

いまセリウムがおもしろい(増補 2014 年改訂版)



本体定価 30,000 円 (税別) 本文 460 頁
2014 年 7 月 1 日 第 1 版第 1 刷発行

セリウムは、発見されたのが 1803 年と古いにも関わらず、近年セリウム固有の性質を利用した新しい材料が次々と開発されており、その用途は研磨材、紫外線遮断剤、自動車・環境用触媒をはじめエネルギー分野、バイオ分野、また光材料として非常に多岐にわたっています。

また、セリウムは、ランタニド元素の原料となる鉱物においてその存在割合が高く利用しやすい希土類であり、コスト面から純度を上げずに素原料の状態での利用もできるため、以前から多方面で使用され、その可能性を秘めながらさらに発展しています。さらに、分離技術の進歩により純粋な状態でのセリウム基材料の開発も進み、光輝く希土類元素の中では他の希土類に比べて地味ですが、他の元素の抽出工程で多量に製造され、その材料の安定性を活かした幅広い応用が知られています。しかし、先端材料としての酸化セリウム、あるいは酸化セリウムを含む複合酸化物においては、その合成法が生成相、粒子サイズ、表面積、触媒活性などに大きく影響を及ぼすことから、調整方法や表面改質に関する研究が数多くなされています。

本書は、月刊「マテリアルインテグレーション」に掲載されたセリウムに関する記事を系統的に再構成し、酸化セリウムを基本とする材料の主な合成法や改質法から応用例までを 1 冊にまとめたものです。2007 年に「いまセリウムがおもしろい」と題して先端材料として広い分野で使用されてきているところに焦点をあて出版し、幸いに好評を頂きました。その後、エネルギー、環境、バイオ、光等に関する記事がさらに蓄積されてきましたので、前版とその後の関連記事や新資料を合わせて編集しなおし、「増補改訂 2014」年版を発行することにいたしました。セラミックスに関連した調査、企画、研究開発、製造などの多くの分野の方々にご活用頂ければ幸甚です。

執筆者一覧 (50 音順) 肩書は執筆当時

秋田 知樹	産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ材料科学研究グループ
アグス ブルワント	広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻 助教
阿尻 雅文	東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR)
石原 達己	九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 教授
今井 一貴	日清エンジニアリング株式会社 上福岡事業所 粉体加工センター
今中 信人	大阪大学大学院 工学研究科 教授
殷 シュウ	東北大学 多元物質科学研究所
上田 純平	京都大学大学院 人間・環境学研究所 相関環境学専攻 博士後期課程
上西 真里	ダイハツ工業(株) 先端技術開発部

