

# NIMS

2010年 12月号

# NOW

## レアアース NIMSのポテンシャル



水素磁気冷凍装置

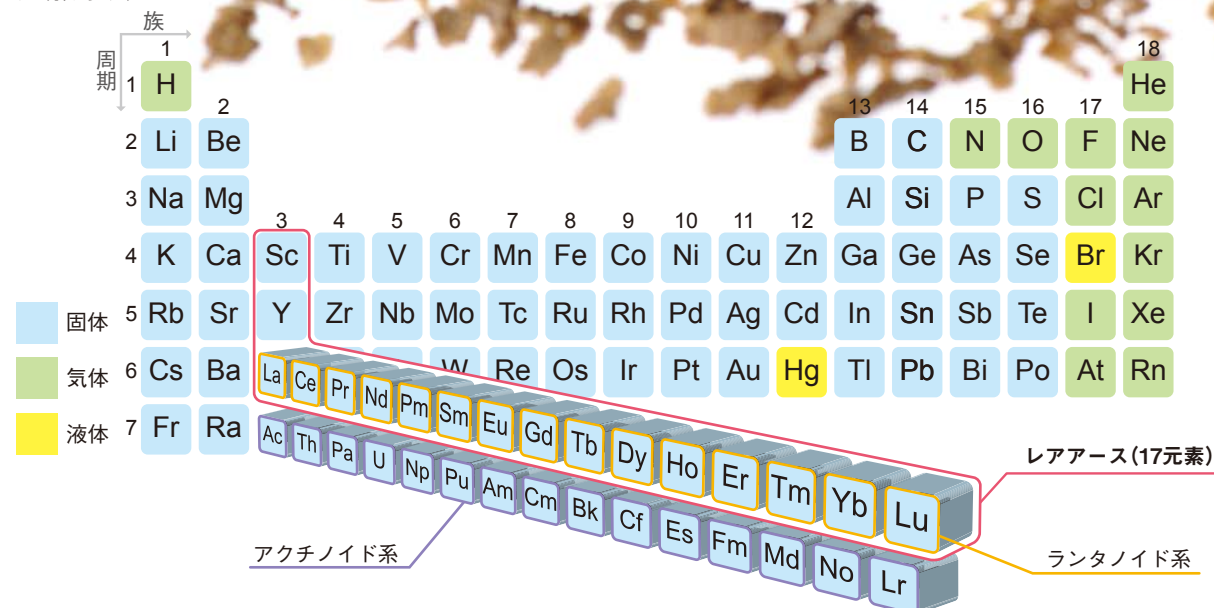
# レアアース NIMSのポテンシャル

希少でありながら現代社会になくてはならない元素類、レアアース。一般には知られていなかったが、社会情勢によって一気に脚光を浴びた。今ではレアアースに頼らない産業構造が求められ、代替技術などの開発が急がれるようになった。そうした中、物質・材料の最先端研究所として、NIMSとその元素戦略が注目されている。レアアースとは何か、その性質はどこから来るのか、効率化は、さらにレアアースフリーはどこまで可能なのか。NIMS元素戦略センターを中心としたレアアース関連の研究を紹介する。

写真:ハードディスクのネオジム磁石とそこから取り出された希土類化合物



元素周期表



## レアアース問題の解決を模索する NIMSの諸研究

元素戦略センター センター長 原田 幸明

### 注目されるレアアース

レアアース(希土類)とは元素周期表で3族の第6列に属するランタノイドと呼ばれる La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の15元素と、同じく3族で、周期表ではその上にあるYとScを含めた元素を指します。よく「レアメタル」と混乱して理解されますが、レアメタルは実は和製英語であり、英語ではマイナーメタルと呼ばれるようにメジャーな(市場規模の大きい)メタルの反意語でしかないのに対し、レアアースは科学的に定義された金属のグループです。レアアースもレアメタルの中に含まれます。

そのレアアースが注目されています。たとえばネオジム(Nd)とジスプロシウム(Dy)は、最も強力な焼結磁石として従来から自動車に使われる小型モーターや、クーラーのコンプレッサーなどに多用されてきましたが、これからは電気自動車のモーターや風力発電のダイナモなどに用いられようとしています。また、蛍光体としてのレアアースはディスプレイやLED照明などに不可欠のものとなっています。さらに磁気冷凍素子など、これからの用途が期待される機能も沢山あります。

### レアアースの特性はどこからくる?

これらは、レアアースのもつ「4f軌道電子」がもたらす特殊な機能です。原子には、原子核をとりまわっていくつかの「軌道」があり、電子はこの軌道にあります。周期表をみればわかりやすいですが、原子番号がひとつ増えると電子はいずれかの軌道に一個ずつ増えていきます。

この時、多くの元素では一番外側にある軌道に電子が入るのですが、レアアースでは内側にある4f軌道に入ります。しかもその4f軌道の外には5s軌道や5p軌道があり、そこはすでに電子が埋まった状態となっています。そのため、4f軌道はあたかも外の軌道でガードされたようになり、磁気のスピンをいかした磁性の効果や、4f電子の遷移を利用した蛍光などの特殊な性質を示すのです。

ほかにもレアアースにはこの4f電子からくる特性だけでなく、その原子半径や電荷などによる特性もあり、それらはセラミックスやガラスの加工などにもいかされています。

### 環境に影響を与えるレアアース資源

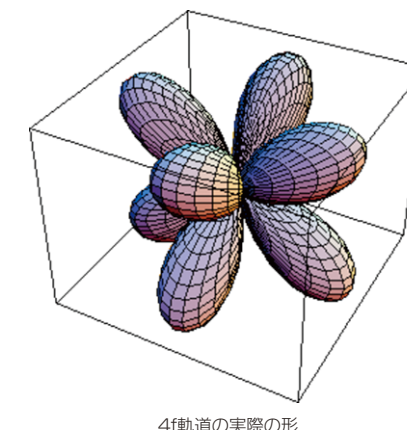
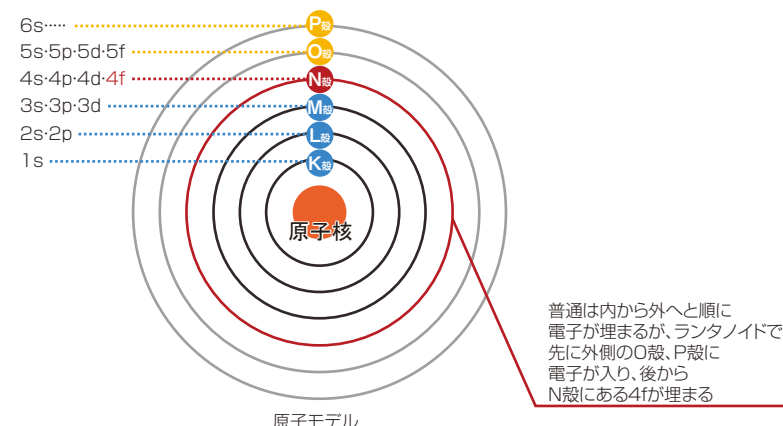
このように「多才」なレアアースは、これからは私たちの暮らしに必要なになります。

