

Material Matters™

Volume 6, Number 2

ALDRICH
Materials Science

希土類化合物

Crucial Elements of Advanced Technologies



Gearing up for the future

レアアース危機

ランタノイド金属間化合物の
発見と単結晶育成

ニッケル・水素電池用
金属水素化物

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2011年第2号の **Material Matters™** では「希土類化合物」と題して、希土類元素(REE: the rare earth element)について特集しました。希土類元素は最新テクノロジーに必須の元素であり、例えば、データ記憶装置やレーザー、次世代ディスプレイの蛍光体、触媒、永久磁石、および石油精製など、多くの用途で使われています¹⁻⁵。希土類元素はデジタル革命に貢献し、ハイブリッド電気自動車、小型化した機器や電子装置をはじめとする、さまざまな最新技術の実現を可能としています。



Nathan Henderson, Ph.D.
Aldrich Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

希土類元素とは、ランタノイド系列に属する15種類の元素(ランタンからルテチウム)とイットリウムをさします。化学的挙動や鉱物の産出場所が類似しているために、通常はスカンジウムも希土類元素に分類されます。地殻存在度から見ると、特に金や白金などの貴金属と比較してこれらの元素が実際に希少なわけではないために、「希土類」という用語は、若干の誤解を招く恐れがあります⁶。とはいえ、これらの元素が採掘可能な鉱床の中に高濃度で見いだされることはめったにないため、その抽出は容易ではありません。さらに、通常、希土類元素は造岩鉱物中に一団となって見いだされるので、「15人兄弟(fraternal fifteen)」(ランタノイド元素)と呼ばれており、分離には非常に高度な技術が必要とします⁷。

アルドリッチは希土類元素の加工で長い歴史を有しており、さまざまなタイプの材料を提供しております。1996年には、米国地質調査所により、弊社は、高純度のスカンジウム金属、酸化物、およびフッ化物についての主要メーカーとして認められました⁸。しかしそれから数年の後に、国際市場から非常に安価な材料が広く入手できるようになったため、希土類酸化物および金属の社内生産量は減少しています。最近になり、希土類元素の高まる需要に応えるために我々は操業を再開し、その需要は今後数年間にわたって増加し続けるものと考えております⁹。

最初の論文は、Karl Gschneidner, Jr.教授(Distinguished Professor, 米国エネルギー省、Ames Laboratory)によるもので、世界市場における希土類材料の生産の歴史と現在の状況について説明していただきます。次の論文では、Julia Chan教授(Louisiana州立大学)が強相関性ランタノイド金属間化合物について解説し、材料特性の概要と単結晶育成に用いられる熔融金属フラックス技術について紹介していただきます。最後のレビューは、Dhanesh Chandra教授(Nevada大学 Reno校)による希土類系電池材料に関するもので、水素化物を形成する金属合金の構造と特性、およびニッケル・水素電池用電極の性能を最適化する際のランタノイド置換の役割について解説していただきます。

なお、本文の翻訳にあたっては、大阪大学大学院工学研究科 町田憲一教授、伊東正浩専任助教、堀川高志特任助教の先生方に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

References

- (1) Kane, T.J. and Byer, R.L. *Optics Letters* **1985**, 10, 65.
- (2) Ronda, C.R.; Jüstel, T.; Nikol, J. J. *Alloys Compd.* **1998**, 275, 669.
- (3) Voorhoeve, R.J.H.; Remeika, J.P.; Freeland, P.E.; Matthias, B.T. *Science* **1972**, 177, 353.
- (4) Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y. *J. Appl. Phys.* **1984**, 55, 2083.
- (5) Kitto, M.E.; Anderson, D.L.; Gordon, G.E.; Olmex, I. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1368.
- (6) Suess, H.E. and Urey, H.C. *Rev. Mod. Phys.* **1956**, 28, 53.
- (7) Castor, S.B. and Hedrick, J.B. in *Industrial minerals & rocks-Commodities, markets, and uses*, 7th ed.; SME: Littleton, Colorado, p 769.
- (8) Hedrick, J.B. *Rare Earths* U.S. Geological Survey Minerals Information **1996**.
- (9) Humphries, M. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain* CRS Reports **2010**, R41347.

表紙について

希土類材料は、デジタル革命を支える原動力であり、さまざまな最新電子機器になくてはならない重要な材料です。その例として、ハイブリッド・電気自動車に使われているジスプロシウムやネオジムを含有する磁石と、レーザー用途で用いられるネオジムおよびイットリウム系材料が挙げられます。中心のギアのモチーフは、先端材料の開発によって加速する技術の進歩を表したものです。

Material Matters™

Volume 6, Number 2

目次

希土類化合物

はじめに _____ 2

表紙について _____ 2

"Your Material Matters" _____ 3

レアアース危機 - 2010 ~
2015年の需給状況 _____ 4

ランタノイド金属間化合物の
発見と単結晶育成 - 合成と
物性の相互作用交錯 _____ 15

ニッケル・水素電池用
金属水素化合物 _____ 20

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2011年8月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

“Your Material Matters”

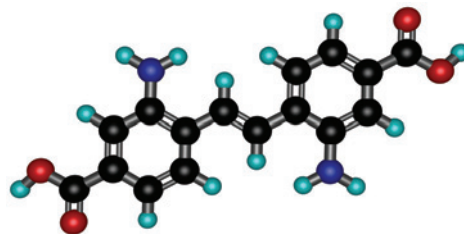


Jeff Thurston

Jeff Thurston, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

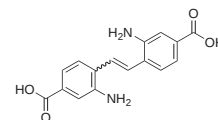
「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか?アルドリッチでは、材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。sialjpts@sial.com までお気軽にご連絡ください。

Sandia 国立研究所 (米国) の Mark Allendorf 博士によって、金属有機構造体 (MOF: Metal organic framework) 合成のためのリンカーとして 2,2'-Diamino-4,4'-stilbenedicarboxylic acid (Aldrich 製品番号: **721247**) の製品化のご提案をいただきました。MOF などの高表面積材料は、ガス貯蔵と検知、触媒、およびガス分離などの各種応用分野において関心を集めています。これまでに、スチルベン誘導体は、フォトルミネッセンスを示す、亜鉛を含んだ二次元および三次元網目構造の合成に用いられています¹。また、スチルベンを含む MOF は電離放射線を検出するためのシンチレーション用途にも利用されています²。このジアミノ誘導体をはじめとする機能性リンカーの利用によって、既存骨格の合成後の改質が可能となり³、従来にはない特性を持つ新規 MOF 構造が得られる可能性があります。



2,2'-Diamino-4,4'-stilbenedicarboxylic acid

$C_{16}H_{14}N_2O_4$ FW 298.29



mp 200 to 205 °C
721247-500MG 500 mg

References

- (1) Bauer, C.A.; Timofeeva, T.V.; Settersten, T.B.; Patterson, B.D.; Liu, V.H.; Simmons, B.A.; Allendorf, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7136.
- (2) Doty, F.P.; Bauer, C.A.; Skula, A.J.; Grant, P.G.; Allendorf, M.D. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 95.
- (3) Wang, Z.; Cohen, S.M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1315.

製品紹介ページ一覧

希土類金属塩類	10
(ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、アセチルアセトナト化合物)	
溶融金属フラックス法に用いられる高純度金属	18
(単結晶育成用金属)	
磁気冷凍用材料	18
(磁気熱量効果を示す金属材料)	
希土類系永久磁石	18
(サマリウムやネオジムを含んだ磁性ディスク)	
水素貯蔵および電池に用いられる希土類合金	26
(エネルギー材料用の希土類金属合金)	
希土類金属	26
(粉末、ホイール、インゴット、チップなどの形状の希土類金属)	
希土類酸化物	28
(希土類酸化物粉末および希土類酸化物ナノ粒子)	

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcj@aldrich.com

レアアース危機 – 2010～2015年の需給状況



K.A. Gschneidner, Jr.
Ames Laboratory, U.S. Department of Energy and
Department of Materials Science and Engineering
Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA
Email: cagey@ameslab.gov

はじめに

レアアース(希土類元素)は、世界中のほとんど全ての人々の生活に影響を及ぼしており、技術先進国の全ての人々と第三世界各国のほぼ全ての人々は、日常生活で希土類を利用しています。数例を挙げるだけでも、我々が車を運転したり(ガソリンは希土類触媒を用いて原油から精製され、触媒転化器は自動車排ガス中の汚染排気物を低減します)、テレビでニュースを見たり(テレビ画面の赤色と緑色)、コミュニケーションをとるために使用している電話やコンピュータ(スピーカーやディスクドライブの永久磁石)などがあります。より詳しい事例については、表1(p. 6～7)を参照してください。希土類元素を使わないならば、携帯電話やライターの石(鉄とセリウム含有量の高い希土類合金とでできています)でさえも持たずに、寝袋を持って文明から遠く離れた深い森や砂漠の洞穴に入るしかないでしょう。個人生活への影響に加えて、米国(世界の他の地域も同様に)の軍事安全保障は、希土類(電気モーター、コンピュータ、および誘導システム用の永久磁石)に非常に強く依存しています。米国のエネルギー安全保障(電気モーター、電池、風力タービン、石油精製、および蛍光灯)についても同様です。今日、商業的に用いられている希土類の97%は中国の鉱山(主にバストネサイト石、内モンゴル自治区のBayan Obo 鉱山)から、インドからは2%、ブラジル、マレーシア、米国の各国

からはそれぞれ0.5%以下の希土類が生産されています。この不安定な状況は、米国と残りの中国以外の国々(ROW: the USA and the rest of the non Chinese world)における科学技術の将来にとって良い兆候とはいえません。ROWは必要な希土類の大部分を手に入れています。中国で生産された元素の価格は昨年の間に100%上昇し、特にいくつかの希土類、驚くべきことにLaとCeの価格は900%も上昇しました。

図1に示したように、希土類元素はかなり豊富に存在し、元素の天然存在比で見れば順位は、上位からの25から75パーセントの間にあります。最も豊富な希土類はセリウムで、最も少ないものはルテチウムです。一般的に採掘される希土類鉱物を表2に示しました。希土類元素は、中国でしか見つからないわけではありません。持続可能な鉱床は、世界中のどんな片隅にもほぼ存在していることが知られています。中国は既知の埋蔵量の約31%を保有している一方で、米国は採掘可能な世界有数の鉱床の1つであるMountain Pass 鉱山(カリフォルニア)を保有しています。Mountain Passは、州間高速道路15号線沿いのラスベガスの西約75マイルにあり、カリフォルニア州とネバダ州の境界の5マイル内側に位置します。さて、現在こうした状況にあるとしたら、我々(ROW)はどのようにしてこのようなジレンマに陥ってしまったのでしょうか?そして、ROWはどのようにしたらこの状況から抜け出せるのでしょうか?答えのいくつかを次の章以降で説明していきたいと思います。

表2 一般的に加工された希土類元素含有鉱石とその組成、および希土類含有率(重量を基準)。米国地質調査所(USGS: United States Geological Survey)、SIR10-5220からのデータ。

Mineral	Composition	%wt REO
Monazite	(Ce,La,Nd,Y,Th)PO ₄	35-71
Bastnäsite	(Ce,La,Y)CO ₃ F	70-74
Xenotime	YPO ₄	52-67
Laterite clays	Ion-absorption clays	–
Loparite	(Ce,Na,Ca) (Ti,Nb)O ₃	32-34

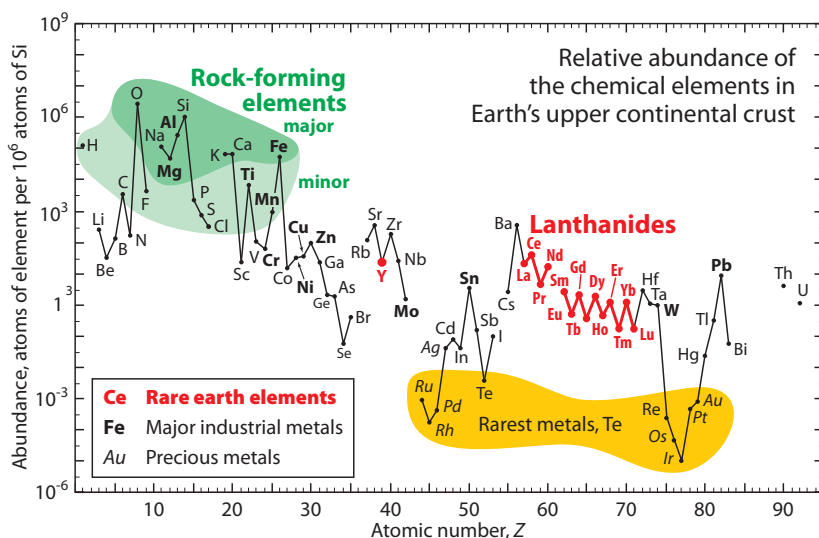


図1 希土類元素(赤)の相対存在量。図はGordon Haxel氏(USGS)より提供。

歴史

1960年以前は、希土類の生産量は年間2千t以下でしたが、1年につき約10%の割合で増加し、2010年には12万4千tにまで達しました。電子による励起で赤い強力な発光を示すEuが発見され、1960年代初頭のカラーTVへの急速な利用をきっかけに、レアアース産業の成長は始まりました。Molycorp社のMountain Pass鉱山(カリフォルニア州、バストネサイト鉱床)からの希土類酸化物の生産は1964年に始まり、2年後には同社が世界で消費される希土類酸化物の50%を供給するようになり、その状況が1984年まで続きました。中国は、1985年に混合希土類濃縮物を輸出し始め、1990年までにその生産量は米国を上回るようになりました。そして1990年代初期に、中国は分離した希土類酸化物および希土類金属を輸出し始めると、世界の他の地域への混合希土類の供給を減らしました。さらに、1990年代後期には中国は磁石や蛍光物質、研磨剤などの付加価値の高い製品の供給へと移行し、世紀が変わってからは、電気モーター、コンピュータ、電池、液晶ディスプレイ(LCD)、携帯電話、および携帯型音楽プレイヤーといった最終製品を供給しています。希土類に関するこれらの変化の詳細は、Science¹やChemical and Engineering News²、Bloomberg/Business Week³などに発表された最近の論文に見ることができます。

1970年に、中国は既知の希土類埋蔵量の75%を所有すると、これを基に、レアアース市場で強い存在感を示し始めました。しかしその後の30年間で、中国における既知の埋蔵量の絶対量が約290%増大したにもかかわらず、世界中で新しい鉱床が発見されたため、中国の埋蔵量の割合は約30%に下落しました。近年では、中国はレアアース市場に対するアプローチを変え、生産割当制、輸出割当制、輸出税の導入や環境法の施行を実施し、また、希土類の新規鉱業権を与えていません。さらに、特に重希土類(GdからLu)について、国内市場が急成長していることと埋蔵量が限られていることを理由に、中国は希土類の最終製品をほぼ輸出しないと表明しています。その結果、希土類材料および希土類含有製品の価格は、ROWの鉱業会社と製造業者が中国との競争が可能となり利益をあげることができるレベルにまで上昇しています。中国以外の国々の希土類酸化物(REO)の年間生産量は、2009年には4千tであったと推定されています。これとは別に、希土類材料には重要な供給源があります。それは中国から密輸出されるものです。その大半は、中国南部のゼノタイム(xenotime)およびラテライト粘土(laterite clay)鉱床から得られる、貴重な重ランタノイドとイットリウムです。非合法での取引は、2007年で3~4万t、すなわち公式に発表された数値のおよそ20%と推定されています。当然、中国政府はこの流出を阻止しようとしており、最新の試算では2010年におよそ1.5~2万tに減少していることから、この流出防止策は成功しているように思われます。

混合希土類および個々の希土類の各種用途について、表1の第4列に示しました。また、現在の推定需要(3列目)と、全体の市場に対する各希土類の占める割合(2列目と図2)についても示しました。各希土類の市場状況(balanced(良好)、surplus(過剰)、tight(不足))についても、表1(3列目)に注釈をつけました。最大の市場はCe(全重量の30%)で、混合希土類(28%)、La(25%)、Nd(16%)、およびPr(5%)です。残り10元素の市場のうち、3つ(Sm、Gd、Dy)は2%未満で、他の7つは各々0.5%未満です。なお、注意しなければならないのは、今日採掘されるセリウムの約43%しか利用されていない点です。もし完全に利用されたならば、セリウムの市場占有率はほぼ50%になるでしょう。セリウムは、他の希

土類元素と比べて比較的安価に分離(単純な酸化/還元工程)ができるのですが、向流液-液抽出操作によって他の希土類の処理を始めるには、まず原液からセリウムを除去しなければなりません。