右京 良雄	(株) 豊田中央研究所 第 33 研究領域 リサーチリーダー
江口 浩一	京都大学大学院工学研究科
大原 智	大阪大学 接合科学研究所
小川 昭弥	奈良女子大学 理学部 化学科 教授
奥山 喜久夫	広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻 教授
小澤 正邦	名古屋工業大学 未来材料創成工学専攻 セラミックス基盤工学研究センター長
小俣 孝久	大阪大学大学院工学研究科 講師
垣花 真人	東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授
香山 正憲	産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ材料科学研究グループ
木崎 好美	(株) 豊田中央研究所第 41 研究領域
来島 友幸	(株)三菱化学科学技術研究センター
木島 直人	(株)三菱化学科学技術研究センター
倉橋 豊英	日本電気硝子 (株)
黒田 光太郎	名古屋大学大学院 工学研究科材料機能工学専攻 教授
小玉 展宏	秋田大学工学資源学部 教授
小林 正宏	日本電気硝子 (株)
小宮山 真	東京大学先端科学技術研究センター 教授
酒井 義文	(株)日清製粉グループ本社 技術本部 生産技術研究所
坂本 淑幸	(株) 豊田中央研究所第 31 研究領域
佐々木 巖	(株) 豊田中央研究所 第 33 研究領域 研究員
佐々木 一成	九州大学大学院総合理工学研究院
佐藤 次雄	東北大学 多元物質科学研究所
康夫	(株)三菱化学科学技術研究センター
杉浦 正治	(株) 豊田中央研究所 材料分野総括室 主監
須磨岡 淳	東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻
隅野 幸仁	塩野義製薬 生産技術研究所 製薬研究部
高見 誠一	東北大学 多元物質科学研究所
田口 実	中央大学 理工学部 応用化学科
武井 孝	首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 准教授
田中 裕久	ダイハツ工業(株) 先端技術開発部
田辺 稔貴	(株) 豊田中央研究所第 31 研究領域
田部 勢津久	京都大学大学院 人間・環境学研究科 関連環境学専攻 教授
田村 真治	大阪大学大学院工学研究科 助手
辻本 総一郎	大阪大学大学院 工学研究科 博士後期課程
冨坂 友里	奈良女子大学 理学部 化学科
名嘉 節	独立行政法人 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット
長井 康貴	(株) 豊田中央研究所第 31 研究領域
長島 正明	大阪大学産業科学研究所 博士研究員
中村 圭太郎	(株)日清製粉グループ本社 技術本部 生産技術研究所
中山 忠親	大阪大学産業科学研究所 助手
新原 皓一	大阪大学産業科学研究所 教授
春田 正毅	首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 教授
平野 正典	愛知工業大学 工学部 応用化学科
藤井 隆司	(株)日清製粉グループ本社 技術本部 生産技術研究所
堀田 照久	産業技術総合研究所 電力エネルギー研究部門 燃料電池グループ主任研究員
増井 敏行	大阪大学大学院 工学研究科 准教授
松尾 伸也	大阪大学大学院工学研究科 教授
元廣 友美	(株) 豊田中央研究所第 34 研究領域リサーチリーダー
八島 正知	東京工業大学 大学院理工学研究科 教授
矢部 信良	(株) コーセー 製品研究所
山家 光男	岐阜大学工学部 教授
山本 陽治	東京大学先端科学技術研究センター 日本学術振興会特別研究員
湯蓋 一博	(株)日清製粉グループ本社 技術本部 生産技術研究所
横川 晴美	産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門副部門長 兼 燃料電池グループグループリーダー
吉川 純	産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ材料科学研究グループ

目 次

第1章 総論

第1節 Ce, Pr, Tbの特徴

- 1 はじめに
- 2 セリウムの特徴
- 3 プラセオジウムの特徴
- 4 テルビウムの特徴
- 5 Ce, Pr, Tbの不定比酸化物
- 6 おわりに

第2節 セリウム系セラミックス

- 1 はじめに
- 2 酸化セリウム及び二価金属又は希土類酸化物固溶体
 - 2.1 酸化セリウム
 - 2.2 酸化セリウム・希土類酸化物固溶体
- 3 酸化セリウム・酸化ジルコニウム固溶体
 - 3.1 固溶体における均一性および固相法
 - 3.2 溶液法による $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 固溶体の合成
- 4 ナノコンポジット
- 5 おわりに

第3節 セリウムの性質と機能の多様性—光らずに輝く元素—

- 1 はじめに
- 2 産業上の応用
 - 2.1 金属材料分野
 - 2.2 セラミックス分野
 - 研磨剤
 - ガラス
 - 高温燃料電池
 - 2.3 触媒
 - 2.4 光関連材, 顔料
- 3 最近の化学機能材料研究から
- 4 おわりに

第2章 合成法

第1節 酸化セリウムをベースとする材料の合成

- 1 はじめに
- 2 固相反応法
 - 2.1 セラミック法
 - 2.2 ボールミル法
- 3 液相反応法
 - 3.1 前駆体法
 - 3.2 沈殿法・共沈法
 - 3.3 水熱法
 - 3.4 アルコキシド法
 - 3.5 界面活性剤法
 - 3.6 エマルション法
 - 3.7 噴霧熱分解法
- 4 気相反応法
 - 4.1 ガス中蒸発法
 - 4.2 化学気相析出法
- 5 おわりに