そうなる資源の量、調達先が心配になりますが、実はレアアースの埋蔵量は世界中で約1億トン弱、年間消費量は12万トンですので、一般に想像されているよりたくさんあります。(ただし、ジスプロシウム(Dy)だけは例外で、いまのところ中国南部のイオン吸着鉱にしか濃縮されていません)

ではなぜ資源制約が予想されているのでしょうか。その原因は、環境による制約です。レアアースはその製錬に多大のエネルギー・負荷が必要なのです。たとえば鉱物から元素を分離するのに大量の廃液が発生します。そのうえレアアースは放射性物質と共存することが多いのでそれを取り除かねばなりません。

このように環境負荷が大きくなるため、環境に対するコストが低いところでないといつくりえない状態なのです。

このような、貴重なレアアースに対してその効率的な利用や循環、代替技術の開発が現在急務になっているのです。



はらだ こうめい 東京大学大学院博士課程修了。エコマテリアル研究センター長を経て2009年から現職。

# 磁石における元素戦略 ジスプロシウム削減を目指して

磁性材料センター センター長  
宝野 和博

## なぜジスプロシウム？

ハイブリッド・電気自動車の駆動モーターや風力発電の小型発電機には極めて高い性能の磁石が必要です。そのような高い特性を出せる磁石として鉄(Fe)、ネオジム(Nd)、硼素(B)を主成分とする「ネオジム磁石」が大量に使用されるようになってきました。数年前までネオジム磁石の最大の用途はハードディスクドライブでヘッドを駆動させるボイスコイルモーターでしたが、現在ではハイブリッド・電気自動車用モーターへの用途が多くなり、今後もそれが増えていくと予想されています。

これらの用途では、モーターや発電機の動作中に磁石の温度が高くなります。そのため、耐熱性を高めることを目的に、ネオジム磁石中に含まれているネオジム(Nd)のうち、一部をジスプロシウム(Dy)やテルビウム(Tb)などの重希土類元素\*で置換しているのです。

これらの重希土類元素は資源的に極めて希少で、産出国に限られているため、近

年、原料価格が高騰してきています。最近では政治情勢で輸入制限のリスクなども顕在化してきていますが、そもそも自然存在比の3倍以上も重希土類元素を用いていることから、このままでは将来Dyなどの重希土類元素の資源調達が困難になると危惧されています。

そこで、重希土類元素を使わずに200℃の温度で使えるネオジム磁石の開発が急務となっています。重希土類元素の使用量を、比較的資源の豊富なNdに対する自然存在比(約10%)以下に削減できれば、ハイブリッド・電気自動車普及への磁石供給の資源問題が緩和されます。さらに将来的には希土類元素使用の多様化をはかり、バランスよく資源を活用するために、ネオジム磁石に変わる新しい高性能磁石の開発も望まれています。

## ネオジム磁石とジスプロシウムの関係

ネオジム磁石は1982年にNd-Fe-B系合金の粉末冶金法によって佐川らにより開発

された世界で最も強力な磁石で、磁石を構成する主相のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bという化合物(原子組成ではNd<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>6</sub>)が高い磁化と結晶磁気異方性を兼ね備えるため、他の磁石では追従できない高特性を実現しています。

磁石の耐熱性は化合物のキュリー温度と保磁力と呼ばれる減磁に対抗できる磁場強度の温度依存性が重要となります。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの泣き所はキュリー温度が320℃と比較的低温であることで(鉄のキュリー温度は770℃)、ハイブリッド・電気自動車用駆動モーターに使われているネオジム磁石では動作温度200℃でも十分な保磁力が得られるようにNdの30%をDyで置換しています。ただし、DyをNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bに置換した(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物では、DyとNd,Feのスピンの反対方向を向く性格があるために、磁石特性の最も重要な最大エネルギー積と呼ばれる特性が減少してしまうという問題もあります。つまり、Dy添加は最大エネルギー積という磁石特性を犠牲にして耐熱性を上げている妥協策に過ぎないのです。

## ジスプロシウムを使わなくするには

では、どのようにしてDyを使わないでネオジム磁石の耐熱性(保磁力)を改善できるのでしょうか？

現在市販されているDyを含まないネオジム焼結磁石の保磁力は、理論限界である76kOeの15%程度の値にしか達していないという事実に注目してみましょう。

保磁力は化合物に固有の物性値ではなく、微細構造によって敏感に変化する外因的な特性なので、磁石の微細構造によって大きく変化します。

理屈としては、結晶粒を単磁区粒子サイズと呼ばれる200nm程度に微細化し、結晶粒界を非磁性層で修飾して、粒子間の磁気的な結合を切れば、Dyを使わなくても理論限界の50%程度、つまり35kOe程度は出る筈と考えられています。

## NIMSのマルチスケール解析が、磁石開発プロジェクトに貢献

図2のSEM像を見ると、焼結ネオジム磁

石(商用)の微細構造がよくわかります。

グレーのコントラストで観察されるのが、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物の結晶粒です。明るく観察される粒子が主相の結晶粒界の3重点に分散しています。これはネオジム濃度の高い相で、磁化は持ちませんが、保磁力を出すために必要な相です。また、主相の結晶粒界は非常に弱いけれど明るく観察されています。この結晶粒界にネオジムなどの非磁性元素を偏析させ、数nmの結晶粒界相を均一に生成されることができれば保磁力は高くなると期待されています。それに加え、現在3μm程度の結晶粒を単磁区粒子径に近い200nm程度にまで微細化していきます。

このような微細構造の制御によって、Dyを使わなくても保磁力が従来の焼結磁石の2倍程度にまで向上することがNEDOの「希少元素代替プロジェクト」や文部科学省の「元素戦略プロジェクト」の成果として発表されはじめてきました。

産官学の連携ですすめられているこれら

のプロジェクトでは、NIMSの磁性材料センターでのミクロからナノ・原子レベルまでをカバーするマルチスケール解析の研究成果が大きく貢献しています。

これらの成果から、Dyを使わなくてもハイブリッド車・電気自動車・風力発電で使える磁石が実用化される日が必ず来ると期待されています。

[http://www.nims.go.jp/apfim/project/NdCu\\_NdFeB\\_j.html](http://www.nims.go.jp/apfim/project/NdCu_NdFeB_j.html)