2つ目の問題点は、これを保管しておかなければならないということです(1年につき約5万t)。そのため、レアアース産業は大規模な(何万tもの)セリウムの新しい用途開発を大いに歓迎すると思われます。セリウムの市場バランスが保たれるならば、他の希土類元素のコストはかなり下がるでしょう。多様な分野における希土類の使用例を、図3に示しました。図4は、Ames LaboratoryのMaterials Preparation Centerで製造された、高純度(研究用)希土類金属、酸化物、およびフッ化物のサンプルです⁴。

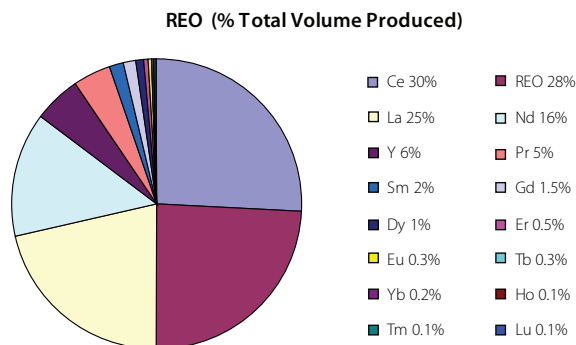


図2 全生産量(体積)に対する希土類の割合の分布。REOは混合金属希土類酸化物を表します。

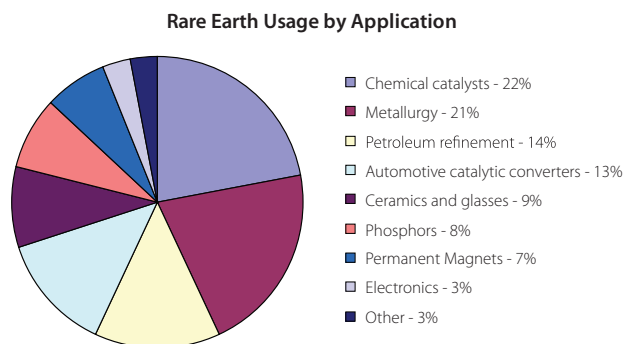


図3 2009年に利用された希土類元素の最終用途の分布。USGS Mineral Commodity Summaries 提供。

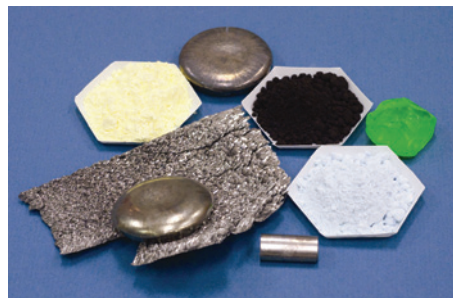
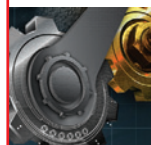


図4 希土類金属(アーク溶融ボタンと鋳造ロッド)、酸化物(粉末)、およびフッ化物(結晶)。Ames Laboratory 提供。

表1 希土類元素の利用とその市場

希土類元素	生産されたREOに占める割合(%)	現在の需要*	用途**
混合希土類酸化物 REO	28	Balanced ; 4万t REO	石油クラッキング触媒 ミッシュメタル 銅(精錬) 延性鉄 ライターの石 合金化剤 - Mg, Al, 鋳鉄 ニッケル・水素電池 研磨剤 コンデンサ, BaTiO ₃ 肥料
ランタン Lanthanum La	25	Balanced ; 3.6万t REO	ニッケル・水素電池(Prius、フォークリフト) 水素貯蔵合金 LaNi ₅ 合金化剤 - Mg, Al, 鋳鉄, 超合金 スパッタリングターゲット 光学 レンズ(屈折率が増加) 蛍光体用母結晶 蛍光灯 X線増感紙 石油クラッキング触媒 コンデンサ, BaTiO ₃ 重金属フッ化物ガラス 光ファイバ 暗視ゴーグル
セリウム Cerium Ce	30	Surplus ; 4.2万t REO (supply 5.5万t REO)	触媒 自動車排ガス用三元触媒 石油クラッキング 浄水 ガラス添加物 脱色剤 紫外線吸収(含有物の劣化からの保護) 研磨剤 ガラス、レンズ、モニタのガラス基板 半導体 Ce安定化ZrO ₂ 構造セラミックス 人工宝石(淡黄色) 蛍光物質 蛍光灯 シンチレーションカウンター コンデンサ, BaTiO ₃ 合金化剤 - Mg, Al, 鋳鉄, 超合金 銅(精錬) スパッタリングターゲット
プラセオジウム Praseodymium Pr	5	Balanced ; 7千t REO	Nd ₂ Fe ₁₄ B用添加剤(Ndの使用量を低減) Pr安定化ZrO ₂ (人工宝石 - 淡緑色) 着色剤 ガラス - 淡緑色 セラミックタイル - 黄色 コンデンサ, BaTiO ₃ X線断層撮影用シンチレータ ガラス職人および溶接工用ゴーグル(Ndを含む)
ネオジウム Neodymium Nd	16	Tight (slight shortage) ; 2.3万t REO (2.8千tのNd金属が 風力タービン用として 米国で消費されています。)	Nd ₂ Fe ₁₄ B永久磁石 電気モーター(使用量: 最大)、コンピュータのハードドライブ用スピンドル(使用量: 2番目)、携帯電話、iPod、ダイレクトドライブ、 風力タービン、アクチュエータ Mg合金用合金化剤 レーザー ガラス、YAG(イットリウム - アルミニウム - ガーネット) メタルハライドランプ Nd安定化ZrO ₂ 、人工宝石(ピンク/紫) 着色剤 ガラス(ピンク~紫) コンデンサ, BaTiO ₃ ガラス職人および溶接工用ゴーグル(Prを含む)
サマリウム Samarium Sm	2	Balanced ; 2.8千t REO	室温以上で利用するSmCo ₅ 永久磁石(5 ≤ x ≤ 8.5) ガラス用着色剤(淡黄色) 蛍光体 モニタ、テレビスクリーン



希土類元素	生産されたREOに占める割合(%)	現在の需要*	用途**
ユウロピウム Europium Eu	0.3	Balanced ; 0.4 千t REO	蛍光体(赤色) テレビ 蛍光ランプ(CFLとLFL) X線断層撮影用シンチレータ 蛍光体(青色) LED
ガドリニウム Gadolinium Gd	1.5	Balanced ; 2.1 千t REO	蛍光体用母結晶 蛍光ランプ X線断層撮影用シンチレータ MRI造影剤 原子力 - 原子炉の毒物質、制御材 X線増感紙 YGG(イットリウム - ガドリニウム - ガーネット) 通信(無線周波数) 移相器、チューナ、フィルタ、レーダ 光学レンズ
テルビウム Terbium Tb	0.3	Tight(shortage) ; 0.4 千t REO	蛍光体(緑色) 蛍光ランプ(CFLとLFL) モニタおよびテレビの画面 LED X線増感紙 Terfenol-D($Tb_{0.3}Dy_{0.7}$)Fe ₂ 磁歪合金材料 磁気光学ディスク
ジスプロシウム Dysprosium Dy	1.0	Tight(shortage) ; 1.4 千t REO	Nd ₂ Fe ₁₄ B 永久磁石用添加物(高温での性能を改善し、保磁力を増加) 蛍光体 メタルハライドランプ Terfenol-D($Tb_{0.3}Dy_{0.7}$)Fe ₂ 、磁歪合金材料
ホルミウム Holmium Ho	0.1	Surplus ; 0.1 千t REO	研究用材料 メタルハライドランプ
エルビウム Erbium Er	0.5	Balanced ; 0.7 千t REO	光ファイバー 信号増幅剤 レーザー 着色剤(ピンク) Er 安定化 ZrO ₂ 、人工宝石(ピンク)
ツリウム Thulium Tm	0.1	Surplus ; 0.1 千t REO	X線増感紙 メタルハライドランプ 研究用材料
イットルビウム Ytterbium Yb	0.2	Surplus ; 0.3 千t REO	光学レンズ(Yb ²⁺) 圧力センサ(金属) 研究用材料
ルテチウム Lutetium Lu	0.1	Surplus ; 0.1 千t REO	研究用材料 シンチレータ検出器およびX線用ホスト材 蛍光体 光学レンズ
イットリウム Yttrium Y	6	Balanced ; 8.5 千t REO	蛍光体用母結晶 蛍光ランプ(CFLとLFL) モニタ、テレビ、液晶画面 YAG(イットリウム - アルミニウム - ガーネット) レーザーホスト材料 Y 安定化 ZrO ₂ 電子機器(酸素センサ、自動車) 構造材料(強化セラミックス) 人工宝石(模造ダイヤモンド) 遮熱コーティング(タービン、航空エンジン) YGG(イットリウム - ガドリニウム - ガーネット) 通信(無線周波数) 移相器、チューナ、フィルタ、レーダ YIG(イットリウム - 鉄 - ガーネット) 通信(無線周波数) レーダ、移相器、フィルタ YBa ₂ CuO ₇ 高温超電導体 送電線 風力タービン用磁石 SiN セラミックス - 焼結助剤(Y ₂ O ₃) 光学レンズ 合金化剤 超合金用 - 耐腐食性および耐酸化性 Mg(高温クリープ抵抗)

*REO : 希土類酸化物換算 **最も重要な用途は太字で記載

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

将来

採掘

最善の予測によると、高まる需要に応えるためには、ROWの鉱業会社は2010年に6千tである生産量を2015年には5万tに増やす必要があるとされています。Mountain Pass鉱山は2012年にはフル稼働することで2万t/年を供給し、2013年には拡張事業の第2段階に入ることで生産能力が倍増すると予想されています。オーストラリアのMount Weld モナザイト鉱山は2011年に生産を開始し、2013年には2.1万t/年を供給することができでしょう。これらの2社で、2014～2015年を通しての予測需要量の大部分を補うことができるはずですが、しかし、これらの2つの鉱床は主に軽希土元素(La, Ce, Pr, Nd, およびSm)を含有するものです。Ndや重希土類であるTbおよびDyの需要については、2011～2015年の5年間は厳しいものとなるでしょう。これら3つの元素を高い割合で含有する小規模な鉱床がいくつかあります。2014～2015年の間に操業できるようになることが期待されており、重希土類元素に対する市場圧力が緩和される可能性もあります。

現在稼働中の、中国以外の国にある2つの重要な鉱山は、オリッサ(Orissa)砂鉱床(豊田通商、インド)とバストネサイトDong Pao 鉱山(アジア系企業数社による共同所有、ベトナム)です。どちらも軽ランタノイドを生産するもので、ROWからの約5千tのREOを担っています。さらに5つの軽ランタノイド希土類鉱山が、2013～2015年の間に操業可能になると予想されます。これら10の供給源に加えて、希土類供給源になりうると考えられている鉱床が100～150ありますが、大部分は完全に機能する鉱山とはならないでしょう。需要の増加が1年に10%と仮定した場合、有望な新規鉱山の大部分と既存の鉱山が操業できるならば、2015～2020年の市場における希土類酸化物の供給は需要を上回ると考えられます。

サプライチェーンの中間業者とOEMメーカー

採掘された鉱石や加工された希土類濃縮物、分離された個々の希土類は、これら原材料に対する2011～2015年の需要に応えられると思われるが、重要な問題点は、希土類酸化物を有用な加工品(例えば、磁石、電池、蛍光体など)にするROW製造業者がサプライチェーンに不在であるという点です。このことは、最終製品(例えば、コンピュータや電動機、携帯電話、電球形蛍光灯(CFL)、LCD、電池など)に関するROWのOEM(original equipment manufacturer、相手先ブランド製造業者)にもあてはまります。これらOEMメーカーは、1990年代にビジネスから駆逐されてしまったためです。米国で希土類原材料を採掘、加工しても、最終製品の生産のためにアジアに送り、それから米国に返送するようではあまり意味がありません。

米国およびROW政府は、世界的規模で十分に競争することができる、サプライチェーンの中間層とOEM産業を復興させるための積極的な措置をとる必要があります。サプライチェーンの中間層とOEMに活力を与える最も直接的な方法は、採掘された希土類酸化物を、磁石、電池、および磁気冷凍装置用に金属へ変換したり、蛍光体、光学部品、触媒などに用いられるその他の化合物に変換したりするような組織、団体に対して、長期的に保証された融資を行うことです。これらの企業は、利用可能な最新技術を用いて生産プロセスを自動化、近代化する必要があります。これこそ、我々が世界的な規模で十分な競争を行うための唯一の方法です。

科学のおよび技術的に優れた人材の育成

サプライチェーンにおける、これらの技術的なギャップを埋めていく上で、特に50歳よりも若い、経験豊かな熟練の科学者およびエンジニアが不足していることも、ROWのジレンマの一因となっています。かつてレアアース業界を陰で支えていた年配の科学者やエンジニアの多くは、引退したか新しいポジションに移っており、レアアース業界へ戻ってくることは期待できません。こうした知的基盤の不足には、他の大学や研究センターと提携している教育機関に国立の希土類研究センターを設立することによって対処できます。これらの詳細については、最近、著者が別著にて論じています⁵。

学生が勉強を終えて、民間企業や教育機関、政府機関、非営利の研究所などに就職した後、彼らが最大の能力を発揮するまでには、平均してさらに5～10年かかります。その後、新規もしくは既存の成熟した機器や製品の効率化をはかるために、新製品の開発や新たなプロセス設計(もしくはプロセスの改良)を(おそらく同時に環境にやさしいグリーンテクノロジーを用いて)行っていくことで将来の教育的なリーダーとなり、社会に科学的かつ技術的な貢献ができるようになります。こうした人材が、我々がかつて1980年代および1990年代初期に持っていた技術的リーダーシップや創造性を取り戻す助けとなるのです。このように、センター設立の目的はスタートしてから10～15年の単位で達成されるものであり、長い時間がかかりますが大きな成果を期待することができます。これこそ、米国とROWがチャレンジすべきことです。

他の解決策

現状では、日本を除いて希土類含有製品をリサイクルしている国はおそらく皆無です。しかし、少なくとも米国ではいくらかの研究活動が始まっています。このテーマに関しては、今後より多くの研究に対してROW政府による資金提供が行われると思われる。大きな問題の1つは、希土類が電子機器などに欠かせない構成要素であるにもかかわらず、最終製品(例えば、コンピュータ)に占める重量や体積はごくわずかであるということです。結局のところ、その割合は今日採掘される貧鉱体とほぼ同じ(約2%程度)です。携帯電話と携帯型音楽プレイヤーではさらに低く、希土類磁石の重さはデバイスの0.1%未満です。

現在、希土類元素の代替物を探索する研究がわすかですが行われていますが、その独特の電子構造と4f電子軌道に特有の性質の影響もあって、難しい課題となっています。希土類(ランタノイド)系材料が用いられている主要な技術的に高度な用途(光学、蛍光物質、蛍光灯、電子機器、磁石)は、各元素の持つ特定の4f電子配置に基づいたものです。したがって、用途も非常に独特であるために希土類原子の代わりとなる他の元素を見つけることは難しく、1つのランタノイドを別のものに置換することさえ困難です。用途にもよりますが、特定の希土類の代替物を見つけられる可能性はほとんどありません。新たな用途が実現されると、科学者やエンジニアは常にその日から代替物の探索を始めています。例えば、テレビの赤色はEuによるものですが、約50年以上代替物は見つけられていません。同様に、Sm永久磁石(Aldrich製品番号: 692859、692840、692832)およびCeを用いた自動車用三元触媒転化器は、30年以上が経過しています。そして、Nd-Fe-B(Aldrich製品番号: 693790、693782、693820)永久磁石は約27年経過しており、同等の性能が実証された現実的な代替物はまだ見つけられていません。チャレンジすべきではないというわけ

ではありませんが、成功する見込みが少ないことは肝に銘じておかなければなりません。

しかし、1つのランタノイドを別のランタノイドに部分的に置換すると、元のランタノイドの利用が拡大する可能性があります。例えば、Nd-Fe-B永久磁石のNdは部分的にPrで置換することが可能です。しかし、元の鉱石源では1個のPr原子につき約4個のNd原子が存在しているので、これは単に永久磁石で用いられるNdの量を減らしただけです。それでも、Prが保存が必要な副産物にはならないという点では、付加的な利点があるといえます。もう1つのケースは、ミッシュメタル(天然に存在する希土類鉱石—50% Ce、25% La、15% Nd、4% Prの金属混合物)による、ニッケル・水素電池中のLaの代替または部分的な置き換えです。いずれの場合も、磁石または電池の性能が若干低下しますが、いくつかの用途においては十分な性能が維持されます。

直接駆動式風力タービンに用いられている希土類永久磁石は、実際に置き換えできる可能性があります。磁場の生成に、約50 Kで動作する高温セラミック $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Aldrich製品番号: **328626**) 超伝導体を用いるのです⁶。しかし、これは1つの希土類(Y)で別の希土類(Nd)を交換することであり、Nd市場の圧力を緩和するために現在バランスがとれているY市場に圧力をかけることになります。果たして、これは良い取引といえるでしょうか?

