

ユビキタス元素戦略:概略と目指すもの

東京工業大学 フロンティア研究機構 細野秀雄

1. 緒言

物質の中で人間の役に立つものが「材料」である。よって、物質科学的に如何に優れたユニークな物質でも、材料となるためには、実用化のために必要な多くの条件を満足しなければならない。材料研究にはその時代に固有の束縛条件が存在する。今世紀の課題は「ありふれた元素(ユビキタス元素)」でこれまでにない機能や一桁高い性能を実現することにあると筆者は考えている。コンピューターばかりでなく、社会の基盤を支える材料もユビキタスにする必要がある。地表を構成する元素の存在量(重量換算)を表す「クラーク数」のトップ10は、酸素、シリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタンである。このことから我々の生存する環境は、金属の酸化物と水から構成されていることが分かる。これらの中で着色している物質は酸化鉄だけで、他の物質は全て透明(粉末状態では白色)である。すなわち、透明な酸化物が我々の環境をつくっているのである。人類はこれらのありふれた物質を使って文明を築いてきた。石器は酸化マグネシウムやアルミナを主成分としており、農業を可能にしたのは当時の画期的な人工新材料であった鉄の創製(鉄鉱石の還元)であった。また、現代の高度情報化時代を支える半導体と光ファイバーは、シリコンと二酸化ケイ素からできている。次の文明を担う基幹材料も材質的にはこれらユビキタス元素を巧く工夫することで実現するのではないか、と考えられる。

ユビキタス元素から構成される透明酸化物は、資源的に豊富で、かつ環境調和性が極めて高い。しなしながら、これらの物質は、セメント、ガラス、陶磁器などの伝統的窯業製品の主原料として使われていることからわかるように、教科書類に記載されている典型的な「電気絶縁体」であり、電子が主役となるアクティブな機能の舞台となるとは考えられていなかった。これらの物質群をベースに電子機能性を発現させることができれば、物質科学の新領域が拓けるだけでなく、機能材料としての可能性も大きく広がる。このような試みは、いわば「現代の石器材料を創る」ともいえる挑戦的な課題といえよう。

2. ユビキタス元素戦略の意義と概略

使用する元素に縛りをかけて、これまで希少元素によって実現してきた有用な機能や、新しい機能を実現しようという目論見が、「材料ユビキタス元素前略」¹⁾である。研究の大

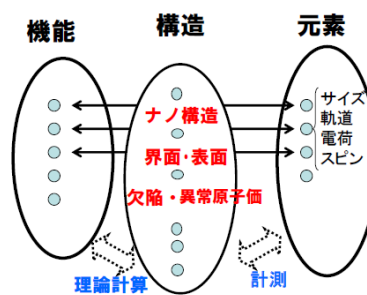


図1. 元素—構造—機能の関係

フィーバーを巻き起こした、1986年の銅系酸化物高温超電導体の発見は、セラミックスの中心的素材であった酸化物が、電子物性として凄いポテンシャルを秘めていることを示した画期的事件であった。しかしながら、その発見とその後の物質科学の進展には、残念ながらセラミックスの専門家の寄与は顕著ではなかったといわざるを得ない。固体物理を専門とする研究者が中心となって、高温超電導の科学、そしてその後の強相関電子系酸化物の開拓が進んできた。酸化物という古い物質系に、固体物理の大きな関心が集まり、この20年間にかなりの物質科学と良質な薄膜作製技術に関する蓄積がなされた。高温超電体の研究が、酸化物の材料科学を飛躍的に進展させたのである。しかしながら、その主な対象は遷移金属酸化物であり、クラーク数が上位の軽金属典型元素の酸化物は、依然として電子機能発現の対象とは見なされていないのが現状である。これらの酸化物は、陶磁器、ガラス、セメントなど伝統的窯業製品の主原料であり、これらの物質を使って、今までにイメージを一新するような機能の発現を目指すのが、これまでの物質科学の流れの中で眺めた時の「材料ユビキタス元素戦略」の意義であると位置づけている。