第2節 酸化セリウム微粉末の合成とリサイクル

- 1 はじめに
- 2 酸化セリウム微粉末の合成
 - 2.1 共沈法
 - 2.2 均一沈殿法
 - 2.3 ソルボサーマル反応法
- 3 酸化セリウムのリサイクル

4 まとめ

第3節 気相合成法によるナノ構造を有するセリアの合成

- 1 はじめに
- 2 気相合成法とは
- 3 ナノ結晶体における電気特性
- 4 ナノ粒子における光学特性
- 5 ナノ薄膜における触媒特性
- 6 シングルナノレベル複合粒子における触媒特性
- 7 おわりに

第4節 水熱法によるセリア-ジルコニア固溶体の合成

- 1 はじめに
- 2 加水分解法の適用
- 3 ナノサイズ固溶体粒子の直接合成
- 4 実用化のための技術的課題
- 5 おわりに

第5節 セリア-ジルコニア系状態図と固溶体

- 1 はじめに
- 2 CeO₂-ZrO₂系における生成相、結晶構造と相転移
- 3 CeO₂-ZrO₂系平衡状態図
- 4 組成が均一な CeO₂-ZrO₂ 固溶体の相図
- 5 CeO₂-ZrO₂ 固溶体の相安定性と自由エネルギー曲線
- 6 まとめと補足

第6節 超臨界水熱場における in-situ 表面修飾法

- 1 序論
- 2 実験方法
 - 2.1 粒子作製
 - 2.2 粒子評価
- 3 結果と考察
 - 3.1 生成物の結晶性
 - 3.2 表面修飾状態の評価
 - 3.3 結晶性と表面修飾
 - 3.4 光学特性
- 4 結論と今後の展開

第7節 火炎噴霧熱分解法によるナノ粒子の合成

- 1 はじめに
- 2 火炎噴霧熱分解装置とナノ粒子の生成機構
- 3 ナノ粒子の合成例
 - 3.1 急速加熱による Y_x-20x-3 : Eux₃+ナノ粒子の合成
 - 3.2 添加剤による (YAG : Ce) ナノ粒子の合成
 - 3.3 微粒子の再蒸発による BaTiO_{x-3} ナノ粒子の合成
- 4 おわりに

第8節 熱プラズマ法による金属・セラミックスのナノ粒子合成

- 1 はじめに
- 2 ナノ粒子の製造方法と製造例
 - 2.1 高周波熱プラズマ装置
 - 2.2 ナノ粒子の製造条件
 - 2.3 ナノ粒子の製造例
- 3 ナノ粒子の応用
- 4 おわりに

第3章 固体電解質としてのセリウム化合物とその応用

第1節 希土類イオンが伝導する固体電解質

- 1 はじめに
- 2 間接的に希土類イオン伝導が報告された固体電解質
- 3 直接的に希土類イオン伝導を実証した固体電解質
 - 3.1 タングステン酸スカンジウム (Sc₂(WO₄)₃) 型 3 価イオン伝導体
 - 3.2 ナシコン (NASICON) 型 3 価イオン伝導体 (Ln_{1/3}Zr₂(PO₄)₃)
 - 3.3 セリウムおよびプラセオジウムイオン伝導体
- 4 希土類イオン伝導体を用いた希土類酸化物単結晶の育成