希土類を用いない製品に戻ることはいつでもできます。しかし、ユーザーは性能の劣った製品を受け入れるでしょうか?例えば、ノートPCは約50%大きくなり、重さは2倍になるでしょう。同様に、自動車にはより重くて大きな電気モーターを用いなければならなくなり、ガソリン1ガロン(リットル)あたりの走行距離は減少してしまいます。しかしながら、自動車会社では、1ガロンの燃料から得られるマイル数を増やして政府のCAFE基準(企業別平均燃費規制、CAFE: corporate average fuel economy、2016年で35.5マイル/ガロン)を満たすためにまさに懸命の努力がなされており、そんなことが起こるとは考えられません。

希土類の供給と精製に占める中国の大きな市場シェアのために、レアアース市場の将来は非常に不確実です。その上、中国はここ数年以内に(2015年までに)ROWの国々に対してすべての希土類材料の供給を停止すると表明しています。その理由として、国内の希土類消費が中国内で採掘される希土類の生産量を上回る見込みであることが挙げられています。問題は、中国が2015年以降、いくつかの希土類、主に重ランタノイドやイットリウムを輸入し始めるかどうかです。それとも、中国は国内生産量を増やすのでしょうか?中国の鉱業会社は、世界的な希土類鉱石源(特にイットリウムや重ランタノイドを多く含む)の主要な所有権を精力的に購入しようとしており、前者が最も可能性の高いシナリオです。これは、中国のイオン吸着性(ラテライト)粘土鉱床が2025年もしくはそれよりも早くに枯渇すると考えられているため、重希土類の主要な鉱石源としては、既に知られている広東省のゼノタム鉱床1つのみが残ることになります。

中国は、採掘、選鉱、および初期の分離段階(中国はこれら材料をすでに輸出していません)における、自身のレアアース市場のシェアをコントロールし続けているように見えます。国内でこれらの材料を用いることは、サプライチェーンへの希土類製品の供給にも直接影響を及ぼします。サプライチェーンについては、1990年代後期から2000年代の初めにかけて悪化した、技術的、科学的、そして起業家的な希土類に関するインフラの崩壊のため

に、ROWは非常に弱い立場にあります⁵。

中国の製造業者が、初期(およそ1992～2005年)に市場での強い立場を築くために行ったように、全てのレアアース市場での価格を下げることはまずないでしょう。また一方で、経済的利点のためにいくつかの希土類元素の価格を下げる可能性はあります。しかしながら、これらとは関係なく、ROWの国々は採掘、加工、精製に関する能力の回復や、サプライチェーンの中間層と最終製品の生産の発展、レアアース産業に貢献するための次世代科学者の育成によって、増大する希土類材料の需要に応えることが可能です。

謝辞

著者は、同僚であるV. K. Pecharsky, A. H. King, I. E. Anderson, S. R. Karsjenに感謝します。また、Sigma-AldrichのNathaniel Henderson氏からは建設的なコメントを頂き、感謝いたします。Ames Laboratoryでの研究は、Iowa州立大学との契約のもと(DE-AC02-07CH11358)、米国エネルギー省科学局(the Office of Science)の基礎エネルギー科学室(Office of Basic Energy Sciences)、材料科学部門(Materials Sciences Division)の支援を受けています。

References

- (1) Stone, R. *Science* **2009**, 325, 1336.
- (2) Jacoby, M.; Jiang, J. *Chem. Eng. News* **2010**, 88, 9.
- (3) Robison, P.; Ratnam, G. Pentagon Losing Control of Bombs to China's Monopoly. *Bloomberg/Business Week*, Sept. 30, 2010.
- (4) Materials Preparation Center, The Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Ames, IA, USA. <http://www.mpc.ameslab.gov> (accessed April 2011).
- (5) Gschneidner, K.A., Jr. *Magnetics Business & Technology* **2011**, 10(1), 6.
- (6) American Superconductor, Sea Titan Data Sheet, <http://www.amscom.com/products/applications/windenergy/seatitan.html> (accessed April 2011).

We Focus on Materials

So you can focus on results



Aldrich
Materials Science

Material Matters™

材料科学研究のためのAldrich季刊
テクニカルニュースレターです。

世界第一線の研究者による
最新トピックスやレビューを
ご紹介します。



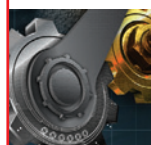
定期送付のお申し込みは
www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp まで。

希土類金属塩類

最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/metallceramic-jp の「[周期表検索](#)」から検索できます。

Rare Earth Halides

Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Cerium(III) bromide	CeBr ₃	99.9% trace metals basis	powder	449725-1G
Cerium(III) chloride	CeCl ₃ · 7H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	202983-10G 202983-100G
Cerium(III) chloride	CeCl ₃ · 7H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	228931-25G 228931-100G 228931-500G
Cerium(III) fluoride	CeF ₃	99.99% trace metals basis	powder	229555-10G 229555-50G
Cerium(IV) fluoride	CeF ₄	99%	powder	435937-5G
Cerium(III) iodide	CeI ₃	≥99.95%	powder	456829-1G
Dysprosium(III) bromide	DyBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	429376-1G
Dysprosium(III) bromide	DyBr ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	575240-5G
Dysprosium(III) chloride	DyCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	325546-5G 325546-25G
Dysprosium(III) chloride	DyCl ₃ · 6(H ₂ O)	≥99.99% trace metals basis	solid	203173-10G
Dysprosium(III) chloride	DyCl ₃ · 6(H ₂ O)	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	289272-25G
Dysprosium(III) fluoride	DyF ₃	99.99% trace metals basis	powder	450847-25G
Dysprosium(II) iodide	DyI ₂	≥99.9% trace metals basis	powder	652423-1G
Dysprosium(III) iodide	DyI ₃	99.99% trace metals basis	flakes	429333-1G
Erbium(III) bromide	ErBr ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	575224-25G
Erbium(III) chloride	ErCl ₃	99.9% trace metals basis	powder	449792-5G 449792-25G
Erbium(III) chloride	ErCl ₃ · 6H ₂ O	99.995% trace metals basis	solid	203211-20G
Erbium(III) chloride	ErCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	289256-25G 289256-100G
Erbium(III) fluoride	ErF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432156-5G
Erbium(III) iodide	ErI ₃	99.9% trace metals basis	powder	439789-1G
Europium(III) bromide	EuBr ₃ · xH ₂ O	≥99.99% trace metals basis	solid	575259-5G
Europium(II) chloride	EuCl ₂	99.99% trace metals basis	powder and chunks	431850-1G 431850-5G
Europium(III) chloride	EuCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	429732-1G 429732-5G
Europium(III) chloride	EuCl ₃	≥99.9% trace metals basis	powder	238066-1G 238066-10G
Europium(III) chloride	EuCl ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	203254-1G 203254-5G 203254-25G
Europium(III) chloride	EuCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	212881-5G 212881-25G
Europium(III) fluoride	EuF ₃	99.99% trace metals basis	powder	449806-1G 449806-5G
Europium(II) iodide	EuI ₂	99.9% trace metals basis	powder	474770-1G 474770-5G
Gadolinium(III) bromide	GdBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	485020-2G
Gadolinium(III) chloride	GdCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	439770-5G 439770-25G
Gadolinium(III) chloride	GdCl ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203289-1G 203289-5G 203289-25G
Gadolinium(III) chloride	GdCl ₃ · 6H ₂ O	99%, titration	powder	G7532-5G G7532-25G



Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Gadolinium(III) chloride	GdCl ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	450855-10G 450855-50G
Gadolinium(III) fluoride	GdF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432164-5G 432164-25G
Gadolinium(III) iodide	GdI ₃	99.99% trace metals basis	powder	466298-1G
Holmium(III) bromide	HoBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	439762-5G
Holmium(III) bromide	HoBr ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	575232-5G 575232-25G
Holmium(III) chloride	HoCl ₃	99.9% trace metals basis	powder	450901-1G 450901-5G
Holmium(III) chloride	HoCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	289213-5G 289213-25G
Holmium(III) fluoride	HoF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432075-10G
Lanthanum(III) bromide	LaBr ₃ · xH ₂ O	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	575275-5G 575275-25G
Lanthanum(III) chloride	LaCl ₃ · 7H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203521-25G 203521-100G
Lanthanum(III) chloride	LaCl ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder and chunks	211605-100G 211605-500G
Lanthanum(III) fluoride	LaF ₃	99.99% trace metals basis	powder	449857-5G 449857-25G
Lanthanum(III) iodide	LaI ₃	99.9% trace metals basis	powder	413674-1G 413674-5G
Lutetium(III) bromide	LuBr ₃	99.99%	powder	587133-1G
Lutetium(III) chloride	LuCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	450960-1G 450960-5G
Lutetium(III) chloride	LuCl ₃ · 6H ₂ O	≥99.99% trace metals basis	crystalline	542075-1G 542075-5G
Lutetium(III) chloride	LuCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystalline	298131-1G
Lutetium(III) fluoride	LuF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432113-5G
Lutetium(III) iodide	LuI ₃	99.9% trace metals basis	powder	460575-5G
Neodymium(III) bromide	NdBr ₃	99.9% trace metals basis	powder	439711-5G
Neodymium(III) chloride	NdCl ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	449946-5G 449946-25G
Neodymium(III) chloride	NdCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	289183-25G
Neodymium(III) fluoride	NdF ₃	99.99% trace metals basis	powder	449954-10G
Neodymium(III) iodide	NdI ₂	≥99.9% trace metals basis	powder	652431-1G 652431-5G
Neodymium(III) iodide	NdI ₃	99.9%	powder	659215-1G 659215-5G
Praseodymium(III) bromide	PrBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	439703-2G
Praseodymium(III) bromide	PrBr ₃ · xH ₂ O	≥99.99% trace metals basis	chunks	575267-5G
Praseodymium(III) chloride	PrCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	298298-5G
Praseodymium(III) chloride	PrCl ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	205141-10G 205141-50G
Praseodymium(III) fluoride	PrF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432091-5G
Samarium(III) bromide	SmBr ₃	99.9% trace metals basis	powder	416630-5G
Samarium(III) chloride	SmCl ₃	99.9%	powder	400610-2G 400610-10G
Samarium(III) chloride	SmCl ₃ · 6H ₂ O	≥99.99% trace metals basis	crystalline	204277-5G
Samarium(III) chloride	SmCl ₃ · 6H ₂ O	≥99%	powder and chunks	248800-10G 248800-50G
Samarium(II) iodide	SmI ₂	≥99.9% trace metals basis	powder	409340-1G 409340-5G
Samarium(II) iodide	SmI ₂	-	liquid	347116-25ML 347116-100ML 347116-800ML
Samarium(III) iodide	SmI ₃	-	powder	484032-1G
Scandium(III) bromide	ScBr ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	517526-1G
Scandium(III) chloride	ScCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	451266-1G 451266-5G

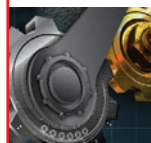
バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Scandium(III) chloride	ScCl ₃	99.9% trace metals basis	powder	409359-1G 409359-5G
Scandium(III) chloride	ScCl ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder	451274-1G
Scandium(III) fluoride	ScF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432105-1G
Scandium(III) iodide	ScI ₃	99.999% trace metals basis	powder	439673-1G
Terbium(III) bromide	TbBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	466344-1G
Terbium(III) chloride	TbCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	451304-1G 451304-10G
Terbium(III) chloride	TbCl ₃	99.9% trace metals basis	powder	439657-2G 439657-10G
Terbium(III) chloride	TbCl ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	204560-1G 204560-5G
Terbium(III) chloride	TbCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	212903-5G 212903-25G
Terbium(III) chloride	TbCl ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	451312-5G
Terbium(III) fluoride	TbF ₃	99.99% trace metals basis	powder	432067-5G
Terbium(III) iodide	TbI ₃	99.99% trace metals basis	flakes	427098-1G
Thulium(III) bromide	TmBr ₃	99.99%	powder	439630-1G
Thulium(III) chloride	TmCl ₃	99.9% trace metals basis	powder	439649-1G 439649-5G
Thulium(III) chloride	TmCl ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	powder	204668-1G 204668-5G
Thulium(III) fluoride	TmF ₃	99.99%	powder	432148-1G 432148-5G
Ytterbium(III) bromide	YbBr ₃	99.99% trace metals basis	powder	451320-1G
Ytterbium(III) bromide	YbBr ₃ · xH ₂ O	-	pellets	544965-5G
Ytterbium(III) chloride	YbCl ₃	99.99% trace metals basis	beads	450073-5G 450073-25G
Ytterbium(III) chloride	YbCl ₃	99.9%	powder	439614-5G
Ytterbium(III) chloride	YbCl ₃ · 6H ₂ O	99.998% trace metals basis	powder and chunks	204870-10G 204870-50G
Ytterbium(III) chloride	YbCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	337927-10G 337927-50G
Ytterbium(III) fluoride	YbF ₃	99.98% trace metals basis	powder	432121-10G
Ytterbium(II) iodide	YbI ₂	≥99.9% trace metals basis	powder	494372-1G 494372-5G
Yttrium(III) chloride	YCl ₃	99.99% trace metals basis	powder	451363-10G 451363-50G
Yttrium(III) chloride	YCl ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	204919-10G 204919-50G
Yttrium(III) chloride	YCl ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	powder	464317-25G 464317-100G
Yttrium(III) chloride	YCl ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	211648-50G 211648-250G
Yttrium(III) fluoride	YF ₃	99.99% trace metals basis	powder	451371-10G
Yttrium(III) iodide	YI ₃	99.9% trace metals basis	flakes	413011-1G

Rare Earth Nitrates

Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Ammonium cerium(IV) nitrate	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	≥99.99% trace metals basis	crystalline	229547-10G 229547-50G 229547-250G
Cerium(III) nitrate	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	202991-25G 202991-125G
Cerium(III) nitrate	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	crystals and lumps	392219-25G 392219-100G
Cerium(III) nitrate	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99% trace metals basis	crystals and lumps	238538-100G 238538-500G
Dysprosium(III) nitrate	Dy(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	298158-25G 298158-100G
Erbium(III) nitrate	Er(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	298166-25G 298166-100G
Europium(III) nitrate	Eu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	207918-1G 207918-10G 207918-50G
Europium(III) nitrate	Eu(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	254061-1G 254061-10G



Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Gadolinium(III) nitrate	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	451134-10G 451134-50G
Gadolinium(III) nitrate	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	211591-25G 211591-100G
Holmium(III) nitrate	Ho(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	325732-10G 325732-50G
Lanthanum(III) nitrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	≥99.0%, titration	crystalline	61520-100G-F 61520-500G-F
Lanthanum(III) nitrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203548-25G 203548-100G 203548-500G
Lanthanum(III) nitrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.99% trace metals basis	solid	331937-5G 331937-100G 331937-500G
Lanthanum(III) nitrate	La(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder and chunks	238554-100G 238554-500G
Lutetium(III) nitrate	Lu(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	542067-5G
Lutetium(III) nitrate	Lu(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	436429-1G 436429-5G
Neodymium(III) nitrate	Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystalline	289175-25G 289175-100G
Praseodymium(III) nitrate	Pr(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystalline	205133-10G 205133-50G 205133-250G
Samarium(III) nitrate	Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.9% trace metals basis	powder and chunks	298123-25G 298123-100G
Terbium(III) nitrate	Tb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	solid	325945-5G 325945-25G
Terbium(III) nitrate	Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	217212-2G 217212-10G
Ytterbium(III) nitrate	Yb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.999%	chunks	217220-5G 217220-25G
Ytterbium(III) nitrate	Yb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	209147-10G 209147-50G

Rare Earth Acetates and Acetylacetonates

Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Cerium(III) acetate	Ce(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder and chunks	367753-50G 367753-250G
Cerium(III) acetylacetonate	Ce(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ · xH ₂ O	-	crystalline powder	381403-50G 381403-250G
Europium(III) acetate	Eu(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	325627-5G 325627-25G
Gadolinium(III) acetate	Gd(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystalline powder	325678-25G 325678-100G
Gadolinium(III) acetylacetonate	Gd(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	powder	331716-5G 331716-25G
Lanthanum(III) acetate	La(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystalline powder	306339-100G 306339-500G
Lanthanum(III) acetylacetonate	La(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ · xH ₂ O	-	powder	325759-10G 325759-100G
Terbium(III) acetate	Tb(CH ₃ CO ₂) ₃ · xH ₂ O	99.9% trace metals basis	crystals and lumps	325929-5G 325929-25G
Ytterbium(III) acetate	Yb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ · 4H ₂ O	99.9% trace metals basis	powder and chunks	326011-10G 326011-50G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