ほうの かずひろ ペンシルベニア州立大学院博士課程修了。1988年カーネギーメロン大ポスドク、1990年東北大学金属材料研究所助手、1995年金属材料技術研究所主任研究員などを経て2004年から現職。筑波大学大学院数理工学物質科学科教授(連係)を兼任。

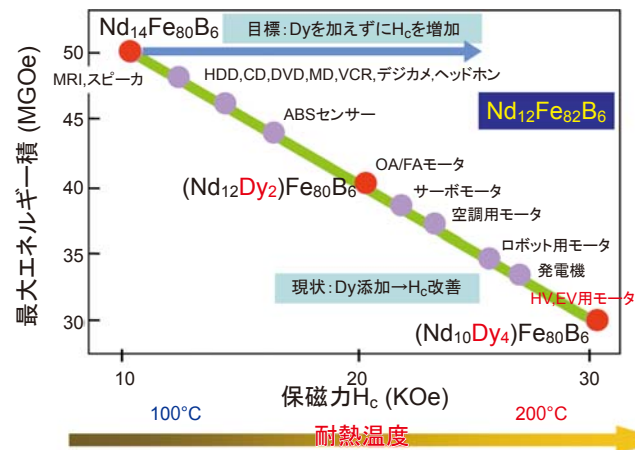


図1 商用焼結ネオジム磁石のDy量とエネルギー積の関係。NdをDyで置換すると保磁力(耐熱温度)は向上するが、それに伴い、最大エネルギー積が減少する。Dyを加えずに微細構造を制御することによって保磁力を向上させると、最大エネルギー積を維持したまま、高い保持力が得られると期待されている。

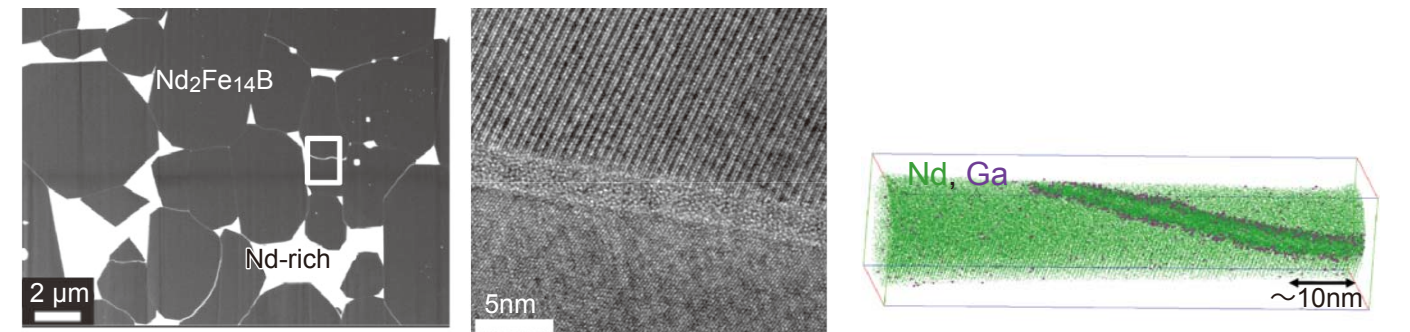


図2 焼結ネオジム磁石の走査電子顕微鏡像、透過電子顕微鏡、3次元アトムプローブによるマルチスケール解析例。結晶と結晶の境界(結晶粒界)をNdリッチ相で改質すると保磁力が上がる。

\* 重希土類元素: 希土類元素のうち、ランタノイドより原子番号の大きい元素

# ごく微量のレアースで発光させる蛍光体

ナノセラミックスセンター  
窒化物粒子グループ  
武田 隆史

ナノセラミックスセンター  
窒化物粒子グループ  
廣崎 尚登

## レアースを効率的に使用した光源

蛍光体とは、光、電場、電子線などの外部エネルギーを受け発光する材料のことで、蛍光灯など身近なところで使用されてきました。近年、蛍光体とLEDを組み合わせた白色LEDが電球型LED照明や液晶バックライトとして実用化され、急速に普及が進んでいます。白色LEDは従来の蛍光灯より省エネルギーであるとともに、水銀を使用しない環境に優しい光源です。

蛍光体では、ユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、テルビウム(Tb)などのレアースが発光の役割(発光中心)を担います。こうしたレアースは蛍光体中の主成分ではなく微量含まれているのみです。主成分に対しての比率はおおよそ0.1-0.3at%程度とごくわずかで、多量添加すると逆に発光効率は低下します。微量なレアースが、効率的に発光中心として働くのです。

この白色LEDは、従来の面で発光させる蛍光灯と異なり、LED上の微小な領域の発光のため蛍光体の使用量そのものを大幅に削減することができます(図1)。ま

た寿命も長いと、交換に伴う蛍光体の使用量の増加も抑えることが出来ます。

わたし達は微量なレアースでも効率よく発光する蛍光体の研究をおこなっており、白色LEDのほかにも様々な用途への展開をすすめています。

## 蛍光体の中のレアースを結晶構造からみる

こうしたレアースを主成分の結晶構造中に安定化させる方法にも様々なやりかたがあります。

図2は白色LED用蛍光体の一例であるαサイアロンと呼ばれる物質の結晶構造です。図中の橙色の多面体で示すカゴ状空間位置をカルシウム(Ca)が占有しています。カルシウムのごく一部を発光中心であるユウロピウムで置き換えることで黄色、橙色、赤色発光の蛍光体を実現しています。

また、βサイアロンと呼ばれる構造では1次元のチャンネル空間にユウロピウムをごく少量存在させて緑色の発光を実現しています。これは発光の線幅が狭く、バックラ

イト用光源に適した蛍光体です。

窒化アルミニウム蛍光体では、図3に示すように主成分の結晶構造中で層状にユウロピウムを挿入することで青色蛍光体を実現しており、電子線励起で優れた特性を持ちます。

このように、蛍光体では微量なレアースを様々な方法で結晶構造中に安定化させることで、青色から赤色までの発光色や、白色LEDなど様々な応用に適した特性を実現させています。わたし達は、さらなる高性能の蛍光体を開発していきたいと考えています。

たけだ たかし 博士(理学)。2000年住友化学、2001年東北大学助手、2002年北海道大学助手、2007年より現職。北海道大学大学院総合化学院連携講座准教授。

ひろさき なおと 博士(工学)。1980年日産自動車(株)、1998年無機材料研究所入所。現在、ナノセラミックスセンター窒化物粒子グループ・非酸化物焼結体グループリーダー。名古屋工業大学未来材料創成工学連携講座教授。