近年、政治問題化した希少金属のみならず、存在量の多いありふれた元素を使って、如何に有用な機能を実現していくかは、持続的可能な社会を材料面でどう実現してゆくかという観点から「時代の課題」ともいえよう。そのためには、これまで確立してきた元素のイメージを刷新することが不可欠である。元素と機能は1：1の直接的な関係でなく、構造を媒介として両者は結ばれる。元素の数は100あまりで、しかも放射性や毒性、存在量などから実際に使える元素は60～70であろう。よって、各元素のもつ自由度（サイズ、電荷、スピン、軌道など）とさまざまな構造要素（ナノ構造、界面・表面、欠陥など）を如何に工夫するかが成功のキーとなる(図1)²⁾。過去10年間に亘り強力な支援を受けて進展したナノに関する科学と技術を生かす絶好のチャンスであり、ナノの真価が問われる課題と位置付けられる。

3. 具体的研究成果

3. 1. 界面を活用した機能発現

凝集相が接する界面では、バルクでは期待できない興味深い性質がユビキタス元素を使って実現できる可能性が、理論的に研究によって示唆されている。代表的な絶縁体であるMgOの(111)面の金属化⁴⁾などがその例である。これまで対象の複雑さから界面の研究は、遅れがちであったが、近年の解析手法と薄膜作製法の進展により、かなり大きな前進がみられる。ここでは、その一例としてSrTiO₃結晶の界面を利用し、熱電材料として高い性能指数を実現した研究を紹介する。

熱電材料の性能指数 (ZT)は、Seebeck 係数 (S)、電気伝導度 (σ) 熱伝導率 (k) を使って $ZT=S^2/\sigma \cdot k$ で定義される。S と σ はバルクでは相反する関係だが、重金属系ではこの値が大きく、かつ k も小さいので、ZTが増大する。粗くいえば、重金属化合物↔高い熱電性能指数という相関が成立している。実際に性能指数が高い物質はBi₂Te₃など毒性の高くクラーク数の低い元素を構成成分とする物質に限られていた。

太田ら⁴⁾は、SrTiO₃(STO)というありふれた酸化物半導体とTiO₂,あるいはSTO:Nbの界面のほぼ数原子層に高濃度

の電子を閉じ込め、2次元電子ガス(2DEG)状態を実現し、Sの値をバルクの5倍まで増大させ、室温でZT=〜3という高い値を実現した(図2参照)。S \propto フェルミ準位での占有電子密度、というよく知られた関係を、酸化物結晶のヘテロエピ成長の技術を活かして実現した成果である。ここで実現した高熱電指数状態はあくまで界面層に限定されており、バルクの性質ではないので、応用までの距離はそうとうにあるといわざるを得ない。しかしながら、ガリウムヒ素などの化合物半導体で実現していた2DEG状態が酸化物の界面で実現し、それによって重金属化合物↔高い熱電性能指数という相関が破られ、ありふれた環境にやさしい元素で高性能な熱電材料が実現できるルートが開けたといえよう。

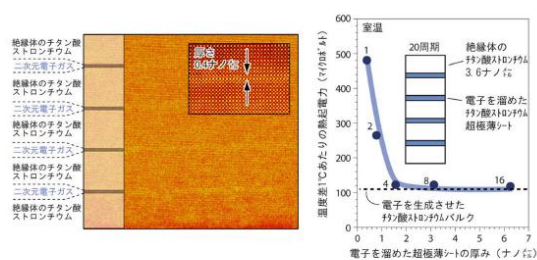


図2. 絶縁体と電子(ニオブ)をドープしたチタン酸ストロンチウムの界面に電子が閉じ込められて実現した2次元電子ガス(2DEG)状態と熱電特性。(左)試料の電子顕微鏡写真、(右)2DEGの厚みとゼーベック係数の関係

3.2. ナノ構造を活用した研究例

ナノ構造を工夫すると、多様な物性が発現する例が近年の研究で数多く見出されている。代表的な例は炭素であろう。ダイヤモンド、グラファイトというバルクでは実現していない強磁性、30K以上の超電導転移などがナノチューブやクラスター化することで発現している。