High-Purity Beaded Rare Earth Materials

アルドリッチで製造されたビーズ状の高純度無機材料は、静電気をためにくいので取り扱いが便利で、かつ、表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます。希土類金属塩類は、下記を含めた多岐にわたる用途で応用されています。

- 代替エネルギー
- エレクトロニクス
- 生物医学
- センサー
- シンチレーション



Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Prod. No.
Cerium(III) chloride, anhydrous	CeCl ₃	99.9%	298190
Cerium(III) chloride, anhydrous	CeCl ₃	≥99.99%	429406
Cerium(III) bromide, anhydrous	CeBr ₃	99.99%	563226
Cerium(III) iodide, anhydrous	CeI ₃	99.99%	466085
Lanthanum(III) chloride, anhydrous	LaCl ₃	99.9%	298182
Lanthanum(III) chloride, anhydrous	LaCl ₃	≥99.99%	449830
Lanthanum(III) bromide, anhydrous	LaBr ₃	≥99.99%	449822
Lanthanum(III) iodide, anhydrous	LaI ₃	99.9%	413674
Praseodymium(III) chloride, anhydrous	PrCl ₃	99.99%	451215
Samarium(III) chloride, anhydrous	SmCl ₃	99.99%	449997
Ytterbium(III) chloride, anhydrous	YbCl ₃	99.99%	450073
Yttrium(III) chloride, anhydrous	YCl ₃	99.99%	450103

最新の製品リストは

www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp の「**周期表検索**」から検索できます。

ランタノイド金属間化合物の発見と単結晶育成 — 合成と物性の相互作用交錯



Devin C. Schmitt, Michael J. Kangas, Julia Y. Chan*
Louisiana State University, Department of Chemistry
232 Choppin Hall, Baton Rouge, LA 70803
*Email: jchan@lsu.edu

相関系

近年、特に希土類を含む材料に関する固体化学と材料化学が発展し、多大な影響を与えています。これは、非常に多くの分野における材料研究に関連した、潜在的な応用の可能性をもっているためです。 f 軌道電子を含む材料は、電子的、磁氣的、熱的および光学的特性などが関連するさまざまな分野において応用されています。この数年の間に、単結晶育成に自己フラックス法^{1,2}を用いることができるようになりました。フラックス法による固体材料の合成は、基礎および応用目的の研究に大きな影響を与えており、特に強相関材料、すなわち強い電子-電子相互作用を有する材料は、米国科学アカデミーの重要な研究課題の1つにもなっています³。Physics Todayの論文では、興味深い特性を持つ新しい材料の発見には高品質な単結晶が必要であることが指摘されています⁴。また、Nature Physicsの記事(Perspective)、「Fishing the Fermi Sea」には、単結晶の形で強相関材料を作ることの重要性が記されています⁵。

f 電子をもつ化合物の化学と物理を理解するためには、固有の性質を研究できるように材料を単結晶の形で作製することが不可欠です。これには例えば自己フラックス法、Czochralski法、水熱法およびマイクロ波法などがあります。我々のグループではさまざまな機能性を有する材料の探索を行っており、本稿ではいくつか種類の材料、特にフラックス法で合成された、ランタノイド元素を含む強相関性のエネルギー材料について解説します。

この数年にわたり、我々は主に13～15族の典型元素(図1)を有する強相関金属間化合物の結晶育成に焦点を当て⁶、重い電子系の挙動を示す化合物(Ceを含む)や特異な磁性を示す化合物を見出しています。大半の材料の発見は幸運が重なったことによりですが、系統的かつ合理的な手法の開発が非常に重要です⁶。

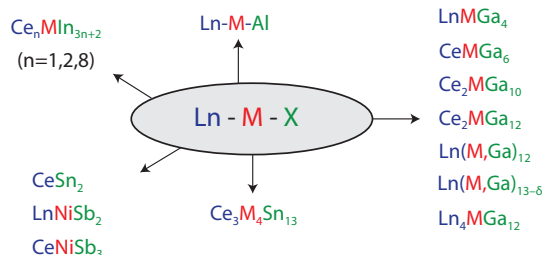


図1 溶融金属フラックス法によって調製可能な、化学量論的組成をもつ代表的なランタノイド金属間材料の一覧。ランタノイド金属は青、遷移金属は赤、フラックス元素は緑で示されています。

強相関系は、特に量子材料、新規超伝導体、および磁性材料などの探索において高い関心を集めています。このグループとして発見される化合物と系の多くは、磁場依存性が高く、大きな磁気抵抗と異常な異方性磁気挙動を示します。Ce含有金属間化合物が過去に多くの注目を集めている一方で、これらの特異な現象はPrおよびYb系の金属間化合物でも確認されています。スクッテルダイト $\text{PrM}_4\text{Pn}_{12}$ ($M = \text{Fe, Ru, Os}$, $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$)、 $\text{Pr}(\text{Cu, Ga})_{13}$ 、および PrAgIn_2 は、例えば超電導特性、異常な磁気基底状態、および重い電子的挙動といった多様な物性をもつために研究されていますが、高品質単結晶を用いなければ、これらの物性の起源を明らかにすることはできないでしょう。

最近では、超高純度の f 電子系超伝導体 β - YbAlB_4 ⁷の磁化特性測定において、金属の磁場や圧力を高めるなどの外部パラメータの調整を行うことなく、ゼロ磁場量子臨界性が示されています⁸。これらの特性は、純度の高い高品質の材料でのみ測定することが可能です。

エネルギー用途

ランタノイド含有化合物は、基礎科学の面から興味を持たれているばかりでなく、デバイスレベルの応用に直結していることもあります。エネルギー分野の最前線である冷凍や発電などの分野では、従来から比較的効率の低い力学的な相転移技術に依存しています。材料工学的見地から、これらのデバイスは効率が同等もしくはそれ以上で、故障率が極めて低い、固体熱電材料や固体磁気熱量材料によって代替されてきています。興味深い磁気特性と大きな原子量を有することで、ランタノイド含有化合物、もしくは希土類化合物は、熱電材料と磁気熱量材料の優れた候補となっています。

熱電材料

熱電材料は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するか、または電気エネルギーを用いて温度勾配を生み出す特性を持つ材料です。その効率は、電気伝導率、ゼーベック係数、および熱伝導率の関数である無次元性能指数 ZT で評価されます。理想的な熱電材料の特性には、ガラスと同程度の低い熱伝導率と、高い出力因子(電気伝導率とゼーベック係数の2乗の積)があります。現在得られる最も優れた熱電材料の ZT の値は1～2の間ですが、市場競争力を備えた冷却と発電のためには、 $ZT \approx 4$ が必要とされています。

将来有望であると考えられている熱電材料用の希土類系金属間化合物の一つに、 YbAl_3 があります。 YbAl_3 は、Ybの原子価揺動のために300 Kで $180 \mu\text{W/K}^2 \cdot \text{cm}$ の出力因子を有しており、あらゆる熱電材料の中でも最も高い値です。しかし、室温での熱伝導率が非常に高いので、 YbAl_3 は熱電材料には適していません⁹。このことは、熱伝導率を寄生的な数値成分と見なせば直感的に理解することができます。熱伝導率が高いほど、より多くの熱が電圧の生成に寄与することなくシステムから放出されます。冷却用途において、高い熱伝導率をもつことはデバイスの高温部と低温部の間の温度勾配が比較的小さくなることを意味します。しかし、 YbAl_3

の出力因子を一定に保ち、ガラス(約 $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)と同程度に熱伝導率を低減することができたならば、室温において ZT の値が 5.4 となります。これは家庭用冷蔵庫装置としては競争力のあるレベルであり、寿命は非常に延びます。あるいは、発電装置として ZT が 5.4 ということは、自動車においては 40 % を超える高い燃料効率に相当します (Bell と同程度の推定値を使用した場合)¹⁰。

希土類含有熱電材料は、潜在的に原子価が不安定という利点を有するだけでなく、複雑な構造をとり、高い原子質量をもっています。これらのことはいずれも熱伝導率の大幅な低減に寄与し、熱電材料としての性能を向上させます。 $\text{Ca}_{14}\text{MnSb}_{11}$ の Ca を、原子価の等しい、原子質量のかかなり高い Yb に置換すると、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ が得られます¹¹。 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ は複雑なジントル (Zintl) 金属間材料であり、高温での高い出力因子と、約 $0.45 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の低い室温格子熱伝導度を有していますが、こうした性質は材料の平均原子質量が高いことにも由来しています。最適化された $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ は、 $1,200 \text{ K}$ で $ZT > 1$ と、現時点で最も性能の高い高温 p 型熱電材料です¹²。

希土類元素は、材料の電子構造を調整するために使用することができます。 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ スクッテルダイト(図 2)は、大きな熱電力率を有するバンドギャップの小さな半導体です。 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の熱伝導率は熱電用途としてはあまりにも高い値を示しますが ($> 10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)、スクッテルダイト構造は希土類原子が十分に存在できる大きさの空隙を含んでいます。希土類イオンは、電子的特性を変化させる電荷供与体として、かつ、熱伝導率を著しく低下させるフォノン散乱中心としての働きをします。また、Co を Fe で置換することでこの化合物を半導体状態に戻すことができます。充填スクッテルダイト $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_4\text{Sb}_{12}$ は、 f -と d -の電子混成などに起因する大きな出力因子をもち、熱伝導率が著しく低減されているため、室温では ZT が約 1 になります¹³。

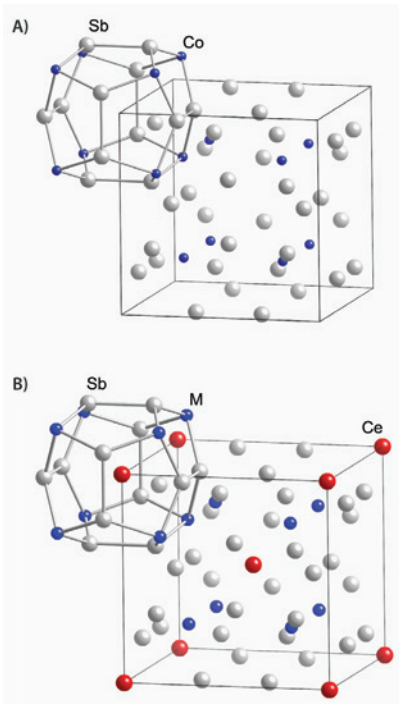


図 2 無充填のスクッテルダイト(A)と、ランタノイド元素で空隙を充填した充填スクッテルダイト(B)の結晶構造(例: $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_4\text{Sb}_{12}$)の図。青い球は遷移金属 (Co または Fe) を表します。灰色の球は Sb を、赤い球は Ce を表します。

Goldsmid が提唱するように、バルク材料で冷却/発電用の競争力のある材料を提供するためには、 $ZT > 4$ を目標とするのが現実的です¹⁴。この「制限」要因は、バルク材料にみられる ZT のパラメータ (ρ , S および κ) の最も良い値を用いて設定されたものです。実際にはこれらは保守的な数値であり、新しい熱電材料が発見されればこの評価値はおそらく高くなるでしょう。高い原子質量と潜在的な原子価不安定性を備えた希土類含有金属間化合物は、 $ZT > 4$ という目標を達成しうる理想的な材料の候補です。

磁気熱量材料

磁気熱量効果を用いることによって効率的で環境にやさしい冷凍技術を実現できる可能性があります。これは、印加磁場によって磁気スピンの整列することによるエントロピー変化 (ΔS_m) を利用することに基づいています。この効果は、磁気副格子と磁場とのカップリングに起因し、結果として磁気由来する固体のエントロピー量に変化をもたらします。磁気熱量効果に基づく冷却はすでに実証されていますが、より改善された特性を持つ磁気熱量材料の探索が必要です。理想的な磁気熱量材料は、(1) スピンが整列するときのエントロピー変化が大きくなるような大きな磁気モーメントと (2) 適切な温度範囲内における磁気秩序温度、を備えていなければなりません。その他の性能としては、高い熱伝導率、優れた機械的性質、低価格、低毒性などが挙げられます。希土類化合物は、大きな磁気モーメントを持つだけでなく、他の希土類元素で置換することによって容易に最適化できるために、磁気熱量材料の優れた候補です。Gd 金属とその合金は室温付近で大きな磁気熱量効果を示すので、基準物質として多用されます。

2 成分、3 成分および 4 成分の、希土類を含む多数の金属間化合物に関する研究が行われており、最近、そのレビューが報告されています^{15,16}。その中には、数十ケルビンで活性なものから室温以上において活性な材料があり、さまざまなタイプの磁気転移を示します。さらに、 Gd_5Si_4 や $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 合金 (Aldrich 製品番号: **693510, 693502**) 系材料の磁気熱量特性についても概説されています¹⁷。これらの化合物は室温付近で強磁性的に配列し、所望の温度における磁気配列と同時に起こる構造変化との組み合わせによって、磁気エントロピー変化が増幅されます。

$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 合金は、室温付近で効果的な磁気熱量材料であることが明らかになっています。軽元素を格子間へ組み込むのと同様に、 Ln と Fe/Si の両サイトにドーピングすることによって、磁気特性を調整することができます。これらの化合物では、配列温度は格子膨張に伴って直線的に上昇します。興味深いことに、この構造のタイプでは磁気転移が組成によって 1 次転移になったり 2 次転移になったりします¹⁸。

異方特性は、磁気熱量材料においても重要な性質です。結晶が c 軸に沿って配列している ErAlO_3 酸化物では、 a 軸あるいは b 軸に沿ったものと比較して磁気エントロピーの変化は 2 倍以上であり、 $2T$ の変化での ΔS_m は、それぞれ約 -180 、 -70 、 $-80 \text{ mJ/cm}^3\cdot\text{K}$ となります¹⁹。選択した結晶軸に沿って単結晶を配列させることにより磁気熱量効果が最適化され、さらに、固定磁場で単結晶の配向性を変えると磁気熱量効果を示します。このような効果は異方性磁気熱量効果と呼ばれます。 DyNi_2 では、その効果は、 $2T$ の一定電場で $[001]$ から $[110]$ に変化させた方が、電場を $0 \sim 2T$ に変化させたときの多結晶試料よりもわずかに大きく、各 ΔS_m の値はおおよそ -132 と $-110 \text{ mJ/cm}^3\cdot\text{K}$ です²⁰。

合成

磁気熱量用および熱電用としての特徴を持つ試料の大多数は多結晶質で、アーク溶融法やその他の高温での合成法によって合成されています。アーク溶融法では、反応物質を化学量論的に計量することによって正確なドーピングを行い、磁気的および電気的特性を調整することが可能です。多結晶質試料は全方位に配向した多くの微結晶を含んでいるため、境界散乱によって磁気熱量効果は平均化され、熱電用途に必要な熱伝導率は全体的に低下します。しかしながら、フラックス法または他の方法によって成長させた単結晶を用いることで、より正確な構造解析や磁気的および電気的異方特性の決定など、多くの利点が得られます。異方性材料においては、磁気エントロピー変化やキャリア移動度を最大化するような方向に単結晶が配向します。

一例として、我々は、自己フラックス法を用いて高純度のCe (Aldrich 製品番号: 263001)とPd (Aldrich 製品番号: 203939)を過剰のGa (Aldrich 製品番号: 203319)中で、1:1:20の比率の反応性フラックスとして反応させ、CePdGa₆やCe₂PdGa₁₀、Ce₂PdGa₁₂の高品質単結晶を成長させました。各材料をアルミナるつぼに入れ、排気した石英管内に密閉した後、最高1,423 Kまで加熱し保持しました。その後、所定のスピン温度までゆっくりと冷やし遠心分離した後、Gaフラックス残渣を取り除くためにエッチングを行いました。この場合、反応生成物は選択したスピン温度にのみ依存します(図3)。より大きなCePdGa₆の結晶は、前述とは異なる温度プロファイルと2:3:30の反応比率を用いて成長させました⁶。

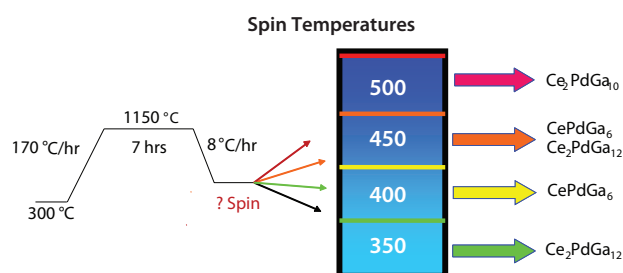


図3 Ce-Pd-Ga相単結晶の合成反応の加熱プロファイル。異なるスピン/冷却温度が示されているように、各スピン温度で異なる化学量論組成をもつ生成物が得られます。