5 おわりに

第2節 固体電解質としてのセリウム化合物

1 はじめに

2 セリア (CeO₂) 系酸化物イオン伝導体

3 ペロブスカイト型プロトン (H⁺) 伝導体

4 新しい固体電解質

5 おわりに

第3節 酸化物イオン伝導体

1 はじめに

2 各種酸化物イオン伝導体

2.1 ZrO₂ (ジルコニア) 系イオン伝導体

2.2 CeO₂ (セリア) 系イオン伝導体

2.3 LaGaO₃ (ランタンガレート) 系イオン伝導体

2.4 Bi₂O₃ (酸化ビスマス) 系イオン伝導体

2.5 Pyrochlore (パイロクロア) 型酸化物

2.6 Brownmillerite (ブラウンミラーライト) 型酸化物

2.7 C型希土類酸化物

3 粒界効果

4 表面効果

5 おわりに

第4節 酸化物イオン伝導体の燃料電池への応用

1 はじめに

2 SOFC 用電解質としての必要条件

3 電解質中の電子・ホール伝導度と効率

4 SOFC 用電解質としての CeO₂ 系酸化物の適用と電極反応

5 まとめ

第5節 ユビキタスエネルギー材料の分析電子顕微鏡による構造解析

1 はじめに

2 固体高分子形燃料電池の構造解析

3 リチウムイオン二次電池正極材料の構造解析

4 コンビナトリアル手法との連携による触媒材料開発——マテリアミクス : Materiomixs——

5 酸化セリウム上の金微粒子

6 構造変化の電子顕微鏡内加熱その場観察

7 おわりに

第6節 YあるいはScを含む酸化物材料の結晶構造と状態図

1 緒言

2 ジルコニアセラミックスの状態図

3 イットリア—酸化タンタル化合物の結晶構造

4 イットリアを添加したセリアの結晶構造

5 まとめ

第7節 蛍石型構造におけるアニオンの可動性について

1 はじめに

2 蛍石型構造中のアニオンの移動を測ることができるか?

3 蛍石型構造中の欠陥のサイト間移動の観測例 (方向, 速度, エネルギーの測定)

4 蛍石型構造中の欠陥濃度が及ぼすサイト間移動への影響

5 蛍石型構造中の新たな移動素過程の可能性

6 おわりに

第4章 触媒としてのセリウム化合物とその応用

第1節 セリア—ジルコニア固溶体の結晶構造と触媒活性

1 蛍石型酸化物としてのセリア系材料

2 セリア—ジルコニア固溶体, セリアおよびジルコニアの結晶構造と電子構造

3 セリア—ジルコニア固溶体における原子変位パラメーターと酸素拡散の関係

4 まとめと謝辞

第2節 触媒材料

1 触媒材料と形態

2 ゼオライト

3 層状化合物

4 結晶中の欠陥

- 5 触媒粒子の分散性
- 6 触媒担体の多孔質構造
- 7 まとめ

第3節 金ナノ粒子触媒による空気浄化とグリーンケミストリー

- 1 はじめに
- 2 空気浄化触媒
 - 2.1 CO酸化
 - 2.2 ホルムアルデヒド
 - 2.3 環境浄化触媒の実用にむけて
- 3 グリーンケミストリー
 - 3.1 グリーンケミストリーとは
 - 3.2 選択酸化
- 4 水性ガスシフト反応触媒
- 5 おわりに

第4節 還元したセリアジルコニア固溶体の室温酸化挙動

- 1 はじめに
- 2 CeO₂-ZrO₂ 固溶体の還元処理
 - 2.1 結晶構造変化
 - 2.2 酸素放出量
 - 2.3 比表面積
- 3 還元体の室温における酸化挙動
 - 3.1 発熱酸化挙動
 - 3.2 緩やかな室温酸化挙動
- 4 おわりに

第5節 Pt/セリア・ジルコニア触媒のミリ秒スケール酸素放出挙動解析

- 1 はじめに
- 2 高速触媒反応解析技術の紹介
 - 2.1 過渡反応解析
 - 2.2 高速触媒反応解析技術の開発
- 3 酸素放出挙動解析
 - 3.1 酸素放出速度の測定
 - 3.2 MS-OSCの要因解析
- 4 まとめ

第6節 セリアージルコニア助触媒の微細構造とシンタリング

- 1 はじめに――高性能自動車触媒とともに――
- 2 自動車触媒のシンタリング現象
- 3 アルミナ担持セリアージルコニア助触媒のシンタリング
- 4 フラクタルシンタリングとセリア添加ジルコニア微粒子
- 5 おわりに――セラミックスと触媒――