本稿では、セラミックスに関係深い研究例として、筆者らが取り組んでいる12CaO·7Al₂O₃結晶(C12A7)のナノ構造を利用した機能開拓の結果を紹介する⁵⁾。CaOとAl₂O₃はクラーク数1,3,5位の元素から成る典型的な絶縁性物質である。これらの2つから構成される標記の物質(C12A7)は、アルミナセメントの構成成分として古くから知られ、現在でも大量に生産されている実用材料の一つである。この物質は、図3のように直径が約0.4nmの正に帯電したケージを構成単位として、これらが互いに面を共有して空間的に非常に高密度に充填された結晶構造を有している。正に帯電しているケージの電荷を補償するために、酸素イオン(O²⁻)が、全ケージの1/6に包接されている。ケージに緩く束縛されたO²⁻イオ

ンは、セメント化学の分野では「フリー酸素イオン」と呼ばれていた。我々は、このような C12A7 が有する特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通常の状態では不安定なマイナスイオンで置換することによって新しい機能発現を探索してきた。²⁾

その結果、**図 4** にまとめたように一連の興味深い現象を発見することができた。これら中で、特に興味深いのは安定な「エレクトライド(電子化物)」の発見である。電子はマイナスの電荷を持っているという意味では、究極のアニオンともみなすことができる。電子がアニオンとして働くイオン結晶はエレクトライドと呼ばれており、電子がイオンと異なり量子力学的に振舞うことから、新規な物性が期待されている。しかしながら、これまでに見出されたエレクトライドは熱的・化学的にあまりに不安定なため、材料としてはもちろんのこと物質科学としても研究が停滞気味であった。2003 年に本研究グループによって、初めて室温・空气中で安定なエレクトライドが合成され⁶⁾、その興味深い物性が明らかになりつつある。2005 年には、簡便で効率的な合成法⁷⁾

が見つかり、本格的な応用展開を図る準備が整った。また、2007 年には電子濃度が $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ を臨界濃度として、金属-絶縁体転移が生じることを見出し、金属状態(室温の導電率は $1,500 \text{Scm}^{-1}$)を実現した⁸⁾。さらに、金属状態になった試料を極低温域まで冷却すると、0.4K でゼロ抵抗と完全半磁性が明瞭に観察され、超電導転移が観測された⁹⁾。絶縁体と思われていた C12A7 がその対極である超電導体に変換できたわけである。物質は、電気伝導性により、絶縁体、半導体、金属、超伝導体に分類されているが、C12A7 は全ての範疇の状態に変換できることがわかった。また、C12A7 エレクトライドは、仕事関数が 2.4eV と小さく(金属カリウムと同程度)、しかも空气中で安定という特異的に性質を有する¹⁰⁾。仕事関数の低い金属は、アルカリ金属のように、化学反応性が高く、ハンドリングが難しいというのが常識であったが、このエレクトライドは、それを打ち破るものである。