得られた高品位の3成分系単結晶を、単結晶X線回折によりそれぞれ特性評価しました。図4に示すように、各化合物は異なる正方晶構造をとっています。CePdGa₆は「重いフェルミオン」材料で、空間群 $P4/mmm$ ($a = b = 4.350(3) \text{ \AA}$, $c = 7.9230(5) \text{ \AA}$)に結晶化します。Ce₂PdGa₁₀は、格子定数が $a = b = 4.3230(3) \text{ \AA}$ 、

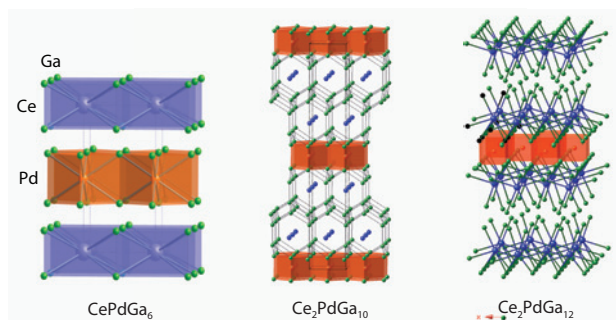


図4 CePdGa₆、Ce₂PdGa₁₀、およびCe₂PdGa₁₂の結晶構造。青、オレンジ、緑の球はそれぞれ、Ce、Pd、Ga原子を表します。

$c = 26.536(3) \text{ \AA}$ の異なる正方晶構造($I4/mmm$)をとります。最後に、反強磁性材料であるCe₂PdGa₁₂は、格子定数 $a = b = 6.1040(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 15.5490(6) \text{ \AA}$ の空間群 $P4/nbm$ に結晶化します。

Cu含有ランタノイド金属間化合物に見られるように、反応開始時の化学量論組成は最終生成物の構造を決定する上で重要な役割を担っています。最初の反応比率を1:1:20から1:5:20に変えることによって3つの異なる構造が安定化し(図5)、「重いフェルミオン」挙動から大きな正の磁気抵抗までのさまざまな特性を示す相が得られます。反応/スピン温度と併せて最初の化学量論組成を制御すれば、金属フラックス技術を用いて広範囲にわたる構造を得ることができます。

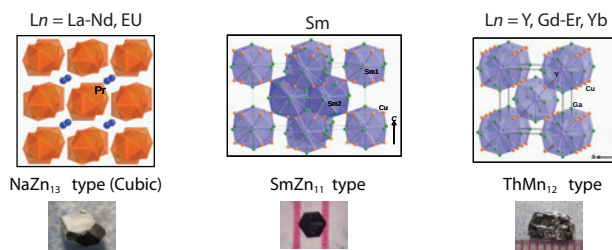


図5 Ln:Cu:フラックスの反応比率を1:5:20に変更すると、さらに3つの構造タイプ、NaZn₁₃型、SmZn₁₁型、およびThMn₁₂型(左から右)が安定化します。

結論

材料探索はまだ始まったばかりであり、ランタノイド化合物は非常に興味深い、魅力的な物質です。いまだ説明されていない未知の特性を有する新しい材料がこれらの中から発見されるかもしれません。

謝辞

本研究はNSF-DMR0237664、NSF-DMR0756281とNSF-DMR1063735の支援を受けました。また、有益な議論を行ったChan研究グループに感謝します。

References

- (1) Canfield, P.C.; Fisk, Z. *Philos. Mag. B-Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **1992**, *65*, 1117.
- (2) Kanatzidis, M.G.; Pöttgen, R.; Jeitschko, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6996.
- (3) *Frontiers in Crystalline Matter: from Discovery to Technology*; The National Academies Press: Washington, D.C., 2009.
- (4) Feder, T. *Physics Today* **2007**, *60*(8), 26.
- (5) Canfield, P.C., *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 167.
- (6) Thomas, E.L.; Millican, J.N.; Okudazeto, E.K.; Chan, J.Y. *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 1.
- (7) Macaluso, R.T.; Nakatsuji, S.; Kuga, K.; Thomas, E.L.; Machida, Y.; Maeno, Y.; Fisk, Z.; Chan, J.Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1918.
- (8) Matsumoto, Y.; Nakatsuji, S.; Kuga, K.; Karaki, Y.; Horie, N.; Shimura, Y.; Sakakibara, T.; Nevidomskyy, A.H.; Coleman, P. *Science* **2011**, *331*, 316.
- (9) Mahan, G.D., Good thermoelectrics. In *Solid State Physics*, Vol 51, Academic Press Inc: San Diego, 1998; Vol. 51, pp 81-157.
- (10) Bell, L. E. *Science* **2008**, *321*, 1457.
- (11) Chan, J.Y.; Olmstead, M.M.; Kauzlarich, S.M.; Webb, D.J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3583.
- (12) Kauzlarich, S.M.; Brown, S.R.; Snyder, G.J. *Dalton Trans.* **2007**, 2099.
- (13) Nolas, G.S.; Morelli, D.T.; Tritt, T.M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89.
- (14) Goldsmid, H.J. A new upper limit to the figure of merit. In *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, Rowe, D.M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2006; pp 1-14.
- (15) Gschneidner, K.A., Jr. et al. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1479.
- (16) Gschneidner, K.A., Jr.; Pecharsky, V.K. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 387.
- (17) Pecharsky, V.K.; Gschneidner, K.A., Jr. *J. Mag. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 44.
- (18) Shen, B.G.; Sun, J.R.; Hu, F.X.; Zhang, H.W.; Cheng, Z.H., *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4545.
- (19) Kimura, H.; Numazawa, T.; Sato, M.; Ikeya, T.; Fukuda, T.; Fujioka, K. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 5743.
- (20) Plaza, E.J.R.; de Sousa, V.S.R.; Reis, M.S.; von Ranke, P.J. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *505*, 357.

溶融金属フラックス法に用いられる高純度金属

最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp の「[周期表検索](#)」から検索できます。

Name	M.P. (°C)	Purity (Trace Metals Basis)	Form, Approx. Piece Size	Prod. No.
Gallium	29.8	99.9995%	(metallic liquid or solid (ambient temp dependent))	203319-5G 203319-25G
Gallium	29.8	99.999%	(metallic liquid or solid (ambient temp dependent))	263273-10G 263273-50G
Gallium	29.8	99.99%	(metallic liquid or solid (ambient temp dependent))	263265-10G 263265-50G
Indium	155-158	99.999%	beads	264113-5G 264113-25G
Indium	155-158	99.999%	powder, -60 mesh	203432-5G 203432-25G
Indium	155-158	99.99%	pieces, 1/4 - 2 in.	326615-50G
Indium	155-158	99.99%	powder, -100 mesh	264032-5G 264032-25G
Tin	231.9	99.999%	shot	204692-10G
Lead	327.4	99.995%	shot, 1 - 3 mm	695912-25G
Lead	327.4	99.95%	powder, -100 mesh	391352-100G
Aluminum	660.37	≥99.999%	pellets, 3 - 8 mesh	326941-25G
Aluminum	660.37	99.99%	pellets, 3 - 8 mesh	338788-50G
Aluminum	660.37	99.99%	flakes, 1 mm	518573-500G

磁気冷凍用材料

Name	Chemical Composition	Physical Form	Curie Temperature	Prod. No.
Dysprosium-Erbium-Aluminum alloy	DY _{0.8} Er _{0.2} Al ₂	powder	below 60 K	693499-1G
Gadolinium	-	ingot	293 K	691771-10G
Gadolinium-silicon-germanium alloy	Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	powder and chunks	~270 K	693510-1G
Gadolinium-silicon-germanium alloy	Gd ₅ Si _{0.5} Ge _{3.5}	powder and chunks	~70 K	693502-1G

希土類系永久磁石

Name	Composition	Form	Properties	Prod. No.
Samarium-cobalt alloy 18	Cobalt 62.75 wt. % Samarium 37.25 wt. %	disc, 10 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 140 kJ/m ³ (18 MGsOe) Residual Induction (Br): 0.87 T (8.7 kGs) Coercive Force (Hc): 680 kA/m (8.5 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 2390 kA/m (30.0 kOe)	692859-3EA
Samarium-cobalt alloy 24	Cobalt 49.05 wt. % Iron 17.25 wt. % Samarium 25 wt. % Zirconium 2.75 wt. % copper 5.95 wt. %	disc, 10 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 190 kJ/m ³ (24 MGsOe) Residual Induction (Br): 1.00 T (10.0 kGs) Coercive Force (Hc): 740 kA/m (9.3 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 2070 kA/m (26.0 kOe)	692840-3EA
Samarium-cobalt alloy 30	Cobalt 48.1 wt. % Iron 19.25 wt. % Samarium 25 wt. % Zirconium 2.75 wt. % copper 4.9 wt. %	disc, 10 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 240 kJ/m ³ (30 MGsOe) Residual Induction (Br): 1.13 T (11.6 kGs) Coercive Force (Hc): 840 kA/m (10.6 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 1910 kA/m (24.0 kOe)	692832-3EA
Neodymium-iron-boron, alloy 30/100	Aluminum 0.8 wt. % Boron 1.1 wt. % Dysprosium 3.6 wt. % Iron 65 wt. % Neodymium 29 wt. % Niobium 0.5 wt. %	disc, 13 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 239 kJ/m ³ (30 MGsOe) Residual Induction (Br): 1.14 T (11.4 kGs) Coercive Force (Hc): 820 kA/m (10.3 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 1114 kA/m (14.0 kOe)	693790-5EA
Neodymium-iron-boron alloy 30/150	Aluminum 0.8 wt. % Boron 1.1 wt. % Dysprosium 3.6 wt. % Iron 65 wt. % Neodymium 29 wt. % Niobium 0.5 wt. %	disc, 13 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 247 kJ/m ³ (31 MGsOe) Residual Induction (Br): 1.13 T (11.3 kGs) Coercive Force (Hc): 844 kA/m (10.6 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 1595 kA/m (20.0 kOe)	693782-3EA
Neodymium-iron-boron, alloy 30/200	Aluminum 0.8 wt. % Boron 1.1 wt. % Dysprosium 3.6 wt. % Iron 65 wt. % Neodymium 29 wt. % Niobium 0.5 wt. %	disc, 13 × 6 mm	Magnetic parameters/properties: Maximum Energy Product (BH): 248 kJ/m ³ (31 MGsOe) Residual Induction (Br): 1.14 T (11.4 kGs) Coercive Force (Hc): 835 kA/m (10.5 kOe) Intrinsic Coercive Force (Hci): 2400 kA/m (30.0 kOe) Maximum Temperature rate: 200°C	693820-3EA

高純度無機金属化合物

High Purity Inorganics

豊富な製品ラインナップ

- 純金属、酸化物、ハロゲン化物をはじめとする塩類など純度99.99%以上の製品が約1200品目
- 電子材料やフォトリソ、セラミックス、電池、触媒などの研究に最適

アルドリッチ独自技術による純度～99.9999%の無機化合物

- 純度99.99%の高純度アルカリ土類金属 (Ba, Ca, Sr, Mg)
- 約30種類に及ぶ高純度無水フッ化物
- 高純度無水希土類ハロゲン化物、純度99.999%のCsI, NaI, TlI

アルドリッチ独自の「ビーズ」状製品

- 表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます
- 静電気をためにくいので取り扱いに便利です

周期表で直感的に検索可能

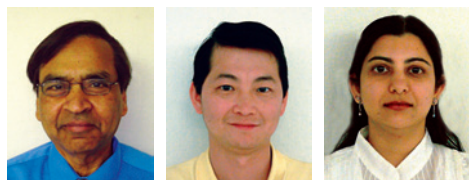
- Webサイトで金属元素ごとに簡単に検索できます
- WebサイトではMSDSやロットごとの試験成績表をご覧いただけます

Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Prod. No.
Antimony(III) telluride	Sb_2Te_3	99.99+%	740993
Barium tetrafluorocobaltate	BaCoF_4	99.9%	740969
Barium tetrafluoronickelate	BaNiF_4	99.9%	740918
Indium antimonide	InSb	99.99+%	740942
Scandium(III) oxide	Sc_2O_3	99.999%	294020
Tin(II) sulfide	SnS	99.99+%	741000



詳しくは www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。

ニッケル・水素電池用金属水素化物



Dhanesh Chandra*, Wen-Ming Chien, and Anjali Talekar
University of Nevada, Reno, College of Engineering
Reno, NV 89557

*Email: dchandra@unr.edu

はじめに

充電式の固体電池は、コンピュータや携帯型電子機器、車載用など、広範囲にわたって使用され、ますます重要になっています。燃費が飛躍的に向上したハイブリッド自動車(HEV: hybrid electric vehicle)の開発を促進するため、1996年には、PNGV計画(The Partnership for a New Generation of Vehicles、米国政府と自動車業界との共同研究)が始まりました。図1に示すように、メタルハイドライド(金属水素化物を用いた電池)とLiイオン電池は高いエネルギー密度を有しており、最も将来性の高い最新二次電池です¹。Liイオン電池は最新携帯型電子機器になくはならないものであり、ニッケル・水素(NiMH: nickel metal hydride)電池は最新のハイブリッド自動車を構成する重要な部品のひとつです。1996年の価格に基づく、これらの材料の生産コストは、1ドル/gH未満でした(表2)²⁻⁴。NiMH電池とLiイオン電池は幅広い応用上いずれも重要な技術ですが、cradle-to-gate(ctg)エネルギー E_{ctg}/kg を基準にした場合、その値は他の電池よりいくぶん高くなっています(図2)⁵。本稿では、特に二次電池に関する希土類金属間化合物とそれらの構造、特性、技術、応用例について紹介します。

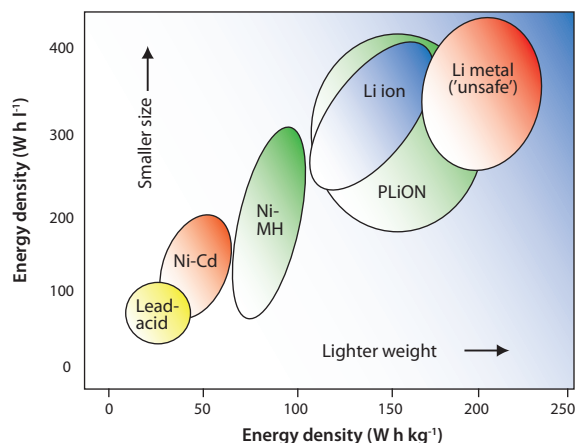


図1 NiMH、鉛(PbA)、ニッケルカドミウム(Ni-Cd)、ナトリウム硫黄(Na/S)およびLiイオン各電池の、体積および重量当たりのエネルギー密度間の比較¹

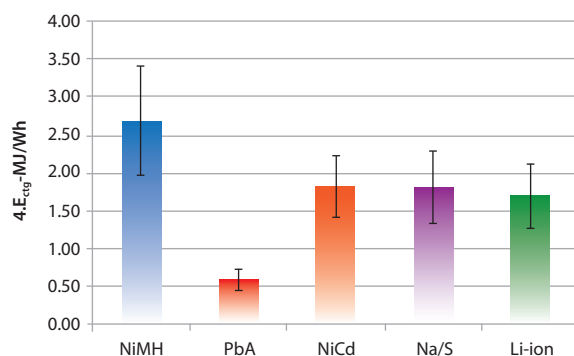


図2 NiMH、鉛(PbA)、Ni-Cd、ナトリウム硫黄(Na/S)およびLiイオン各電池の、ワット時当たりのcradle-to-gateエネルギー(E_{ctg})の平均値と標準偏差⁵

金属水素化物は長年にわたり広く研究されてきましたが、大きな関心を集めたのは1960年代です。1960年以前の研究活動の大多数については、Mueller、BlackledgeおよびLibowitzによる書籍「Metal Hydrides」で述べられています⁶。最近の研究については、Schlapbach⁷、Sandrock⁸、Yvon⁹、Fukai¹⁰、Walker¹¹らによる、いくつかの優れたレビューで網羅されています。一般には、その準安定な性質のために、応用する上では水素を可逆的に吸蔵/放出する準安定な二元合金もしくはより高次の合金が有望視されています。(すなわち、純粋な元素は比較的安全な水素化物を生成する傾向があるためです)。水素化物に用いられる出発合金は、構成元素をA-Bで表すと6つのカテゴリーに大別されます。

単純二成分系(未置換)の例は以下の通りです。

- (1) AB (HfNi, FeTi)
- (2) AB₂ (Mn₂Zn, TiFe₂)
- (3) A₂B (Hf₂Fe, Mg₂Ni)
- (4) A₂B₇ (Pr₂Ni₇, Ce₂Co₇)
- (5) AB₃ (NdCo₃, GdFe₃)
- (6) AB₅ (LaNi₅, CeNi₅)