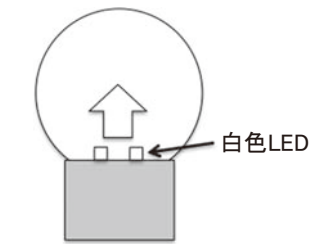


図1 白色LEDランプの模式図  
微小部の発光のため蛍光体(レアース)の使用量も削減される。

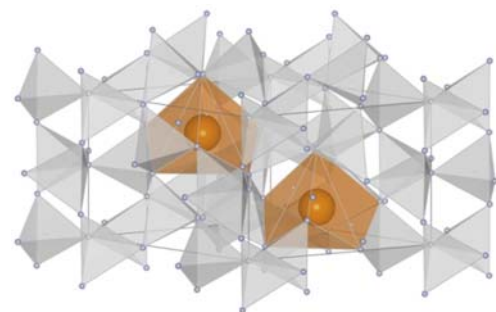


図2 αサイアロン蛍光体の結晶構造図

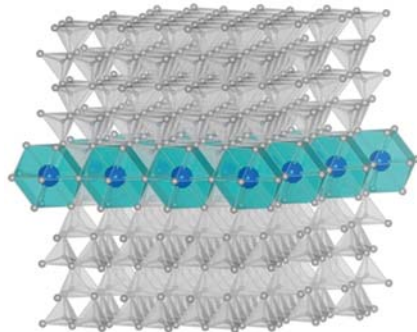


図3 窒化アルミニウム蛍光体の結晶構造図

# 酸化セリウム・セリアを用いた燃料電池用電極材料の開発

燃料電池材料センター 副センター長  
ナノイオニクス材料グループ  
グループリーダー  
森 利之

物質・材料研究機構  
北海道大学連係大学院  
博士課程後期学生  
戸ヶ崎 寛孝

物質・材料研究機構  
北海道大学連係大学院  
博士課程後期学生  
府金 慶介

燃料電池材料センター  
特別研究員  
鈴木 彰

## 燃料電池とレアース

レアース(希土類元素)の戦略的な活用法に注目が集まるなか、これまで以上に、レアースの可能性を慎重に検討し、研究・開発をおこなうことが求められています。

酸化セリウムであるセリアは、従来、固体酸化物形燃料電池用の材料として研究がすすめられてきました。私たちはこれまで、セリア系固体電解質内やセリア系固体電解質とセリア系アノード界面における微細構造の変化が、燃料電池デバイスの特性に与える影響について検討をおこない、多くの新しい知見を論文誌上に公表してきました。

一方、自動車会社を中心に、セリアの酸素吸蔵・放出能を利用した加熱形触媒の開発もおこなわれています。私たちは、酸化物形燃料電池材料や、触媒材料としての可能性のほかに、セリアの高分子形燃料電池用電極担体材料としての役割に注目した研究もおこなっていますので、その結果の一部を紹介します。

## NIMSが開発—セリアを使用した新しい電極燃料電池の電極には、アノードとカソード

が必要となります。カソード上では、酸素の還元か離反応が、アノード上では、水素からプロトンを生成する反応が進行します。カソード上の電極反応は、複雑な径路を通り、遅くなるために、カソード反応におけるロスが大きという問題点がありました。また、アノード側では、微量(5ppm以下)のCO(一酸化炭素)が水素中に含まれると、白金(Pt)表面にCOが強く吸着し、アノード特性が低下することが問題になっていました。

これらの問題を解決するため、私たちは、白金と非晶質セリアの界面をもつカソードとアノード材料を作製しました。図1には、作製したカソードと市販の白金アノードを用いた燃料電池単セル発電試験(NIMS PtCeO<sub>x</sub>/CB)を示し、図2には、市販の白金カソードとNIMS作製のアノードを用いて、水素に5ppmのCOを混入した場合の発電試験結果を併せて示します。

図1では、市販の白金カソード(Pt/CB)を用いた場合に比べ、良好な電流—電位曲線が得られ、図2からは、COを水素に混入させたことで現れる電池電位の低下が、本研究において作製した白金—セリア界

面を用いた場合に、抑制されていることがわかります。

これらの機能がなぜ現れるのかについては、放射光施設内において、「その場X線吸収微細構造解析」を用いて検討をおこなっており、その理由も少しずつ明らかになってきています。

今回は、セリアを例に、新たな眠れる可能性があることを紹介しました。私たちは、希土類化合物をよく知ることで、まだまだ多くの可能性が発掘できると期待し、研究をおこなっています。

もりとしゆき 博士(工学)。1986年東洋曹達(株)、1997年無機材料研究所主任研究員、2002年物質・材料研究機構主任研究員、2006年物質・材料研究機構グループリーダーを経て現職。北海道大学大学院総合化学院客員教授、クイーンズランド大学(オーストラリア)電子顕微鏡センター客員教授。

とがさき ひろたか (工学修士)。2009年北見工業大学大学院修士課程修了、2009年北海道大学大学院理学院博士課程。

ふがね けいすけ (工学修士)。2010年北見工業大学大学院修士課程修了、2010年北海道大学大学院総合化学院博士課程。

すずぎあきら (工学修士)。1974年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、1975年石川島播磨重工業株式会社(現IHI)、2005年サムスン総合技術院を経て2008年より物質・材料研究機構特別研究員として勤務。

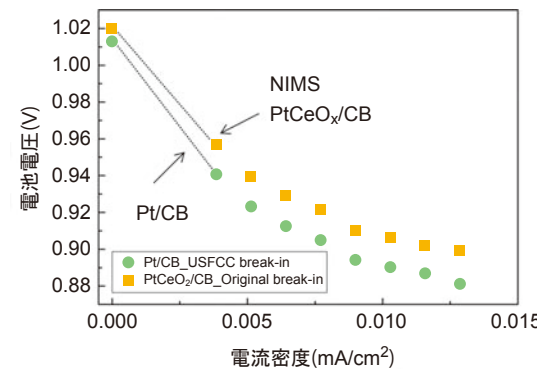


図1 白金セリアアノードと市販の白金カソードを用いた場合の発電性能の比較

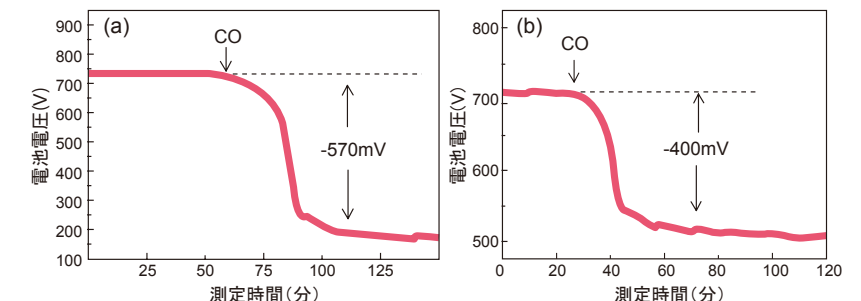


図2 市販の白金アノード(a)とNIMS白金セリアアノード(b)を用いた場合の発電性能の比較(電流800mA、運転温度70℃、CO=5ppm)