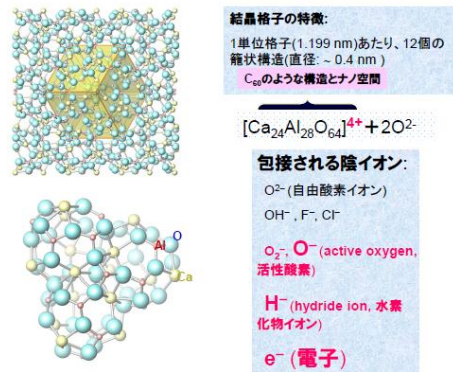


図 3. C12A7 の結晶構造。対アニオンとしてケージ中に存在する O^{2-} を活性なアニオンで置き換えることが可能。電子で置き換えたものが電子化物。

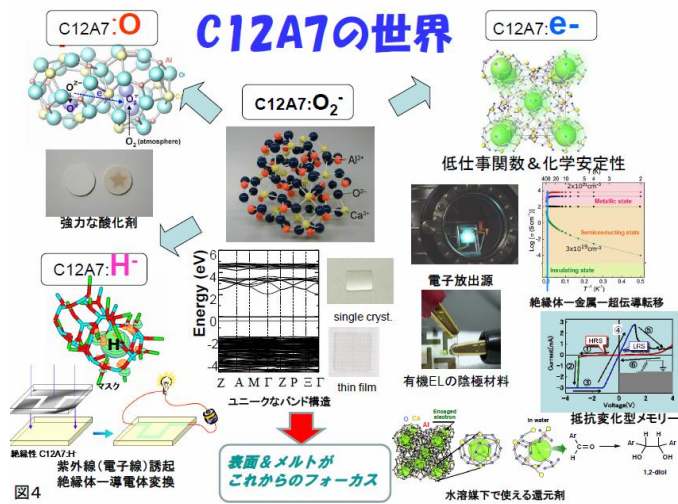


図 4 ケージ中の O_2 の置き換えによる C12A7 の機能発現

そのため、**図4**のようにいろいろな応用用途が考えられる。

それでは、なぜ上記のような劇的な変化が生じたのであろうか？ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ の系には**図5**のように C3A, C5A3, C12A7, CA2, CA6 という結晶相が知られているが、このような変化が生じるのは C12A7 に限られている。光電子分光による実験とバンド計算によって明らかになった C12A7 のバンド構造の概略を**図6**に示す¹⁰⁻¹²。

サブナノサイズのケージが面を共有することで3次元的に連結した構造は、主にケージの壁の一部を構成するカルシウムの 4s 軌道から成るフレーム伝導帯に加えて、もう一つの伝導帯を与える。その位置は、フレーム伝導帯の底より約 2 eV だけ下に存在する。このバンドをケージ伝導帯 (CCB) と呼んでいる¹¹。この CCB には通常は電子が存在しないので、C12A7 はバンド絶縁体である。適当な化学処理によって、ケージ中に包接されている「フリー酸素イオン」を外部に取り出し、電子と交換すると、CCB 中にキャリア電子が導入されることで電子伝導性が発現する。フリー酸素イオンの一部を H⁺ イオンで交換した試料に、紫外光や電子線を照射しても、H⁺ のイオン化によって生じた電子が CCB に注入され、同様に伝導性が発現する¹²。すなわち、C12A7 結晶はもともとその結晶構造に起因する電子導電路を内包していたのである。興味深いことに、CCB 中の電子の状態は、通常の金属のように構成原子の軌道で記述できない。すなわち、「particle in a box」モデルで記述される空間に閉じ込められた電子の波動関数が、重なってできており、3次元的に繋がったナノ空間が主役を演じているのである。壁の構成成分は依然として絶縁体であり、トンネル障壁を形成している。

昨年、C12A7 エレクトライドを酸素分圧の制御下、1600°C という高温で熔融した状態でも 10^{21}cm^{-3} オーダーの電子が安定に残存し、金属的伝導を示すことが見出された(図7)¹³。液体アンモニアにアルカリ金属を溶解させると安定な溶媒和電子が生成し、その濃度によって、絶縁体—金属転移が生じることが古くから知られている¹⁴が、類似の現象が 1600°C という高温下でも生じることが見出されたわけである。この金属伝導を示す融体が急冷すると半導体ガラスが得られる。新しいアモルファス半導体として、これからの展開が楽し

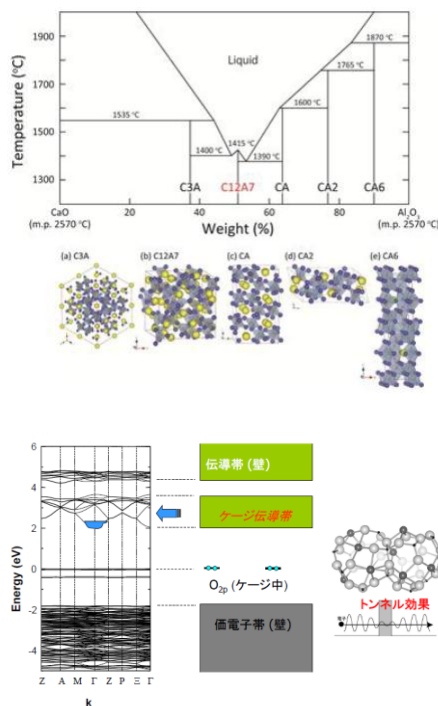


図6. C12A7 のバンド構造。ケージの中に存在する O_2 は緩く束縛されているので、還元処理で電子と置き換えることができる。各ケージは一分子層の薄い壁を介して3次元的に繋がっているため、ケージ中に O_2 の代わりに電子をドープすると(図中の→に相当)、電子は質量が小さいので、トンネル効果によって壁を通り抜け、伝導することができる。これが電子が自由に動けるケージ伝導帯の起源である。