第7節 ケミカルファイリング法によるセリア・ジルコニア固溶体の表面改質

- 1 はじめに
- 2 排ガス規制の強化と最近の開発動向
- 3 ケミカルファイリングによる表面の改質と酸化還元挙動の変化
- 4 おわりに

第5章 自動車触媒

第1節 自動車触媒

- 1 はじめに
- 2 自動車の触媒 ―環境保全技術の決め手―
 - 2.1 自動車と排ガス
 - 2.2 浄化システムを制する希土類
- 3 セリウム酸化物の登場 ―酸素ストレージ能―
 - 3.1 助ける触媒
 - 3.2 女神セレス（セリウム）の役目
- 4 高性能セリウム複合酸化物の作用メカニズム
 - 4.1 セリウム酸化物のレドックス反応
 - 4.2 非化学量論性と OSC
 - 4.3 OSC 向上 ―ジルコニウムの複合化―
- 5 セリウム系触媒のニュートレンドと将来

6 おわりに

第2節 自動車触媒用酸素貯蔵材料の歴史

1 はじめに

- 1.1 自動車触媒の根本原理
- 1.2 酸素貯蔵材料の必要性
- 1.3 初期のセリアを主成分とする酸化物

2 セリアージルコニア固溶体 (CZ) の開発

- 2.1 第1世代 CZ
- 2.2 第2世代 CZ と第3世代 CZ の開発

3 セリアージルコニア固溶体に関する最近のトピックス

- 3.1 セリアージルコニアミックス酸化物 (CZ) および Pt/CZ 触媒の調製と構造解析
- 3.2 OSC 測定
- 3.3 セリアージルコニアミックス酸化物の OSC に及ぼす構造依存性
- 3.4 全 OSC の比表面積依存性
- 3.5 OSC における Pt の役割
- 3.6 パーシャル OSC の温度依存性

4 まとめ

第3節 進化する自動車用触媒

1 はじめに

- 2 自動車用触媒とは
- 3 貴金属の劣化抑制：インテリジェント触媒
- 4 セリア材の耐熱性向上

5 おわりに

第4節 ディーゼルパティキュレート低温酸化触媒

1 はじめに

- 2 ディーゼルパティキュレートフィルター (DPF)
- 3 PM 酸化触媒としてのセリア系酸化物

4 おわりに

第5節 自動車触媒用酸素貯蔵材料セリアージルコニアの XAFS および XRD 解析

1 はじめに

2 CeO₂-ZrO₂ の調製法と酸素貯蔵放出特性との関係

- 2.1 実験
CeO₂-ZrO₂ 複合酸化物の調製
酸素貯蔵放出性能 (OSC) の測定
XRD および XAFS 測定

- 2.2 結果
酸素貯蔵放出性能 (OSC)
XRD による CZ の構造解析
CeO₂-ZrO₂ の XAFS による構造解析

2.3 酸素貯蔵放出性能向上メカニズム

3 κ -Ce₂Zr₂O₈ の熱劣化挙動

- 3.1 実験
 κ -Ce₂Zr₂O₈ の調製と耐久処理
酸素貯蔵放出性能 (OSC) の測定および構造解析

- 3.2 結果
酸素貯蔵放出性能 (OSC)
XRD および XAFS による構造解析
初期および耐久品の Ce/Zr 固溶状態
初期および耐久品の Ce および Zr 周りの酸素の配位環境
- 3.3 κ -Ce₂Zr₂O₈ の熱劣化挙動と構造との関係