AB₅型、LaNi₅H_{6.7}水素化物は、高い体積貯蔵密度(約130 kgH₂/m³)と低い重量貯蔵密度(約2 wt.% H₂)をもち、室温付近で動作します。これら水素化物の材料開発を理解しやすくするために、まず、未置換のA-B水素化物についてその水素貯蔵容量の観点から述べ、続いてA-B系で構成元素の1つを置換した場合の効果に焦点を当てて説明します。最後に、一部は既に実用化されている、より実用的な水素化物について言及します。

NiMH 電池材料の熱力学と結晶構造

熱力学

固体状態で水素を貯蔵するために最初に用いられたのが、金属水素化物でした。NiMH 電池用の金属水素化物として使われる合金は、主に AB₅ 型と AB₂ 型です。他の構造の合金についても研究されているとは思いますがここでは触れません。表 1 には、モデルとなる構造タイプについての重要な特性を示しました。

表 1 金属間化合物とその水素貯蔵特性¹²。

Type of Hydride	Metal/ Alloy	Hydride	Structure	Wt.% Hydrogen	Peq., T(K)
Elemental	Pd	PdH _{0.6}	Fm3m	0.56	0.02 bar @ 298K
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	P6/mmm	1.37	2 bar @ 298K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Fd3m	3.01	10 ⁻⁸ bar @ 323 K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	P6mm	3.59	1 bar @ 555 K
AB	FeTi	FeTiH ₂	Pm3m	1.89	5 bar @ 303 K
BCC	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	BCC	2.6	10 bar @ 313 K

電池への応用で最も重要な特性は、水素貯蔵容量、圧力等温線、ヒステリシス、体積の膨張/収縮、エンタルピーおよび水素吸蔵/放出温度です。実用化には、これらに加えて他の特性も重要となります。例えば、合金の活性化特性、微粉化、動力特性、熱伝達、H₂ 中の不純ガス、サイクル性能、安全性、大量生産時の合金の冶金加工性、コスト、およびリサイクル性などが挙げられます。

熱力学的性質は、Sieverts 型装置（現在では市販されています）を用いて体積等温線を測定することにより求められます。通常は、一定温度における等温線を測定することで H/M 比と H の重量 % を求めます。合金が水素を吸蔵し始めると、α 相と呼ばれる固溶体領域が観察されます。より多くの水素が吸蔵されるにつれて α 相から β 相への相転移が起こり、プラトー領域に水素化物相が生じます。この概略図を図 3 に示します。x 軸は水素/金属比を、y 軸は圧力をそれぞれ表しています。次に、異なる温度で多くの等温線を測定することで、プラトー領域の中間組成での圧力が得られます。通常、放出と吸蔵の等温線にはヒステリシスが観察されます。1/T(K) に対して ln P をプロットすることで van't Hoff プロットを作成し、van't Hoff 直線の傾きから ΔH/R が得られ、生成エンタルピーは (-ΔH/R) で表されます。期待される水素化物の特性は、操作窓として、f(p,T) の関数（図 3B 中の破線の曲線）によって予測されます。一連の主要な水素化物についての van't Hoff プロットを図 4 に示します。これらについては、別の章で論じます。AB₅ 型材料の α → β 相転移は、以下の式によって表されます。

$$\begin{aligned}
 &AB_5 + \frac{x}{2} H_2 \rightarrow AB_5 H_x (\alpha - \text{phase}) \\
 &AB_5 H_x (\alpha - \text{phase}) + \frac{x-7}{2} H_2 \rightarrow AB_5 H_7 (\beta - \text{phase}) \\
 &\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \\
 &K_p = p_{H_2} (\text{dehydrating}), K_p = (p_{H_2})^{-1} (\text{hydrating}) \\
 &\frac{\Delta H_T^\circ}{R} = -\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} \text{ and } \Delta S_T^\circ = -\frac{\Delta H_T^\circ - \Delta G_T^\circ}{T} \\
 &\ln p_{H_2} = -\Delta H / RT + \Delta S / R
 \end{aligned}$$

ここで、M は金属もしくは合金（例：LaNi₅）であり、初めに水素と共に α 相と呼ばれる固溶体相 MH_y が形成されます。その後、この α 相は水素化物 MH_x を生成します。LaNi₅ (Aldrich 製品番号：685933) の場合、LaNi₅-H 相が最初に現れ、その後 LaNi₅H₇ が生成します。特定の温度 (T_{critical}) を超えると固溶体領域のみが存在するようになります。いくつかの希土類材料をはじめとする、最も代表的な金属水素化物を表 1 に記載しました^{3,4}。

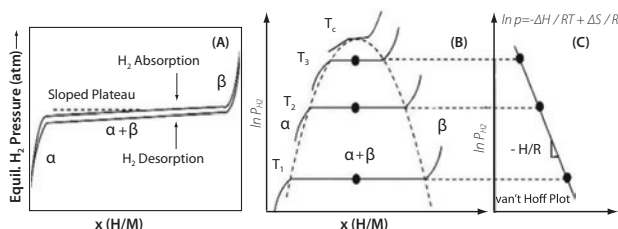


図 3 (A) 傾きのある平坦な領域をもった水素の吸蔵と放出等温線。吸蔵と放出の等温線の間にはヒステリシスも見られます。(B) 等温線のプラトー圧と α → α + β → β の相転移領域に及ぼす温度の効果。(C) さまざまな温度で得られた等温線を基に作成した van't Hoff プロット。傾きから水素吸蔵エンタルピーが得られます¹⁸。

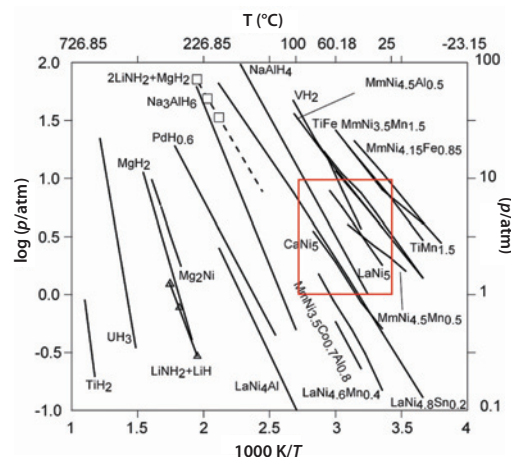


図 4 代表的な水素化物（標準的なものから複合水素化物まで）の van't Hoff プロット。四角で囲んだ領域は、自動車用途での動作に望まれる温度と圧力の領域を表します^{2,12,13,14,18}。

後述するように、熱力学的性質が改善された多くの置換化合物が存在します。サイクル効果の単純な例として、我々が行った置換 LaNi₅ についての研究では、10,000 サイクル（それぞれ約 1 時間）の後に顕著な不均化が起こり、水素吸蔵特性が低下することが示唆されています（図 5）。少量の Sn で Ni サイトを単に置換することによりサイクル寿命は著しく改善し、10,000 サイクルの後でさえ、LaNi_{4.8}Sn_{0.2} には水素容量の有意な低下がみられませんでした（図 6）。置換 LaNi₅ 合金の熱サイクルと劣化に関する詳細は、Lambert ら¹⁵、Chandra ら¹⁶、Percheron-Guegan ら¹⁷ の文献に記載されています。水素化物の長期サイクル特性と熱劣化挙動についての知見は、一定期間にわたる水素貯蔵性能を評価するために不可欠です。このように、AB₅ または AB₂ における A や B の元素を適切に置換することで、サイクル寿命や耐腐食性、ヒステリシスおよび電気化学的特性を向上させることができます。次章では、最適な化学量論組成をもつ電池用合金について論じます。

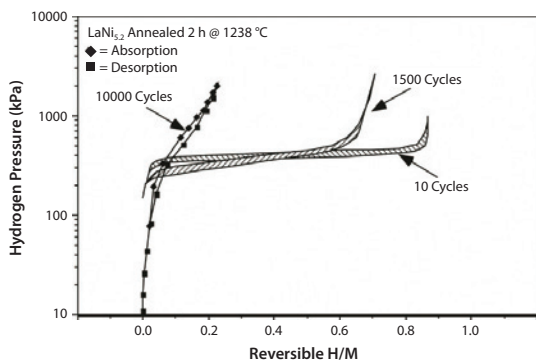


図5 25°Cで測定したLaNi_{5.2}の等温線。10回、1,500回、および10,000回の所定のP-Tサイクル(活性化)の後、水素化物の著しい劣化が見られます¹⁵。

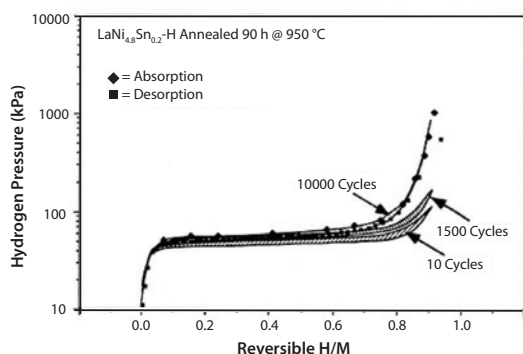


図6 25°Cで測定したLaNi_{0.8}Sn_{0.2}の等温線。LaNi_{0.8}Sn_{0.2}の場合、1,500回、および10,000回の所定のP-Tサイクルの前後で、水素容量がほとんど低下していないことがわかります¹⁵。

電池材料の結晶構造

MH(メタルハイドライド)電池に重要な特性は、耐久性/サイクル寿命、水素容量、および充電/放電効率です。この点では、AB₅とAB₂の希土類金属水素化物は、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV: plug-in-hybrid-electric vehicle)や電気自動車(EV: electric vehicle)で長期にわたって使用するのに最も適したものです。これらはNiMH電池と呼ばれており、外気温度付近で動作します。例えば、トヨタ プリウス(II ~ Vモデル)では密閉型NiMH電池が使用されていますが、その電池寿命はメーカー研究所のベンチテストでは150,000マイルと推定されています¹⁹。NiMH電池のサイクル寿命とエネルギー密度がさらに向上すれば、やがて公開される電気自動車には、これらの信頼性の高い、高エネルギー密度電池が搭載されるかもしれません。この種の水素化物は現在「古いタイプの水素化物」と呼ばれていますが、AおよびB成分のマイクロアロイングによって、電池の電気化学的性質およびサイクル寿命が向上するなど、優れた電池特性が達成されています。

AB₅およびAB₂水素化物材料の結晶構造

AB₅およびAB₂化合物の結晶構造の一覧を表2に示します。AB₅化合物は原子比が厳密な金属間化合物です。AB₂は金属間化合物もしくは(均一な組成の領域が少ない)中間化合物で、1:2の化学量論組成を厳密にもたない可能性があります。

AB₅化合物の構造

多くのNiMH電池には、AB₅型構造をもつ材料が用いられています。主要な合金材料は、基本的にLaNi₅とMmNi₅(ミッシュメタル-ニッケル合金、Aldrich製品番号: 685976)で、特性を改善するためにAとBの元素は必ず置換されます。LaNi₅は、Strukturbericht分類D2_dの六方晶系の結晶構造(CaCu₅型、P6/*mmm*, *a* = 5.0228 Å, *c* = 3.9826 Å)をとります。LaNi₅の構造には、Laのサイトが1つ(1aサイト)と2つの異なるNiサイトがあります。一つのNiサイト(2cサイト)はLa原子によって囲まれており、他方のNiサイト(3gサイト)はNi原子のみで構成される六方晶系構造の中間の層に位置します。多くの場合、過剰なNi(例えば、LaNi_{5.2})が存在し、これによって*c/a*比が変化します²⁰。LaNi₅金属間化合物とその水素化物の構造を図7に示します²⁰⁻²²。

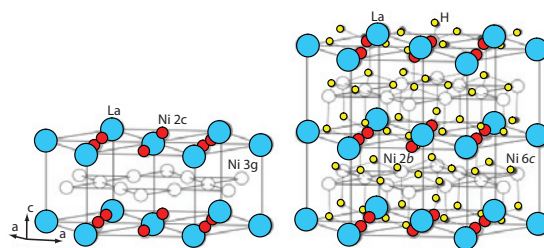


図7 LaNi₅^{20,21}とLaNi₅H₇²²の結晶構造

LaNi₅の水素化物はLaNi₅H₇で、通常は秩序化した結晶構造をもっており、原子比が厳密な化合物です。Latriugeは、その構造がP6₃mc, *a* = 5.409 Å, *c* = 8.6 Åである六方晶系の二重格子であると報告しました^{21,22}。また、Joubertら²³やThompson, Reilly, Hasting²⁴、および他の多くのグループも、この構造を報告しています。

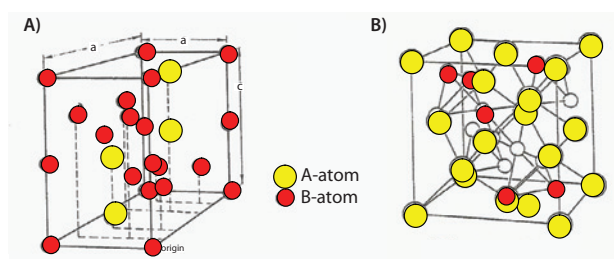
実際に用いられている電池材料は、AB₅構造をベースとした化合物です。市販されている合金の1つでは、LaNi₅のAサイトが、原子番号51 ~ 71の多数の元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)で置換されています。Bサイトは、Co-Al-Mnで置換されます。これらの置換化合物にはさまざまな種類があり、電池メーカーが特許権を保有していますが、いくつかの有望な合金を表2(No.1 ~ 8)に示しました。合金MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}(図4と表2)は電池に適した特性をもっていると考えられますが、可逆的容量で正規化した原料コストは最も高くなっています。コストやその他の理由を考慮すれば、Coは理想的とはいえませんが、耐腐食性があるために少量を混ぜて合金化されています。

表2 代表的な古いタイプの水素化物と、それらの水素容量およびプラトー圧(価格基準: 1996年中頃)^{3,4,8}

No.	Type	Selected Hydride	Temperature (K) @ 1 atm. p_{H_2} (des.)	p_{H_2} (des.) (atm.) @ 298K	Wt.% Hyd.	Density (g/cc)	ΔH° kJ/mol	ΔS° kJ/mol.K	Raw Materials Cost \$/kg / \$/gH
1	AB ₅	MmNi ₅	217	23	1.46	8.6	21.1	0.097	7.94/0.64
2	AB ₅	MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	241	11.2	1.14	8.1	25.3	0.105	7.12/0.79
3	AB ₅	MmNi _{4.5} Al _{0.5}	267	3.8	1.20	8.1	28.0	0.105	7.17/0.79
4	AB ₅	LaNi ₅	285	1.8	1.49	8.3	30.8	0.18	9.87/0.77
5	AB ₅	LaNi _{4.8} Sn _{0.2}	312	0.5	1.40	8.4	32.8	0.105	9.69/0.78
6	AB ₅	CaNi ₅	316	0.5	1.87	6.6	31.9	0.101	7.56/0.76
7	AB ₅	MmNi _{3.5} Co _{0.7} Al _{0.8}	346	0.11	1.24	7.6	39.8	0.115	13.25/2.50
8	AB ₅	LaNi _{4.25} Al _{0.75}	377	0.024	1.13	7.6	44.1	0.117	9.68/1.24
9	AB ₂	TiCr _{1.8}	182	182	2.43	6	20.1	0.111	8.64/1.02
10	AB ₂	TiZr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{0.15}	245	11	1.90	5.8	27.4	0.122	4.82/0.37
11	AB ₂	TiMn _{1.5}	252	8.4	1.86	6.4	28.7	0.114	4.99/0.44
12	AB ₂	ZrFe _{1.5} Cr _{0.5}	263	4	1.50	7.6	25.6	0.097	10.90/1.21
13	AB ₂	TiMn _{1.4} V _{0.62}	268	3.6	2.15	5.8	28.6	0.016	29.40/2.67
14	AB ₂	ZrMn ₂	440	0.0001	1.77	7.4	53.2	0.121	11.29/1.25
15	A ₂ B	Mg ₂ NiH ₄	528	0.00001	3.60	-	43.2	0.14	6.26/0.19
16	AB	TiFe	265	4.1	1.86	6.5	28.1	0.106	4.68/0.31
17	AB	TiFe _{0.85} Mn _{0.15}	276	2.6	1.90	6.5	29.5	0.107	4.83/0.32
18	AB	TiFe _{0.8} Ni _{0.2}	346	0.1	1.30	6.5	41.2	0.119	5.5/0.68
19	SS*	(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Fe _{0.05}	309	0.5	3.70	6.0	43.2	0.140	10.63/0.59