みである。

4. 元素戦略の目指すもの： 材料科学のジャンプアップ

材料に要求されるものは、あくまで機能であり、それを実現する物質系は、有機、無機、金属などの分類に束縛される必要はない。「元素戦略」を推進するには、これまでの伝統的な機能－物質の関係を超越した対応関係を実現することが必要である。一例を挙げると、透明電導性薄膜の ITO(~10%の SnO₂ を固溶した In₂O₃)の代替としては酸化亜鉛などの酸化物が専ら検討されてきたが、最近ではグラフィンシート（一枚で4%の透過率低下）を使おうという研究が韓国で進んでいる¹⁵⁾。もちろん、実用化にはいろいろな課題を克服しなければならないが、材料科学のジャンプを促す斬新な試みだと思う。

化学の教育を受けた人間は、不思議なくらい有機、無機という分類こだわりが強すぎるようだ。必要とされる機能の実現するために、有機、無機、金属など物質系を広く睨んで、候補物質を選択し、それにあった細工を加えることが一番の近道のはず。また、機能設計という観点から、**図8**のように、その機能がどういう機構で発現するかを基本的に理解し、そのためには電子構造はどういうものか考え、それ

にあった具体的物質な候補物質をピックアップするというプロセスが必要となる。第一原理のバンド計算が研究室の環境で容易に行えるようになり、また計算結果の精度も結晶構造などでは、十分実験と比較できるまでになっている。単に、実験結果を説明するための計算ではなく、行うべき実験のスクリーニングの役割にも耐えられるようだ。また、物性の起源である電子状態やスピン配列についても、強力な X 線や中性子を使える大型施設が稼動し始め、弾性散乱のみならず揺らぎの情報を含む非弾性散乱の測定も可能になっている。理論計算と先端計測の急速な進展は、これまで絵に描いた餅であった上述の材料の機能設計が射程距離に入りつつあることを示している。

画期的な物質・材料は、歴史的にみるといわゆる材料設計の産物として生まれたものは少なく、偶然に助けられた発見された物質が、大きな展開に繋がっているのが現実である。初期の特性は際立って優れていなくとも、コンセプトが新しくユニークな性質をもつ物質が多くに人の手によって改良され、大きな産業応用が開けてきた事例が多くように思

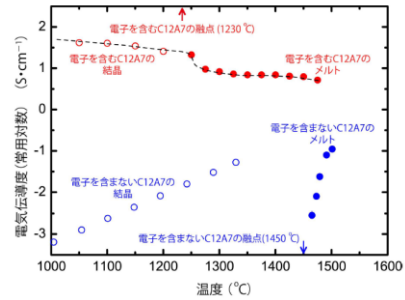


図7. C12A7 エレクトライドの結晶とメルトの電気伝導度。酸素分圧は 10⁻²⁴atm。融点以上でも結晶状態と同様に温度とともに伝導度が減少する金属的な挙動を示している。

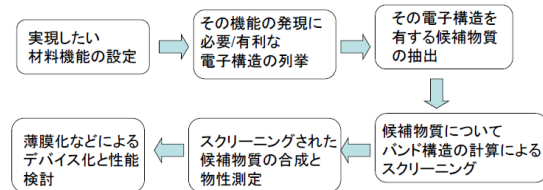


図8. 材料の機能設計の流れ

う。ここで記した機能設計がいくら進展しても、偶然に助けられることで発見された、思いもよらぬ画期的な新機能物質が、材料や物質の科学に大きなジャンプをもたらすという構図は変わらないであろう。このような大きな発明は、当該分野のど真ん中よりも、隣接する領域や境界でなされる場合が多い。光通信用のガラスファイバーは、優れたガラス研究者が開発した多成分系ガラスではなく、シリコンテクノロジーに精通した電気・電子工学の研究者が中心に取り組んだ、気相経由で作製したシリカガラスが実用化されたのはその例である。このような例はいろいろな領域で見られる。