\* at%: アトミックパーセント。物質中、各原子がどれだけの割合を示す数値。

# 次世代の冷凍「磁気冷凍」とレアアース

環境・エネルギー材料萌芽ラボ  
格子原子研究グループ

沼澤 健則

このところ「磁気冷凍」という言葉を耳にされたことがあるかも知れません。磁気冷凍は固体である磁性体と磁場を利用した冷凍技術ですが、環境負荷冷媒を使用せず原理的に効率が高いという特長から、現在、次世代室温冷凍技術の切り札として世界規模で開発がおこなわれています。

磁気冷凍は元来、0.1K以下の超低温を発生する技術でしたが、電子デバイスがガス(真空管)から固体(半導体)へ転換されたように、冷凍の分野でも固体冷凍への技術革新の一手段として、室温磁気冷凍の可能性が広く追求されてきました。

## その原理と問題点

磁気冷凍の原理を図1に示します。気体冷凍の圧縮・膨張に代わり磁気冷凍では磁性体の磁化・消磁を用いますが、要するに磁性体を磁場へ入れると発熱し、取り出すと吸熱するという、単純な原理です。

しかしながら、これを室温で冷凍機として作動させようとするときには、大きな困難を伴います。その理由は、室温で磁性体の磁気熱量効果を生み出すには強力な磁場が必要になることです。例えば、Gdの磁気熱量効果を室温で最大限に発揮させようとすると、200T(テスラ)以上の膨大な磁場が

必要となります。永久磁石で発生できる実用的な磁場は～1Tですから、とても実用にはなりません。

そこで、このような困難を乗り越えるために、磁性体と冷凍サイクルの両面から研究開発がすすめられています。

## 磁気冷凍とレアアース

表1には代表的な磁性体の一例を示しました。磁気冷凍用磁性体としての最も重要な条件は、磁場で発生する磁気エントロピー変化が大きいことですが、従来はレアアース(希土類元素)の大きな磁気モーメントが有効であると考えられてきました。このような磁性材料のエントロピー変化は二次転移に基づくもので、強い磁場が必要です。しかし、構造転移やメタ磁性転移という一次転移と二次転移とを組み合わせた磁性体が開発され、弱磁場でも大きなエントロピー変化が発生できるようになりました。表1では、Gd-Si-Ge、La-Fe-Si、Fe-Mn系材料などが該当します。また、冷凍サイクルでは、AMRという能動的な蓄冷サイクルが考案され、永久磁石を用いたデスクトップサイズのデモ機も現れています。0℃以下の温度から+40℃までの発生温度をカバーし、冷凍能力も数100Wまで高められ

ており、今後10年以内には本格的な普及のフェーズに入る可能性があります。

しかし、磁気冷凍では希土類材料が多用されており、これらを低減する努力が不可欠です。幸いに希土類を含まない、あるいは含んでいてもコストや入手性などで優位性の高い材料(例えばFe-Mn系、La-Fe-Si系など)の開発も進んでおり、悲観的になる必要はありません。また、磁場発生技術でも、今後は永久磁石だけではなく新しい超伝導線材を用いたマグネットの使用も視野に入れ、脱希土類化をはかっていくことが肝要です。

NIMSではこれまでの磁気冷凍技術開発の実績をもとに、高温超伝導技術や省電力技術を取り入れた磁気冷凍材料・システムの開発を検討中です。NIMSの得意とする超伝導技術の活用によってさらなるレアアースの効率化とともに、冷凍性能を飛躍的に高めることが可能となり、磁気冷凍技術は新しい段階に到達しようとしています。

ぬまざわ たけのり 博士(工学)。1984年科学技術庁金属材料技術研究所研究員、1989年MIT強磁場研究所客員研究員、1991年金属材料技術研究所主任研究員、2001年NASA客員研究員等を経て2001年から現職。

表1 磁気冷凍材料の代表例

物質名(=略称)	磁気転移温度(K)	冷凍サイクル
CrK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ・12H <sub>2</sub> O=CPA	0.009	Carnot
FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ・12H <sub>2</sub> O=FAA	0.026	Carnot
Gd <sub>5</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>12</sub> =GGG	0.85*	Carnot
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> =DAG	2.4	Carnot
ErAl <sub>2</sub>	12	AMR
GdPd	38	AMR
DyAl <sub>2</sub>	63	AMR
GdNi <sub>2</sub>	71	AMR
Gd <sub>5</sub> Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>3.1</sub>	120	AMR
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	260	AMR
Gd	293	AMR
La(Fe <sub>x</sub> Si <sub>0.1-x</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>y</sub>	280	AMR
MnAs	315	AMR

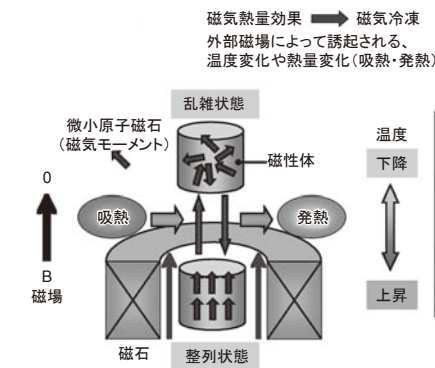


図1 磁気熱量効果の原理

# 元素戦略センターからみた物質・材料開発と地球環境への影響

元素戦略センター  
センター長

原田 幸明

元素戦略センターは、物質・材料開発を行う上で不可欠な資源の供給と循環、さらにはそれに伴う環境影響などの情報を整理し分析しています。

センターの前身の元素戦略クラスター時代から今に至るまでの代表的な仕事は以下の通りです。

- ①2050年には多くの金属の需要が現有埋蔵量の数倍になると予測した「2050年の金属消費予測」
- ②我が国の都市鉱山ポテンシャルは世界有数の資源国に匹敵することを示した「我が国の都市鉱山ポテンシャルの推定」
- ③工業素材輸出が日本の活力源であることを示した「トレードフローで見る我が国の素材産業」

このほかにも、さまざまな金属のトレードフロー、マテリアルフロー分析や、金属の採掘や製錬時に消費している全天然資源量である関与物質総量の算定などをすすめています。

## レアアースはどのように使われているかを調べる

そのなかでレアアースに関するデータの例を示しておきます。図1はレアアースの国内マテリアルフローです。ここからは研磨剤のセリアが大量に使われること、Ndの焼結磁石の歩留りは60%程度で工程内リサイクルの意義が大きいことなどはわかります。レアアースのほとんどは中国と日本の取引です。日本からタイやマレーシアなどへの輸出もありますが、日本で純度を上げる

