研究室は希土類元素の化学を主たる研究分野としているが、分離精製をテーマとするグループと、希土化合物を対象とするグループの二つに分けられる。

希土類元素の分離に関する研究は1950年代末

から1960年代初めにかけてイオン交換法による工業的生産が開始されたことにより、その主要研究は峠を越した感がある。今日、希土化合物は比較的容易に入手することができる。しかし、その価格は高く、そのため希土類元素の利用の途がせばめられている。イオン交換法は基本的操作が非連続的で生産性の点に問題を含んでいる。これを打開する一つの方法として、連続操作が容易で大量生産に適した溶媒抽出法がとりいれられ成果をあげている。しかし、その抽出機構については未明の点が多い。第1のグループはこの解明に主眼をおき、ことに工業的によく利用される高濃度域での機構解析に努めている。また、貧鉄よりの能率的な希土類元素の抽出、採取法の確立にも力を注いでいる。

希土類元素の用途は、ガラス研磨剤、石油のクラッキング触媒、ミッシュメタルの利用、また核的特性を利用した原子力関係への用途など多方面にわたるが、現在最も興味をもたれているのは機能材料としての応用である。

すでにのべたように、希土類元素の特徴である4f電子は化学的にはそれほど重要ではないが、物理的には重大な役割をもっている。

4f電子に起因する特性の中で代表的なものとして光学的特性と磁氣的性質があげられる。

光学的な特性として発光スペクトル、吸収スペクトルがあげられるが、ケイ光スペクトルもまた特徴的なものであり、鋭いピークをもつ強度の強いケイ光体が得られる。上述のカラーテレビの赤色ケイ光体は酸化イットリウムに酸化ユウロピウムを活性剤として加えたもので、619nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  の遷移) に鋭いピークをもつケイ光を発する。その他、希土ケイ光体の中には Ga・As または Ga・P などの発光ダイオードとの組合せにより、赤外線を可視光に変換するアンチストークスダイオードなども開発され注目を浴びている。また、ケイ光特性はレーザー材料としても重要で、多くの希土類元素がその研究対象としてとりあげられているが、実用されているのはネオジムであり、母体にはイットリウム・アルミニウム・ガーネット、ガラスなどが用いられている。

4f電子の関与する特徴的なものの一つとして磁氣的性質があげられる。希土類元素のこの特性を活かした磁気材料としての応用分野はきわめて活動的であり、今後の開発の焦点となっている。イットリウム・鉄・ガーネット、オルソフェライトなどがマイクロ波素子、電算機の演算、記憶素子などとして活用され、その他種々の化合物が有用な電子材料として注目され、興味を集めている。

希土類金属とコバルトの金属間化合物は永久磁石特性にすぐれ、とくにサマリウム・コバルト合金は史上最強の永久磁石として実用されている。

当研究室の第2のグループは光学用酸化ランタンの製造法を完了したのち各種の化合物の合成に着手した。この間に体得、集積した合成技術を基として数年前から機能材料、とくに電子材料の開発をめざして努力している。

希土類元素と種々の金属の酸化物とを高温で反応させ新しい化合物を合成するとともに、その構造を解析し、その物性を解明している。当時、このような研究はわが国ではまったく行なわれておらず、1969年4月の日本化学会年会で希土-アンチモン系の複合酸化物に関する研究を発表したが、その年の「化学と工業」誌上で新し分野の研究としておほめのことばを頂き、グループ全員、新たにファイトを燃したものである。

希土類元素は通常3価の酸化状態をとるが、ユウロピウムは2価イオンとしても安定で、この状態では4f電子のほかに5d電子も加わり興味ある諸特性を示す。たとえば、ユウロピウム(II)を含むケイ光体  $(\text{Sr, Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  は紫外～青色領域で明るい発光を呈し、ゼロックスの光源として用いられている。また、一酸化ユウロピウム(II)は69°K以下で強磁性半導体となるのできわめて興味が深い。

第2グループの現在の最大の焦点はユウロピウム(II)であって、これと他の金属酸化物との複合化を試み、新しい合成技術を開拓するとともに、種々の新化合物を合成している。また、酸化物のほかにフッ化ユウロピウム(II)

の合成およびその複合化をも行なっている。

複合化合物の一つとして炭化物をも手掛け、2種の希土類元素を含む二炭化物について高温における相転移を追求し、この転移熱をはじめて実測し、組成や構造との関連性を明らかにした。

希土類元素の三二炭化物のあるもの（ランタン、イットリウムなど）は超電導を示すことがすでに知られている。上記の研究で得られた複合二炭化物  $\text{LaC}_2 \cdot \text{YC}_2$  もその可能性が期待されるので、この面の研究にも力を注いでいる。

筆者の希土類元素との付き合いは長い。終戦直後の卒論研究からのもので、あれから約30年の年月を経たことになる。

当初、わが国で希土類元素を手がけていた研究室は五指にも満たず淋しいものであった。しかし、お互に親密な連絡をとり合い、助け合い

ながら楽しく研究を続けてきたものである。

この間、筆者は希土類元素に対する研究態勢の弱体であることを訴えてきたが、その甲斐あってか、今日では数多くの研究者が輩出し、国際会議も盛大に開催されるようになったことは喜ばしい次第である。

はじめにも書いたように、希土類元素は17元素の総称であって、これらは兄弟姉妹のようにお互によく似た共通点をもっているが、それぞれの個々と接するときは、兄弟達がそれぞれの個性を主張するように各個に興味ある特徴がみられる。30年来の付き合いでもまだまだ興味津々たるものがある。

17元素といえば周期表の $\frac{1}{6} \sim \frac{1}{6}$ にあたる大家族集団である。これらの個性をひき出し活用して世に送り出すことが、30年来の知己である筆者の使命のような気がする。今後さらにこの研究を推進、発展させたいものと思っている。