AB₂化合物の構造

AB₂型の材料は、通常、ラーベス相構造(Strukturbericht分類C14とC15)をとります。これは、異なるタイプのNiMH電池であり、主要な材料を表2(No.8～14)に示しました。これらの材料もまた、AB₅水素化物と同様に外気温度付近で充電/放電します。C14材料は、立方体、斜方晶、六方晶のいずれかの構造をとることが一般的です。図8に、C14相とC15相の2種類の一般的な構造を示しました。C14の代表的な例はZrMn₂であり、単位格子中の分子組成単位の数であるZ値が4の六方晶系構造を持ち、ガス分離用途に使われています。ZrV₂型材料で見られるようなAB₂のC15構造はZ = 8であり、YvonはH原子がA₂B₂の四面体間隙を占有すると報告しています²⁷。AB₂化合物の例としては、GdMn₂やHfV₂、CeNi₂、TiCr_{1.8}などが挙げられます。

図8 (A)C14ラーベス相²⁵および(B)C15ラーベス相²⁶の代表的な構造

このAB₂の場合、一般的なA元素は、Ti、Zr、Hf、およびその他の希土類元素(Luを除く)です。一般的なBサイトの元素は、Cr、V、Fe、およびMnです。電池性能を改善するために、AとBを置換した多くの化合物の合成が可能です。ダイムラーベンツ社は、低価格の商業用合金であるTiZr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{0.15}(表2のNo.10、Aldrich製品番号: 685941)を開発しています²⁸。

NiMH電池用に応用できる可能性の高い第3番目の種類の材料に、AB水素化物があります。これらは、通常、「CsCl」型構造(Strukturbericht分類B2、空間群Pm-3m)をとります。Libowitz²⁹が最初に報告したのは、約100℃で水素化したZrNi水素化物でしたが、1974年にReilly³⁰は、FeTiHとFeTiH_{1.5}を形成し、30℃で2つのプラトーを示すFeTi合金(表2、No.17)を開発しました。Reilly³¹はまた、40℃でH/M = 1を示すTiFe_{0.7}Mn_{0.2}も見出しています。

さらに、Sandrock³²はTiFe_{1-y}Al_y(y = 0.04～0.10)、TiFe_{0.85}Mn_{0.15}、およびTiFe_{0.8}Ni_{0.2}(表2、No.17と18)を報告しました³²。

AB₅とAB₂化合物におけるAとBの置換

原子比が厳密な水素化物には、LaNi₅、YNi₅(Aldrich製品番号: 693928)、CeNi₅、MmNi₅などがあります。優れた特性を得るために、AとBの元素は通常置換されます。例えば、所望のプラトー圧を得るために、等温特性を場合によっては動作温度付近でほぼ2桁変化させます。LaNi₅は1.5 atmのプラトー圧をもつモデル化合物であり、NdNi₅やCeNi₅なども高いプラトー圧を示します。Aサイトの置換には、市販のミッシュメタル合金混合物(La、Pr、Ce、Nd)が使われます。この場合、ヒステリシスは増加しますが水素貯蔵容量は減少しません。部分的な置換も可能で、Mm_{1-x}CaNi₅などの化合物ではプラトー圧ならびにヒステリシスが減少します。PtやCuなどでBサイトのNiを置換しても、目立った成果は得られません。一方、Bサイトの部分的な置換によって熱力学的性質は大きく変化します。電池用途では、水素吸蔵/放出間の体積変化が最小限であることが重要ですが、Coの添加によって体積変化が減少することが明らかになっています。Sakaiは、電池電極用に用いられている、完全に置換されたMmNi₅に若干Coが含まれていることで電極寿命が改善されていることを報告しています³⁷。また、簡略のため本レビューには記載しなかった特許や文献もあります。Co、Al、およびMnを含有する市販のB置換MmNi₅合金は、1 bar未満のプラトー圧と優れた耐腐食性を示します。市販の電極合金の組成はおおよそMmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}であることが示唆されています。この合金は、電池用途のほかに、燃料電池や他の据え置き型水素貯蔵用途に対しても商業的価値の高い材料です。Sn、Mn、In、およびSiによる部分的なBサイトの置換によっても、優れた性能を発揮する水素化物が得られています。最適な水素吸蔵特性の得られる最も興味深い元素は、AlとSnです。よく知られたLaNi_{4.5}Al_{0.5}はトリチウム関連の応用に使われてきました。単一のB元素置換の例は、LaNi_{5.2}とLaNi_{4.8}Sn_{0.2}で示しました(図5および図6)。合金元素を変えることで、熱サイクル寿命が大いに影響を受けることがわかります。Bowmanはこれら合金の特性を改善し、宇宙で使用されるヒートポンプに使われています³³。その上、このような置換によって、サイクル寿命が改善できることも明らかになっています³⁴。また、AB₂化合物においても希土類元素が置

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

換されます。MmMnAl、LaMnAl、TiZr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{0.15}、およびTiMn_{1.4}V_{0.62}などの化合物は、応用上いずれも重要な材料です。また、SandrockとGoodellは、Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti_{0.5}の大気圧サイクル試験を行い、ガス不純物がサイクル性能に与える影響を明らかにしました³⁵。

NiMH電池の電気化学的反応

NiMH電池の概略図を図9に示します。負極は金属水素化物、正極はNiO(OH)/Ni(OH)₂、電解液はKOHです。正極側では、Ni(OH)₂電極が充電の間にNiO(OH)に酸化され、放電の間にNi(OH)₂へ還元されます。負極では、金属水素化物が放電の間に還元されて合金になります。充電・放電酸化還元反応式を図9にも示しました。重要なのは、このタイプの電池ではNi/Cdやその他の電池で見られるような析出メカニズムが存在しない点です。充電/放電メカニズムは、Ni水酸化物と金属水素化物の間でのプロトン移動を通して進行するためです。

長年にわたって、これらのAB₅化合物は、長いサイクル寿命や構造的整合性、耐腐食性、低コスト化のために最適化されてきました。AB₅やAB₂水素化物の置換は水素化物特性に大きな影響を与え、電池メーカーによる最適化が行われてきました。AB₅電極の微粉化は、Co、Mn、およびAlをLaNi₅(Aldrich 製品番号：685968)に添加することによって改善されました。Koriyamaは、LaNi₅電極を種々の元素で置換した場合の電極の電気化学的な耐久性について報告していますが、それらを表3に記載します³⁶。

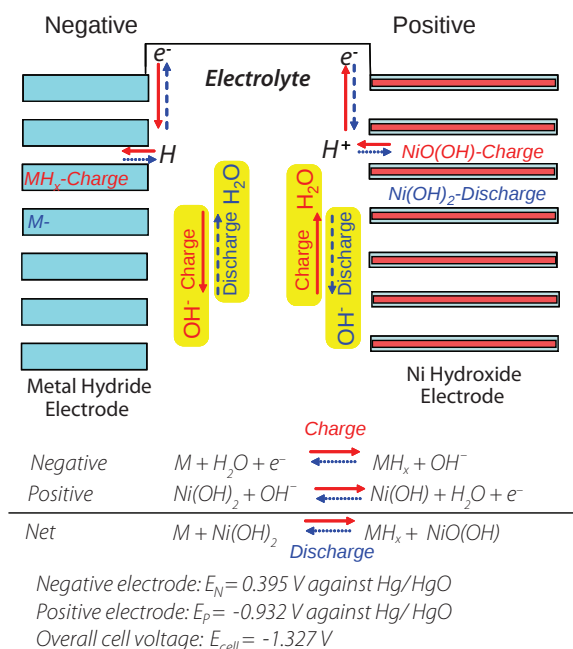


図9 NiMH電池の充放電メカニズム³⁶。

一般的に、電池にはMm(Ni,Co,Mn,Al)₅粉末またはそれに非常に近い組成の化合物が用いられています。1999年のレポートによれば、28 kWhのエネルギー容量の電池で、三菱 リベロ EVの走行距離は220マイルに達しています³。NiMH電池のサイクル寿命は通常1,000回を超えますが、計算上のエネルギー密度がAB₅で220 Wh/kg、AB₂で230 Wh/kgの範囲にあるのに対し、(実際の)比エネルギー密度は70～80 Wh/kgです³⁷。MmNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}合金の放電容量は、長期間のサイクルの後、容量がわずかに(約20

mAh/gの程度)低下しますが、250 mAh/gにとどまります。複合置換合金であるMmNi₅[(La_{0.58}Ce_{0.29}Nd_{0.08}Pr_{0.05})(Ni_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4})]についての研究も行われており(スウェーデン)、焼結した水素化物電極を用いることによって活性化が改善され、高い放電容量が得られています³⁸。他の例として、Mm_{0.95}Ti_{0.05}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.15}と比較したLaNi_{4.7}Al_{0.3}のサイクル寿命を図10に示します³⁹。さらに、LaNi_{4.8}Sn_{0.1+x}の電気化学的サイクル試験では、LaNi_{4.8}Sn_{0.1}やLaNi_{4.8}Sn_{0.4}などの化学量論組成から外れた合金よりも、LaNi_{4.8}Sn_{0.2}の方が周期的安定性に優れていることが明らかになっています(図11)。

表3 LaNi₅系合金中のLaを他の希土類元素で置換した効果³⁷

Alloy	C(0), mAh·g ⁻¹	C(100)/C(0), %
LaNi ₅	371	45
LaNi ₂ Co ₃	292	90
LaNi ₂ Co _{2.9} Al _{0.1}	289	98
LaNi _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.4} Al _{0.3}	316	87
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.4} Al _{0.3}	327	93.6
La _{0.5} Ce _{0.5} Ni _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.4} Al _{0.3}	278	94.6
Mm(1)Ni _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.4} Al _{0.3}	283	92.2
Mm(2)Ni _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.4} Al _{0.3}	231	96.5

C(0): The capacity extrapolated to the 0th cycle, C(100): Capacity after 100 cycles.

Mm(1): Synthetic mishmetal [La:26%, Ce:52%, Nd:16%, Pr:6% (in atom%)]

Mm(2): Bastnasite (natural mishmetal) [La:18-28%, Ce:50-55%, Nd:12-18%, Pr:4-6%, and others: <2% (in atom%)]

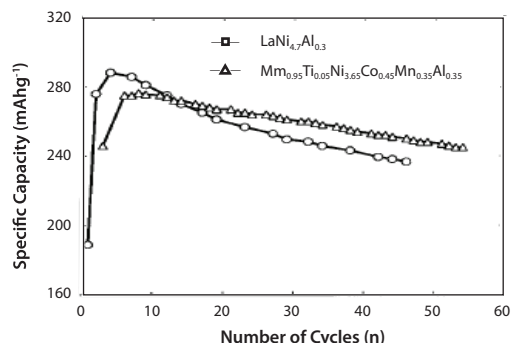


図10 Mm_{0.95}Ti_{0.05}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}とLaNi_{4.7}Al_{0.3}の放電容量³⁹

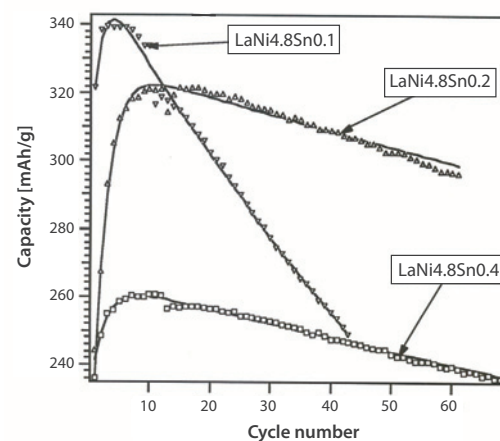


図11 非化学量論組成合金LaNi_{4.8}Sn_{0.1+x}の放電容量⁴⁰。

NiMH 電池利用の社会的影響

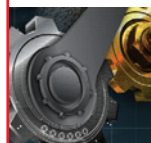
ニッケル・水素(NiMH)電池は、ハイブリッド自動車用バッテリー、電気カミソリ、歯ブラシ、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、ポケットベル、医療機器/装置、およびその他多数の用途で利用されています。リオン電池技術は加速度的に発達しており、技術競争力を保つために、NiMH電池材料の開発も継続して行わなければなりません。とはいえ、MJ/Wh基準では、NiMH電池はリオン電池よりもわずかに優れたサイクル寿命を有しているようです(図2)。2010年型トヨタプリウスには三洋電機製NiMH電池が使用されている点にご注目ください。

金属水素化合物は、電池技術以外にもいくつかの用途があります。例えば、車載用燃料電池や内燃機関(IC: internal combustion)エンジン用の水素貯蔵があります。水素自動車はCO₂の代わりに水を排出するので、これらは環境的にもつ意味も大きい技術です。多くの企業が水素/燃料電池で動く自動車の試作モデルを製作しており、コロラド州のHCl社(Hydrogen Components, Inc.)のFrank Lynchは、これらの水素化合物を用いてキャタピラー社トラクターを動作させるための金属タンクを1970年代に開発しています。実用的な最新自動車のための主要な課題は、可逆的かつ約10 wt. %の水素貯蔵容量をもつ、信頼性の高い軽量の水素化合物の開発です。さらなる開発と最適化により、いつの日か、表2に示した合金の中から実用化される材料が見出されることが期待されます。

References

- (1) Tarascon, J.-M.; Armond, M. *Nature* **2001**, 414, 359.
- (2) Sandrock, G.; Thomas, G. *IEA/DOE/SNL Hydride Database*. <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- (3) Sandrock, G.; Thomas, G. *Compilation of IEA/DOE/SNL databases* Technical Report for International Energy Agency (IEA): 1997.
- (4) Reilly, J.; Wiswall, R.H., Jr. *Hydrogen Storage and Purification* Technical Report for Brookhaven National Laboratory: 1972.
- (5) Sullivan, J.L.; Gaines, L. *A review of Battery Life-cycle Analyses: State of Knowledge and Critical Needs* Technical Report for Center for Transportation Research, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory: 2010.
- (6) Mueller, W.M.; Blackledge, J.P.; Libowitz, G.G. *Metal Hydrides*; Academic: New York, 1968.
- (7) Schlapbach, L., Ed., *Hydrogen in Intermetallic Compounds I: Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation*; Springer: Berlin, 1988.
- (8) Sandrock, G. *J. Alloys Compd.* **1999**, 293-295, 877.
- (9) Yvon, K. *Chimia*, **1998**, 52, 613.
- (10) Fukai, Y. *The Metal-Hydrogen System*; Springer-Verlag: Berlin, 1993.
- (11) Walker, G. *Solid State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry*; Woodhead Publishing: Cambridge, England, 2008.

- (12) Sandrock, G. and Thomas, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, 72, 153.
- (13) Luo, W.; Ronnebro, E. *J. Alloys Compd.* **2005**, 404-406, 392.
- (14) Sandrock, G. *Hydrogen Energy System: Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects*. In *Application of Hydrides*; Yurum, Y., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, 1995; p 135.
- (15) Lambert, S.W.; Chandra, D.; Cathey, W.N.; Lynch, F.E.; Bowman, R.C., Jr. *J. Alloys Compd.* **1992**, 187, 113.
- (16) Chandra, D.; Bagchi, S.; Lambert, S.W.; Cathey, W.N.; Lynch, F.E.; Bowman, R.C., Jr. *J. Alloys Compd.* **1993**, 199, 93.
- (17) Percheron-Guegan, A.; Lartigue, C.; Archad, J.C. *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 287.
- (18) Chandra, D.; Reilly, J.J.; Chellappa, R. *JOM* **2006**, 58, 26.
<http://www.springerlink.com/content/6302580987575252/>
- (19) Toyota Motor Corp. *Toyota Prius: Performance and Specifications*.
<http://www.Toyota.com/prius-hybrid/specs.html> (accessed April 2011)
- (20) Mizuno, M.; Araki, H.; Shirai, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 2758.
- (21) Percheron-Guegan, A.; Lartigue, C. *Mater. Sci. Forum* **1988**, 31, 125.
- (22) Latroche, M.; Joubert, J.-M.; Percheron-Guegan, A.; Bouree-Vigneron, F. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1219.
- (23) Joubert, J.-M.; Cerny, R.; Latroche, M.; Leroy, E.; Guenee, L.; Percheron-Guegan, A.; Yvon, K. *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 1.
- (24) Thompson, P.; Reilly, J.J.; Hastings, J.M. *J. Less-Common Met.* **1987**, 129, 105.
- (25) Barrett, C.S. *Crystal Structures of Metals*. In *Metals Handbook, Vol. 8: Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, 8th ed.; Lyman, T., Ed.; American Society for Metals: Metals Park, Ohio, 1973.
- (26) Wernik, J.H. In *Intermetallic Compounds*; Westbrook, J.H., Ed.; John Wiley: New York, 1967; pp 197-216.
- (27) Yvon, K.; Fisher, P. *Crystal and Magnetic Structures of Ternary Metal Hydrides: A Comprehensive Review*. In *Hydrogen in Intermetallic Compounds I: Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation*; Schlapbach, L., Ed.; Springer: Berlin, 1988; pp 87-138.
- (28) Benaier, O.; Zeigler, K. *Hydrogen Storage Alloy*. U.S. Patent 4,457,891, July 3, 1984.
- (29) Libowitz, G.G.; Hays, H.F.; Gibbs, T.R.P. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 76.
- (30) Reilly, J.; Wiswall, R.H. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 218.
- (31) Reilly, J.J.; Johnson, J.R. *Proceedings of the World Hydrogen Energy Conference*, Coral Gables, Florida, 1976; Verziroglu, T.N., Ed.; Pergamon Press: New York, 1976; pp 88-3 to 88-26.
- (32) Sandrock, G.D.; Reilly, J.J.; Johnson, J.R. *Proceedings of the 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, State Line, Nevada, 1976; AICE: New York, 1976; pp 965-971.
- (33) Bowman, R.C., Jr.; Luo, C.H.; Ahn, C.C. *J. Alloys Compd.* **1995**, 217, 185.
- (34) Goodell, P.D. *J. Less-Common Met.* **1984**, 99, 1.
- (35) Sandrock, G.D.; Goodell, P.D. *J. Less-Common Met.* **1980**, 73, 161.
- (36) Kuryama, N.; Miyamura, H.; Tnaka, H.; Ishikawa, H.; Uehara, I. *Vacuum* **1996**, 47, 889.
- (37) Sakai, T.; Uehara, I.; Ishikawa, H. *J. Alloys Compd.* **1999**, 293-295, 762; Sakai, T.; Muta, K.; Miyamura, H.; Kuriyama, N.; Ishikawa, H. *Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry*, Phoenix, Arizona, 1991; Corrigan, A. and Srinivasan S., Eds.; The Electrochemistry Society, 1992; Proc.Vol. 92-5, pp. 59-91.
- (38) Geng, M.; Han, J.; Feng, F.; Northwood, D.O. *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, 25, 203.
- (39) Jiang, J.-J.; Gasik, M.; Laine, J.; Lampinen, M. *J. Alloys Compd.* **2001**, 322, 281.
- (40) Chandra, D.; Zuttel, A.; Chartouni, D.; Schlapbach, L. *University of Freiburg*. Unpublished work, 1996.