などして東南アジアへの加工素材としての輸出もおこなっているのです。

## 環境負荷を考慮したレアアースの使用

レアアースだけではありませんが関与物質総量の算定は重要です。天然資源を採掘するときどのくらい地球に環境負荷をかけているかを知りながら製品を設計・使用することがこれから求められます。この関与物質総量をすべての金属に対して算定しているのはNIMSの元素戦略センターだけです。

図2は横軸に金属を製造するために発生するCO<sub>2</sub>、縦軸に関与物質総量と取り、細胞毒性の程度を球の大きさとしてあらわしたものです。レアアースは細胞毒性がほとんど報告されていませんが、関与物質総量では白金族や貴金属に次ぐ位置にあります。このことから、レアアースを使うときには他にもましてその特性を効率的に引き出すことを重視すべきだ、という方向ができてきます。

また、元素戦略センターでは、このような取組以外にも、外部の有識者と協力して「Bessemar+200,2050年鉄の将来検討会」、「ナノ・有機・冶金融合新抽出技術検討会」、「希土類磁石リサイクル検討会」を組織して将来技術への展望を議論しています。また、リサイクルに関しては携帯を瞬で解体する破解機の開発など具体的な技術開発もすすめています。

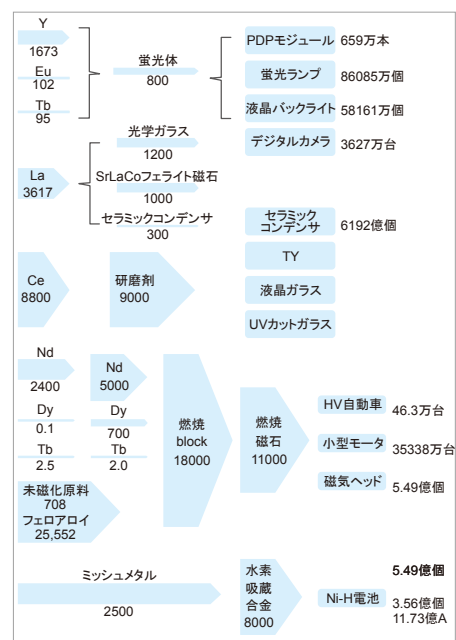


図1 レアアースの国内マテリアルフロー (単位はt)

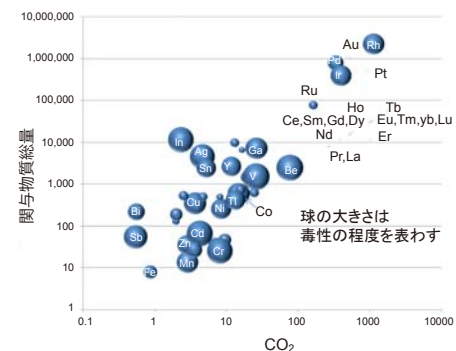


図2 毒素の環境プロフィール

プロフィールはP3に掲載。

## カーボンナノチューブの強磁場分光測定 金属性ナノチューブが持つ帯磁率の大きな異方性が明らかに

米国ライス大学  
電気・コンピュータ学科  
トーマス シールズ

量子ドットセンターナノ物性グループ  
強磁場共用ステーション  
今中 康貴

量子ドットセンターナノ物性グループ  
強磁場共用ステーション  
高増 正

米国ライス大学  
電気・コンピュータ学科  
教授  
河野 淳一郎

強磁場により自律配向させたカーボンナノチューブの直線偏光吸収測定により、金属性カーボンナノチューブの大きな磁気異方性の観測にはじめて成功しました。

単層カーボンナノチューブは、単層グラファイト、すなわちグラフェンを丸めて筒状にした構造をしており、その丸め方によって金属的になったり、半導体的になったりすることが理論的にも実験的にも知られています。また、磁場を印加することによって電気伝導性の制御が可能であり、こうした磁場下での電子、磁気物性を明らかにすることは非常に重要です。

カーボンナノチューブは非常に微小なため、電極の取り付けが極めて難しいこと、特に強磁場を使った狭空間での測定では様々な技術的制約があることなどから、物性測定においては、試料に非接触で測定できる光学測定が広く用いられてきました。しかし強磁場中では、磁気異方性が大きいカーボンナノチューブの偏光測定には困難があり、カーボンナノチューブの径や丸め方が等しく、配向度(揃い具合)が高い試料が必要となります。

これまでの強磁場での光学実験では、カーボンナノチューブをポリマーなどに分散させ、それを一方向に伸張するなどして配向させた試料が用いられてきました。しかし、こうした測定では完全な配向が難しいことや、配向の均一性などの問題があります。そのためにカーボンナノチューブの磁気異方性に関しては定性的な理解に留まっていた。

今回我々は、NIMSのハイブリッド磁石(超伝導磁石と常伝導磁石との複合大型磁石)を用いて最大35テスラの強磁場を作り出し、水溶液中のカーボンナノチューブを自律配向させることに成功しました。さらに磁石内部の非常に狭い磁場発生空間において使用が可能で直線偏光吸収測定システムを新たに開発。丸め方の異なった数種類のナノチューブの磁気異方性を、定量的に測定することが可能になりました。

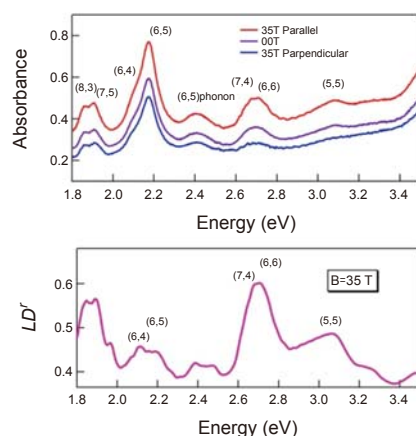


図1 強磁場(35テスラ)印加時とゼロ磁場における直線偏光(磁場方向に平行と垂直)吸収スペクトル(上)、上図のデータの差より求めた直線偏光2色性(LD) (下)、括弧内の数字(n,m)は丸め方の異なるチューブの吸収ピークを示している。

そこで得られた測定結果によると、35テスラという非常に強い磁場下では、磁場に平行方向と垂直方向の偏光の吸収に大きな違いが現れました(図1上)。これは磁場中でカーボンナノチューブが自律配向したことによるものです。カーボンナノチューブは軸方向と径方向の帯磁率に差異があるため、強磁場を加えると磁場方向に配向します。