それではどうしたらこういうフロンティアで起こる大きな発見を生み出すことができるのであろうか？各学問分野での新たな知見の蓄積が凄い勢いで進んでいるので、よく通じた領域を2倍にすることは容易なことではない。専門分野に精通し独自の発想を有し、かつ隣接分野を理解できるインターフェースをもっていることが、現実的にはその条件だと思われる。また、学問体系として従来の金属・セラミックス(無機固体)・有機高分子という縦割りだけでなく、機能と化学結合、電子状態の観点から、物質を広く俯瞰できる視点を持ち合わせているが必要となる。¹⁶⁾これは材料分野の将来を担う人材育成の面から極めて重要である。

エコ・イノベーションと称される太陽電池や熱電素子など殆どの素子の高性能化には、希少元素が必要となっているのが残念ながら現状 ¹⁷⁾であり、材料研究のジャンプアップなしにはその実現は不可能である。そのためには、分化と深化だけでなく、機能発現という視点からの材料科学の統合・再構築が、研究はもとより、教育においても強く求められる。いわば材料分野を因数分解して、シンプルで見通しのいい体系にすることが、これからの10年の将来を睨むと重要な課題だと考えられる。社会の役に立つこそ材料であり、「元素戦略」という現実の課題の解決に向けた有効なアプローチの模索の中から、材料科学の新しい骨格が形成されるに違いない。

6. 結 言

元素戦略の目指すものをアカデミアの立場で捉えると、ナノの真価を生かし、これまでの元素のイメージを刷新することで、材料科学のジャンプアップを図り、社会的困難の解決に明快な寄与をすることだと捉えられる。そのためには、物質を俯瞰的に捉えられる人材とこれまで集積された知見を見通しのいい体系をつくりあげるといふ、地味で時間を要する課題に正面から取り組むことの重要性を強調して本稿を閉じる。

文 献

- 1) a:細野秀雄、工業材料, 53, 30-36, (2005),b: H.Hosono, K.Hayashi, T.Kamiya, T.Atou and T.Susaki, Sci. Technol. Adv. Mater., 12, 034303 (2011).
- 2) 細野秀雄、化学と工業、67, 570-572, (2010).
- 3) M.Tsukada and T.J.Hoshino, J. Phys. Soc. Japan 51, 2562(1982).
- 4) H.Ohta, S.W.Kim, Y.Mine, T.Mizoguichi, K.Nomuta, S.Ohta, T.Nomura, Y.Nakanishi, Y.Ikuhara, M.Hirano, H.Hosono, and K.Koumoto, Nature Mater. **6**, 129(2007).
- 5)a:細野秀雄、神谷利夫、透明金属が拓く驚異の世界、サイエンスアイ新書、ソフトバンク(2006), b: Sung Wng Kim and Hideo Hosono: Synthesis and properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride: review of single crystal and thin film growth; *Philosophical Magazine*, **92**, 2596-2628, (2012).
- 6) S. Matsuishi, Y.Toda, M.Mikakawa, K.Hayashi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono, Science **301**, 626(2003).
- 7) S.W.Kim, M.Miyakawa, K.Hayashi, T.Sakai, M.Hirano, and H.Hosono, J.Am.Chem.Soc. **127**, 1370(2005).
- 8) S.W.Kim, S.Matsuishi, T.Nomura, Y.Kubota, M.Takata, K.Hayashi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono, Nano Lett. **7**, 1138(2007).
- 9) M.Miyakawa, S.W.Kim, M.Hirano, Y.Kohama, H.Kawaji, T.Atake, H.Ikegami, K.Kono, and H.Hosono, J.Amer.Chem.Soc. **129**, 7270(2007).
- 10) Y.Toda, Y.Yanagi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono, Adv.Mater. 19, 3364(2007)
- 11) P.Sushko, A.Shluger, K.Hayashi, M.Hirano, and H.Hosono, Phys.Rev.Lett. **91**, 126401 (2003).
- 12) K.Hayashi, S.Matsuishi, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono, Nature **419**, 462(2002).
- 13) S.W.Kim, T.Shimoyama, and H.Hosono, Science, 333, 71 (2011).
- 14) J. C. Thompson, Electrons in Liquid Ammonia (Oxford Univ. Press, Oxford, 1976).
- 15) 例えば <http://chem.skku.edu/graphene/>
- 16) 福山秀敏、物質科学への招待、岩波書店(2003)。
- 17) 原田幸明、河西純一 動き出したレアメタル代替戦略、日刊工業新聞(2010)。