4 おわりに

第6章 環境保全用触媒

第1節 CeO_x-ZrO_x-Bix-2Ox-3 及び CeO_x-ZrO_x-SnO_x-2 系の新規環境触媒

1 はじめに

- 2 フルオライト型複合酸化物の設計
- 3 揮発性有機化合物の燃焼活性
- 4 メタンの燃焼活性
- 5 一酸化炭素の室温浄化

6 おわりに

第2節 通すだけで窒素酸化物を浄化できる新しい触媒

1 はじめに

2 NO_x 直接分解とは

3 Cu イオン交換ゼオライト

4 ペロブスカイト型複合酸化物

5 希土類酸化物

6 おわりに

第3節 VOC 浄化触媒

1 はじめに

2 VOC 完全燃焼触媒の活性比較

3 活性を向上させるにはどうすればよいか

4 ハロゲンを含む揮発性有機化合物の場合

5 おわりに

第7章 光材料としてのセリウム

第1節 希土類添加酸化物を用いた蓄光材料の長残光メカニズム

1 はじめに

2 発光中心 Ce³⁺ および Eu²⁺ の光吸収と発光

3 いろいろな蓄光材料と残光特性

4 長残光メカニズム

5 まとめ

第2節 高効率太陽光発電のための可視—近赤外波長変換材料

1 はじめに

2 量子切断 (紫外 x → 可視)

3 量子切断 (青色 x → 近赤外)

3.1 Tb³⁺—Yb³⁺

3.2 Pr³⁺—Yb³⁺

4 新しい組合せの量子切断の可能性

4.1 Ce³⁺—Yb³⁺

5 おわりに

第3節 希土類系微粒子蛍光体の開発動向

1 はじめに

2 酸化イットリウム系蛍光体

3 希土類のオキシ硫化物, リン酸塩およびバナジン酸塩蛍光体

4 白色 LED (Light Emitting Diode) 用蛍光体

5 その他の蛍光体

6 おわりに

第4節 Se を含む新しいLED用蛍光体

1 はじめに

2 Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ : Ce³⁺

3 電荷補償添加物による Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ : Ce³⁺ の発光特性の変化

4 CaSc₂O₄ : Ce³⁺

5 おわりに

第8章 バイオサイエンスとセリウム

第1節 セリウムのバイオサイエンスへの応用

1 はじめに

2 セリウム (IV) による DNA の加水分解

3 セリウム (IV) 溶液の均一化

4 人工制限酵素の構築

4.1 セリウム (IV) の固定化

4.2 セリウム (IV) —EDTA による DNA の構造を利用した選択的切断

5 おわりに

第2節 セリウムを用いた人工制限酵素が拓くニューバイオテクノロジー触媒材料

1 はじめに

2 Ce (IV) による DNA 加水分解

3 Ce (IV)/EDTA による DNA のギャップ部位選択的切断

4 Ce (IV)/EDTA を用いた人工制限酵素 (ARCUT) の構築法

- 5 ARCUT によるプラスミド DNA の切断とそれを利用した DNA 組み換え
- 6 ARCUT を利用した新たな遺伝子操作—融合タンパクの構築—
- 7 おわりに

第9章 広い分野で活躍するセリウム

第1節 ガラスにおけるレアアースの用途とその使用量削減

- 1 ガラスにおけるレアアースの用途
 - 1.1 ガラスの光学特性とレアアース
 - 1.2 ガラスの研磨加工とレアアース
- 2 ガラスの研磨
 - 2.1 ガラス研磨のメカニズム
 - 2.2 ガラス研磨の研磨剤
- 3 酸化セリウム系研磨剤の 3R と代替
 - 3.1 概要
 - 3.2 削減
 - 3.3 再使用
 - 3.4 再生
 - 3.5 代替
- 4 まとめ

第2節 セリウム試薬を用いる有機合成反応

- 1 はじめに
- 2 有機合成化学における利用
 - 2.1 4 価セリウムを用いた酸化反応
 - 2.2 有機セリウム反応剤を用いる炭素—炭素結合生成反応
 - 2.3 低原子価セリウムによる還元反応
 - 2.4 $\text{CeCl}_3\text{—NaBH}_4$ 試薬による還元反応
- 3 おわりに

第3節 酸化セリウムを用いた化粧品用紫外線遮断剤の開発

- 1 はじめに
- 2 酸化セリウムの紫外線遮断剤としての利用
 - 2.1 複合化
 - 2.2 微粒子化
- 3 金属固溶酸化セリウム
 - 3.1 粒子形状
 - 3.2 酸化触媒活性評価
 - 3.3 光触媒活性
 - 3.4 光学的特性評価
- 4 おわりにの展開