2つの異なる偏光方向の吸収データの差から図1(下)にあるように直線偏光2色性(カーボンナノチューブの配向度合い)が計算され、これより丸め方の異なるカーボンナノチューブ

の配向度には、かなり差があることが明らかになりました。

さらに低い磁場から35テスラまでの広範な磁場範囲での配向度の磁場依存性のデータ(図2)を得ることで、金属性と半導体性のカーボンナノチューブでは帯磁率の異方性に2倍から4倍の違いがあることが「定量的」にはじめて明らかになりました。

今後は、金属性カーボンナノチューブの含有

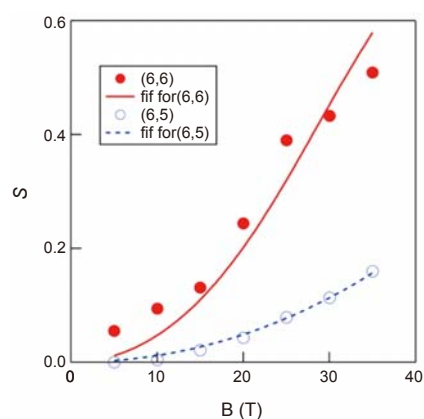
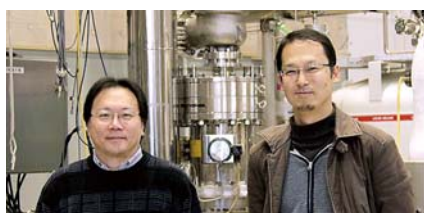


図2 代表的な金属性(赤)、半導体性(青)ナノチューブの配向度Sの磁場依存性(実線)と理論フィッティング(点線)

率が高い試料を中心に、強磁場下で同様の実験をおこなうことで、カーボンナノチューブの磁気異方性を、より詳細に調べる予定です。



トーマス シールズ 米国ライス大学電気コンピュータ学科博士課程に在籍中。

いまなか やすたか(右) 博士(工学)。東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻卒。1997年4月NIMS前身の金材技研に入所。量子ドットセンターナノ物性グループ主任研究員。強磁場共用ステーション併任。

たかます ただし(左) 博士(理学)。東京大学大学院理学系研究科相関理化学専門課程卒。東京大学物性研究所助手を経て1996年4月NIMS前身の金材技研に入所。量子ドットセンターナノ物性グループリーダー。強磁場共用ステーション併任。

この じゅんいちろう 博士(理学)米国ライス大学教授。ニューヨーク州立大学バッファロー校物理学科卒。UCSB、スタンフォード大学、2000年より米国ライス大学助教、准教授を経て、2009年より現職。

## ナノスケール光源を大面積基板上に緻密配列化 高効率光センサーへの応用へ

ナノ有機センター  
ナノアーキテクチャー  
グループリーダー  
三木 一司

ナノ有機センター  
ナノアーキテクチャー  
ポスドク研究員  
磯崎 勝弘

筑波大学大学院  
数理物質科学研究科  
物質・材料工学専攻(D1)  
落合 隆夫

筑波大学大学院  
数理物質科学研究科  
物質・材料工学専攻(D2)  
田口 知弥

ナノ有機センター  
ナノアーキテクチャー  
研究業務員  
日塔 光一

近接場光は、50nmの分解能の顕微鏡に使われているナノテクノロジーの一つです。NIMSでは、今まで点でしかなかった光源を1兆個集積させて面にすることに成功。光センサーを筆頭にさまざまな技術応用が期待されます。

近接場光<sup>(1)</sup>は回折限界を超える分解能を可能とし、50nm程度の分解能を持つ近接場光顕微鏡の原理となったキーテクノロジーです。従来は回折限界を超える分解能達成を意識した顕微鏡技術やナノ造形技術が先行していたためにナノメートルスケールの点光源が主流として使われていました。

近接場光のもう一つの側面として、光を集めて増幅することができるため、近年は光センサー、太陽電池、光化学などへの応用が期待されています。しかし、これらのデバイスを実現化するためには、点光源では効率が悪く、デバイスサイズである平方センチメートルから平方メートル程度の面積の実用面光源が必要になります。

今回、私たちは、近接場光の点光源となる金ナノ粒子を1cm<sup>2</sup>の金被覆石英基板上に緻密に並べることで大面積近接場面光源の作製に成功しました(図1)。具体的には、アルカンチオール分子で表面被覆した金ナノ粒子コロイドが自己組織的に配列化する現象に注目し、以下に述べる二つの技術を組み合わせる事で、緻密な(被覆率>95%)金ナノ粒子配列から成る実用近接場面光源を実現しました。

一つ目は電気泳動法で金ナノ粒子を導電性基板上へ誘導します。二つ目は溶媒蒸発法で導電性基板上における金ナノ粒子の配列化を促進します。さらに、導電性基板上も両末端アルカンジチオール分子で表面被覆することで、導電性基板と金ナノ粒子間も化学結合を形成させて機械的に丈夫な構造を実現できます(図2)。超音波洗浄等で剥がれを調べた結果、5分間の洗浄後でも約80%残っており、デバイスとしての利用に有利です。

図3aは直径10nmの金ナノ粒子を2次元に

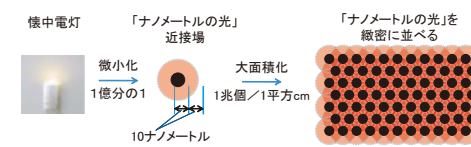


図1 近接場光の概念図。光を1億分の1程度に小さくしたナノメートルの光「近接場光」を1cm<sup>2</sup>の基板上に10億個並べると、ナノメートルの光が1cm<sup>2</sup>全面に並んでいる事になる。

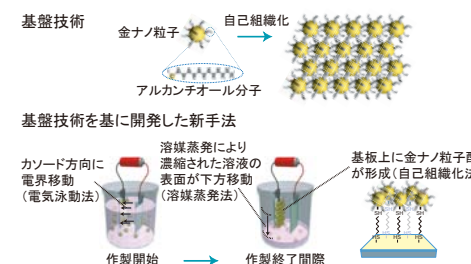


図2 金ナノ粒子を並べる手法。(上)基盤となる自己組織化法。(中)基盤技術を基に開発した新手法。

並べたものの走査型電子顕微鏡像です。基板全体に2次元配列が理想的に並んでいるわけではありませんが、ひとつの金ナノ粒子に注目すると3-4個程度の隣接粒子までは同じ距離と構造の2次元配列になっています。

近接場光源の波長は、金ナノ粒子自体の粒径や、隣接する金ナノ粒子同士の距離を変える事で600nmから1100nmまで、つまり可視光領域から遠赤外領域まで波長変更することができます(図3b)。