水素貯蔵および電池に用いられる希土類合金

最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/metalceraic-jp の「[周期表検索](#)」から検索できます。

Name	Composition	Hydrogen Storage Capacity	Prod. No.
Lanthanum-nickel alloy	LaNi ₅	1.5-1.6 wt.% @25°C	685933-10G
Lanthanum-nickel-cobalt alloy	La ₂ Co ₁ Ni ₉	1.4-1.5 wt.% @25°C	685968-10G
Mischmetal-nickel alloy	(Ce, La, Nd, Pr)Ni ₅	1.5-1.6 wt.% @25°C	685976-10G
Yttrium-Nickel alloy	YNi ₅	-	693928-5G
Zirconium-scandium-iron alloy	Zr ₄ Sc ₁ Fe ₁₀	-	693804-1G

希土類金属

Metal Powders

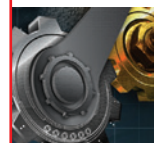
Name	Symbol	Purity	Physical Form	Prod. No.
Cerium	Ce	99.9% trace metals basis	powder	263001-10G
Erbium	Er	99.9% trace metals basis	powder	263044-5G
Gadolinium	Gd	99% trace metals basis	powder	263060-5G
Lanthanum	La	99.9% trace metals basis	powder	263109-25G
Neodymium	Nd	≥99% trace metals basis	powder	460877-10G
Praseodymium	Pr	99.9% trace metals basis	powder	263176-5G
Samarium	Sm	99% trace metals basis	(powder or filings)	261203-1G 261203-10G 261203-50G
Scandium	Sc	99.9% trace metals basis	powder	261262-250MG 261262-1G
Thulium	Tm	99.9% trace metals basis	powder	263222-1G
Ytterbium	Yb	≥99.9% trace metals basis	powder	466069-2G
Yttrium	Y	99.9% trace metals basis	powder	261327-5G 261327-25G

Metal Foils

Name	Symbol	Purity	Prod. No.
Dysprosium	Dy	99.9%, metals basis (rare earth)	693707-1EA
Erbium	Er	99.9%, metals basis (rare earth)	693685-1EA
Gadolinium	Gd	99.9%, metals basis (rare earth)	693723-1EA
Holmium	Ho	99.9%, metals basis (rare earth)	693693-1EA
Lanthanum	La	99.9%, metals basis (rare earth)	694908-1EA
Lutetium	Lu	99.9%, metals basis (rare earth)	693650-1EA
Neodymium	Nd	99.9% (rare earth metals basis)	693758-1EA
Samarium	Sm	99.9%, metals basis (rare earth)	693731-1EA
Terbium	Tb	99.9% (rare earth metal basis)	693715-1EA
Thulium	Tm	99.9%, metals basis (rare earth)	693677-1EA
Ytterbium	Yb	99.9%, metals basis (rare earth)	693669-1EA
Yttrium	Y	99.9%, metals basis (rare earth)	693642-1EA

Bulk Metal Ingots and Chips

Name	Symbol	Purity	Physical Form	Prod. No.
Cerium	Ce	99.9% trace metals basis	chips chunks	461210-50G
Cerium	Ce	99.9% trace metals basis	ingot	261041-25G 261041-100G
Dysprosium	Dy	99.9% trace metals basis	chips	263028-5G
Dysprosium	Dy	99.9% trace metals basis	ingot	261076-10G
Erbium	Er	99.9% trace metals basis	chips	263052-10G
Erbium	Er	99.9% trace metals basis	ingot	261084-10G
Europium	Eu	99.9% trace metals basis	chips in mineral oil	457965-5G
Europium	Eu	99.9% trace metals basis	ingot	261092-1G
Gadolinium	Gd	99.9% trace metals basis	chips	263087-10G 263087-50G
Gadolinium	Gd	99.99% (REM)	ingot	691771-10G
Gadolinium	Gd	99.9% trace metals basis	ingot	261114-10G
Holmium	Ho	99.9% trace metals basis	chips	457957-5G
Lanthanum	La	99.9% trace metals basis	ingot (under oil)	261130-25G
Lanthanum	La	99.9% trace metals basis	pieces	263117-25G
Lutetium	Lu	99.9% trace metals basis	ingot	261149-1G
Neodymium	Nd	99.9% trace metals basis	chips	263141-25G
Neodymium	Nd	99.9% trace metals basis	ingot	261157-25G
Praseodymium	Pr	99.9% trace metals basis	ingot	261173-10G
Samarium	Sm	99.9% trace metals basis	chips	261211-10G
Samarium	Sm	99.9% trace metals basis	ingot	263184-10G
Scandium	Sc	99.9% trace metals basis	dendritic pieces	261246-1G
Terbium	Tb	99.9% trace metals basis	chips	263206-5G
Ytterbium	Yb	99.9% trace metals basis	chips	262986-5G
Ytterbium	Yb	99.9% trace metals basis	chunks	548804-5G
Ytterbium	Yb	99.9% trace metals basis	ingot	261300-5G
Yttrium	Y	99.9% trace metals basis	chips	262994-5G
Yttrium	Y	99.9% trace metals basis	dendritic pieces	451347-1G
Yttrium	Y	99.9% trace metals basis	ingot	261319-10G 261319-50G



ニッケル・水素電池用金属水素化物

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

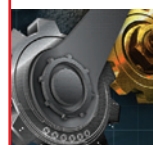
希土類酸化物

最新の製品リストは www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp の「[周期表検索](#)」から検索できます。

Bulk Metal Oxides

Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.9% trace metals basis	fused pieces	342955-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.9% trace metals basis	powder	211575-100G 211575-500G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	90%	powder	348341-100G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	≥99.0%	solid	22390-100G-F 22390-500G-F
Dysprosium(III) oxide	Dy ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203181-5G 203181-25G
Dysprosium(III) oxide	Dy ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289264-25G 289264-100G
Erbium(III) oxide	Er ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203238-5G 203238-25G
Erbium(III) oxide	Er ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289248-25G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	323543-1G 323543-5G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203262-5G 203262-25G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289221-5G 289221-25G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203297-5G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	278513-25G 278513-100G
Holmium(III) oxide	Ho ₂ O ₃	≥99.9% (rare earth content, expressed as Ho ₂ O ₃)	powder	H9750-10G H9750-50G
Holmium(III) oxide	Ho ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	229679-1G 229679-10G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	203556-100G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	199923-100G 199923-500G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	≥99.9%	powder	L4000-100G L4000-250G L4000-500G L4000-1KG
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis	powder	289205-50G 289205-250G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.98% (La)	solid	61550-100G-F 61550-500G-F
Lutetium (III) oxide	Lu ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203661-5G
Lutetium (III) oxide	Lu ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289191-5G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.99%	powder	203858-10G 203858-50G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	228656-25G 228656-100G
Praseodymium(III) oxide	Pr ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	558249-10G
Praseodymium(III,IV) oxide	Pr ₆ O ₁₁	99.999% trace metals basis	powder	204145-2G 204145-10G
Praseodymium(III,IV) oxide	Pr ₆ O ₁₁	99.9% trace metals basis	powder	205176-50G 205176-250G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	394394-5G 394394-25G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	392537-25G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	228672-10G 228672-100G
Scandium(III) oxide	Sc ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	294020-500MG 294020-5G
Scandium(III) oxide	Sc ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	307874-1G 307874-5G

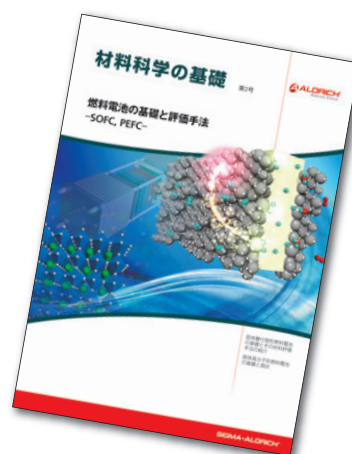
Name	Formula	Purity	Physical Form	Prod. No.
Terbium(III) oxide	Tb ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	590509-2G 590509-10G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.999% trace metals basis	powder	204579-2G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.9% trace metals basis	powder	253952-10G
Thulium(III) oxide	Tm ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	204676-1G
Thulium(III) oxide	Tm ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289167-1G 289167-5G
Ytterbium(III) oxide	Yb ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	204889-10G
Ytterbium(III) oxide	Yb ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	246999-10G 246999-50G
Yttrium(III) oxide	Y ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	204927-10G 204927-50G
Yttrium(III) oxide	Y ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	205168-10G 205168-50G 205168-250G



材料科学の基礎

「材料科学の基礎」は、日本国内の第一級の方法科学研究者の方々に執筆していただいた「研究レビューや論文」、「一般書籍にはない情報が詰まった実験ノート」を収載した日本オリジナルニュースレターです。第2号では「燃料電池の基礎と評価手法」と題して、SOFCとPEFCについて特集しています。

- 固体酸化物形燃料電池の基礎とその材料評価手法の紹介
- 固体高分子形燃料電池の基礎と現状



カタログのお申し込みやPDFのダウンロードは
www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp まで。

バルク供給／スケールアップのご相談は…

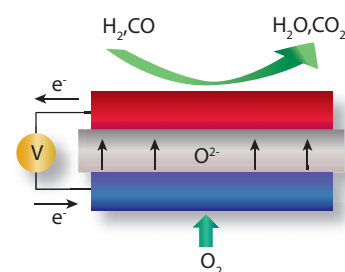
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Oxide Nanomaterials

Name	Formula	Description	Form	Prod. No.
Aluminum cerium oxide	AlCeO ₃	99% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	637866-10G 637866-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	particle size <25 nm (BET)	nanopowder	544841-5G 544841-25G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	>99.95% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	700290-25G 700290-100G
Cerium(IV) oxide-calcium doped	-	particle size <100 nm	nanopowder	572403-25G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO ₂	avg. part. size 10 - 20 µm	dispersion	289744-500G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO ₂	particle size <25 nm	dispersion nanoparticles	643009-100ML 643009-250ML
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide	(CeO ₂)-(ZrO ₂)	99.0% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	634174-25G 634174-100G
Dysprosium(III) oxide	Dy ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637289-25G
Dysprosium(III) oxide, dispersion	Dy ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET) particle size <50 nm (XRD)	dispersion	639664-25ML
Erbium(III) oxide	Er ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637343-10G 637343-50G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.5% trace metals basis, particle size <150 nm (TEM)	nanopowder	634298-25G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	99.8% trace metals basis, particle size <50 nm (XRD) particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637335-10G 637335-50G
Holmium(III) oxide	Ho ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET) particle size <50 nm (XRD)	nanopowder	637327-10G 637327-50G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99% trace metals basis, particle size <100 nm (TEM)	nanopowder	634271-25G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	634611-5G 634611-50G
Nickel(II) oxide	NiO	99.8% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	637130-25G 637130-100G 637130-250G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	≥99% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637319-10G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.5% trace metals basis, particle size <50 nm (XRD) particle size <100 nm (BET)	nanopowder	634255-25G
Ytterbium(III) oxide	Yb ₂ O ₃	≥99.7% trace metals basis, particle size <100 nm (BET)	nanopowder	637300-10G
Yttrium(III) oxide	Y ₂ O ₃	particle size <50 nm	nanopowder	544892-25G
Yttrium(III) oxide, dispersion	Y ₂ O ₃	≥99.9% trace metals basis, <100 nm (DLS)	dispersion nanoparticles	702048-100G

固体酸化物形燃料電池用材料

燃料電池は電気化学的反応により水素と酸素を用いて化学エネルギーを電気エネルギーに変換するシステムで、典型的な電池と同様に、二つの電極(アノード、カソード)と電解質から構成されます。固体酸化物形燃料電池用材料(SOFC)は、高温(一般的には700℃以上)で動作するタイプの燃料電池であり、水素ガスだけでなく一酸化炭素や炭化水素を燃料として用いることが可能です。アルドリッチではSOFCに用いられるさまざまな材料を取り扱っております。



固体酸化物形燃料電池用電解質

Name	Additives	Composition	Prod. No.
Cerium(IV) oxide, praseodymium doped	Praseodymium 20 mol% as dopant	$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$	729191
Cerium(IV) oxide-calcium doped	Calcium 10 mol% as dopant	$Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_2$	572403
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	Gadolinium 20 mol% as dopant	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$	572357
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	Gadolinium 10 mol% as dopant	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$	572330
Cerium(IV) oxide-samarium doped	Samarium 15 mol% as dopant	$Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_2$	572365
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	Yttria 0-10 mol% as stabilizer	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	544779
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	Yttria 3 mol% as stabilizer	$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$	572322
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	Yttria 8 mol% as stabilizer	$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$	572349
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	Yttria ~8 mol% as stabilizer	$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$	464228

固体酸化物形燃料電池用電極材料

Name	Description	Composition	Prod. No.
Lanthanum nickelate, strontium doped		$La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_4$	729183
Lanthanum nickelate		La_2NiO_4	729175
Lanthanum strontium cobalt ferrite, Cerium gadolinium oxide	LSCF/GDC composite cathode powder	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ 50 wt.%, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 50 wt.%	704253
Lanthanum strontium cobalt ferrite	LSCF 6428	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	704288
Lanthanum strontium manganite	LSM-35	$La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	704261
Lanthanum strontium manganite	LSM-20	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	704296
Lanthanum strontium manganite, Cerium gadolinium oxide	LSM-20/GDC10 composite cathode powder	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ 50 wt.%, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 50 wt.%	704237
Lanthanum strontium manganite	LSM-20/YSZ composite cathode powder	$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ 50 wt.%, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 50 wt.%	704245
Nickel oxide - Cerium samarium oxide	NiO/SDC for coatings	$(CeO_2-Sm_2O_3)$ 40 wt.%, NiO 60 wt.%	704210
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	NiO/YSZ general applications	NiO 60 wt.%, $Y_2O_3-ZrO_2$ 40 wt.%	704229
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	NiO/YSZ for coatings	$(Y_2O_3-ZrO_2)$ 34 wt.%, NiO 66 wt.%	704202

SOFC用材料に関する最新情報は、www.sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター 「Material Matters™」、 「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.sigma-aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)
- 最新高分子合成 (5-1)
- ナノ材料 (5-2)
- 生物医学用材料 (5-3)
- 代替エネルギー 3 (5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術 (6-1)
- 希土類化合物 (6-2)

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

©2011 Sigma-Aldrich Co. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, FLUKA, and SUPELCO are trademarks belonging to Sigma-Aldrich Co. and its affiliate Sigma-Aldrich Biotechnology, LP. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2011年8月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。



定期登録者
募集中!

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社
アナリティカル&ケミストリー事業部

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