さらに筆者らは、直径10nmの金ナノ粒子配列を近接場光源として飛躍的な光増幅を、蛍光分子発光のデモンストレーションにより証明しています。

このように近接場光技術を点光源から面光源へひろげる可能性を示すことにより、サイエンス分野に留まっていた同技術を実用テクノロジーとして光センサーや太陽電池などへ応用する道筋をつけました。

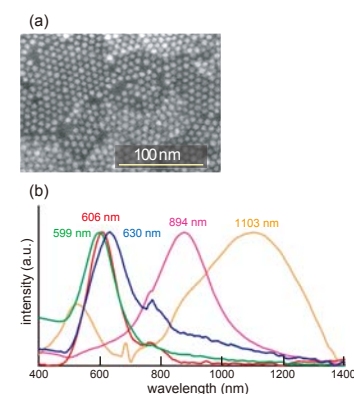
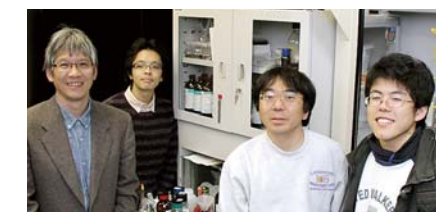


図3 金ナノ粒子2次元配列のSEM画像(a)。金ナノ粒子表面2次元配列の光吸収スペクトル(b)。粒子サイズを変えるか、アルカンの長さを変えることによって金粒子の間隔を制御して、近接場光の波長を変えることができます。



みき かずし(左) 工学博士。筑波大学大学院工学研究科博士課程修了。1987年電子技術総合研究所研究員、1991年主任研究員、1994-6年オックスフォード大学客員研究員、2001年物質・材料研究機構主席研究員などを経て2003年から現職。

いそざき かつひろ 博士(工学)。大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。2007年物質・材料研究機構ナノアーキテクチャーポスドク研究員(本研究従事)、2010年4月より京都大学化学研究所へ博士研究員として転出。

おちあいたか(右) 修士(工学)。筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻(D1)在籍。NIMSジュニア研究員。

たぐちともや(左中) 修士(工学)。筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻(D2)在籍。学術振興会特別研究員(DG2)。

にとう こういち(右中) 博士(理学)。千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了。1999年千葉大学博士研究員、2002年産業技術総合研究所テクニカルスタッフなどを経て2006年から現職。

謝辞: 本成果はMANAファウンダー支援を受けました。本研究の一部は科学研究費補助金挑戦的萌芽及び特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」公募研究の一環として行われました。参照文献: Katsuhiko Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, Koh-ichi Nittoh, Kazushi Miki. *Applied Physics Letters* 97, 221101 (2010).

(1)光の波長よりも微小な物質構造に光を当てた際に、その物質構造の表面に発生するが、遠くへ伝搬してゆくことがない、特殊な光のことである。例えば、波長よりも小さなナノ金属粒子に光を入射させると、その直径と同じ程度(光波長よりも小さい)に広がった光を得ることができる。近接場光の応用法としては、顕微鏡による計測や微細加工、磁気ディスクメモリ、あるいはタンパク質の同定、といったことが可能になると期待されている。

## つくば科学フェスティバルに出展

10月30日(土)と31日(日)の2日間開催された「つくば科学フェスティバル」(主催:つくば市・つくば市教育委員会、共催:筑波研究学園都市交流協議会、於:つくば市つくばカピオ)。NIMSは「いろいろな材料で学びながら遊んでみよう」をテーマに、主に子供を対象とした出展をしました。また、「つくば環境フェスティバル」も同時開催されました。

NIMSは本フェスティバルに毎年出展しており、今年も例年と同様に真ちゅうに刻印

で名前などを彫る「オリジナルキーホルダー作り」、金属の色や重さと物理的な性質のヒントから10種類の金属材料の名前を当てる「材料の名前当てクイズ」を実施。また、NIMS紹介DVDやポスターも展示し、NIMSの研究成果を紹介しました。

台風の接近により初日は終了時間が繰り上げとなったものの、翌日には天候も回復し、NIMSブースは2日間でのべ450人以上の来訪者を迎える盛況となりました。初日には



キーホルダー作りを楽しむ来場者

市原健一つくば市長が展示ブースを訪問されました。

## APEC JAPAN 展示会に出展

11月6日から14日までの間、NIMSは日本APECリーダーズウィークに合わせて開催されたAPEC JAPAN展示「JAPAN EXPERIENCE Ideas into Realty」(於:パシフィコ横浜展示ホール)に出展しました。

この展示会は、日本APECの3つの主要議題である「地域経済統合」「成長戦略」「人間の安全保障」をテーマにして、日本の強み(世界をリードする日本の技術及び取り組み)を展示・デモンストレーションしたものです。

NIMSでは、世界中の人々の豊かな暮らしを実現する最先端の技術を体験できるゾーン「The Gallery」において「環境・エネルギー問題に取り組む先進材料技術」という取組名で

1) 超耐熱合金タービンブレード及びガスタービン模型、2) サイアロン蛍光体、3) 可視光応答型光触媒の展示をおこない、APEC参加の21の国・地域の代表団や報道関係者が多数訪れました。

11月19日から21日には、会場を横浜港大榎橋国際旅客ターミナル2階出入国ロビーに移して、一般見学者を対象にした「事後展示会」がおこなわれ、同展示会にもNIMSは参加しました。会場の制約から、サイアロン蛍光体および可視光応答型光触媒のみの展示となりましたが、ここでもNIMSの展示は多くの来場者の関心を集めていました。



サイアロン蛍光体と可視光応答型光触媒



超耐熱合金タービンブレード及びガスタービン模型

## レアメタル・レアアース特集ウェブサイトを開設

NIMSウェブサイトでは新しい特集コーナー「レアメタル・レアアース特集ウェブサイト」を開設しました。

「レアメタル」や「レアアース」という言葉は昨今の社会情勢の変化により、メディアで目にする事が多くなりました。しかし、その問題は専門的で理解することが難しく、波及する問題も多岐にわたっています。NIMSへの問い合わせもメディアを中心に増加していました。

新しいレアメタル・レアアース特集ウェブサ

イトではこうしたメディアや一般ユーザーの疑問に対し、物質・材料研究の観点から詳細かつわかりやすい説明をおこなうだけでなく、都市鉱山などのNIMSの取り組みについても紹介していくものです。また、刻々と変わるレアアースをめぐる情勢についてもできる限り追いかけ、情報を更新していきます。

<http://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/>



訂正: 11月号「インベティブ・セラミックス」P3の目義雄氏プロフィール内の「MANA上級研究員」は「MANA主任研究者」の誤りでした。訂正してお詫びいたします。