解説

元素機能代替への新たなアプローチ

原田 幸明

(独)物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

New Approach for the Substitution of Functions Based on Elements

Kohmei Halada

National Institute for Material Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received December 10, 2008

SYNOPSIS

A new approach to materials' innovation of substitution of rare elements by common elements is discussed. The importance of the innovation of substitution is insisted from the viewpoint of increasing materials' supply risk. A national project named "Elements Science & Technology" is mentioned to start efforts to sustainable use of resources. While "reduce", "recycle", "substitution" and "restriction" are keywords in the project, fundamental substitution is expected with great interest. For the fundamental substitution, a new concept named "Lattice Engineering" is introduced. Family concepts of lattice engineering, namely, meta-metallurgy, instructed inter-atom infrastructure and nano-alchemy are also introduced.

KEY WORDS

sustainable use of resource, substitution, lattice engineering, instructed inter-atom infrastructure, nano-alchemy

1 はじめに

開発途上国の経済の拡大や地球温暖化対策などのエコイノベーションや情報技術の進展の中で、資源に対する世界的需要が拡大し、資源供給リスクの増大が認識されるようになってきている。その解決の方向として、経済、外交だけでなくエンジニアリング、特に材料科学的分野にも強く期待がもたれている。特に希少金属の元素機能の「代替」は、資源問題を解決していく上での技術サイドに対して抱かれている大きな期待である。この元素機能の代替において注意すべきことは、新奇の物質 (substance) が創生されてもそれを素材 (Engineering Material) 化してはじめて意味を持つことである。その素材化という点で粉末冶金技術は大きな可能性を持っている。ここでは、まず資源リスクについて簡単に触れ、その材料科学的な解決への取り組みとしての元素戦略を紹介し、その中でも重要な「全面代替」へのアプローチのひとつとして進めているラティス・エンジニアリング (Lattice Engineering) および類似の概念について述べる。

2 資源リスク

資源リスクを強めている大きな要因は二つある。一つは、

世界規模での経済の拡大であり、特にBRICs諸国 (ブラジル、ロシア、インド、中国) と呼ばれる国々の発展や開発途上国のインフラストラクチャーの整備など従来型の資源需要が急速に高まっている。Fig.1は、2008年に筆者らの報告した2050年までの金属の累積消費予測である¹⁾。これは、日本などの経済発展指標としての一人当たりのGDP (国内総生産) と一人当たりの各金属の消費量のパターンを調べ²⁾、BRICs諸国が同様の消費パターンで成長していくとして予測したものである。各金属によって消費量が大きく異なるため図はそれぞれの金属の埋蔵量を1としてあらわしてある。図中の短い横バーは埋蔵量ベースと呼ばれる数値で、埋蔵量は経済的成立性も考慮された可採量であるのに対して、埋蔵量ベースは、経済限界下も含めた可採量であり、このラインを超えるということは現在確認された資源だけでは賄えないことになる。金、銀、銅、鉛、亜鉛、錫、アンチモン、インジウムなどがこの埋蔵量ベースを超えた需要が予想されている。しかも、これにはIT (情報技術) やエコイノベーションで期待されている高機能のレアメタルの需要増はほとんど組み込まれていない。

第二の要因として、このITやエコイノベーションに応える

Several times amount of resources will be required by 2050.

It will be close to the amount of reserve by 2050: Fe, Mo, W, Co, Pt, Pd

It will require several times amount of reserve by 2050: Ni, Mn, Li, In, Ga

It will run over the amount of reserve base by 2050: Cu, Pb, Zn, Au, Ag, Sn

Fig.1 Estimated accumulated consumption of metals up to 2050 comparing existing reserves.

Eco-innovation requires new demand of rare materials.

Fig.2 Rare metals which will be used more and more in the field of eco-innovation.

ための新規のレアメタル類の需要増大がある。Fig.2に示すものは、エコイノベーションの中で期待されている新規のレアメタル類である。電子機器、磁石、機能性半導体素子などでの資源供給リスクはより一層大きなものと想定される。

さらに、資源リスクを考える上で無視できない要因として地政学的な問題がある。特に希少性の高い金属ほど地球の限られた部分に偏在しており、資源ナショナリズム等との関係で供給が難しくなるケースも十分に配慮しておく必要がある。

3 持続可能な資源利用の道

金属など鉱物資源は、石油など化石燃料とならんで非再生性資源の一つと言われている。これは、生物資源とは異なり、一旦掘削したら同じ場所から再生することはない、また、資源の存在場所は地質学的に与えられておりそれを変更することができない、などによるものである。非再生性の資源は基本的に過去の地質活動の産物であり、そのためいずれは掘り尽くされ枯渇するものと信じられている。先述の使用量の増大の予測からも資源枯渇が目前に迫っているかのような錯覚も生じている。

しかし、枯渇とは井戸の水がなくなるようにパタッと供給が途絶えるということではない。既存の資源の採取が困難になって価格の乱高下などでその供給が厳しくなるのに対して他の資源へと対象が移行するなかで既存資源が使われなくなってくるという状態をその既存資源の枯渇と理解しておくのが良い。そのことを考えると、資源の持続可能な利用とは、その対象となる資源に対して、

- ・資源の効率的利用を図ること(減量)
- ・使用済資源の再生利用を図ること(循環)

とともに、

- ・資源の探索と見直しによる資源の拡大
- ・より普遍的な資源の利用(代替)

の道を追求していくことになる。

そもそも資源問題の根源は、自然界が準備している資源と人間経済が利用している資源の間に大きな違いがあることに

ある。Fig.3には上部に各元素の地殻存在度を球の大きさで表わし、下部は現在の市場規模を示している。FeやAlなどは地殻存在度も高く市場規模も大きい。他の多くの金属はこの間にアンバランスがある。きわめて長期的な展望で言うならば、資源の利用を極力地殻存在度の高い資源、いわゆる大地を構成している成分、たとえばSi, Fe, Al, Caなどをベースにして求められる特性を発揮していくことが持続可能な資源利用への展望となる。

もちろん、それはきわめて長期的な目標であり、それに至るには長い年月がかかるだろうが、鉱物資源は非再生性の資源だからといって悲観的になることはなく、長期的目標に到る科学の役割を認識しておく必要がある。また、もちろんそれに至るまでに、希少金属資源などもその有用性を活用しつつ減量、循環などで資源利用の幅を広げていくことが不可欠であるとは言うまでもない。そのような長期的展望と、目の資源供給リスクに対する問題解決の二つの側面から、希少資源・元素戦略は見えていく必要がある。

4 希少金属・元素戦略と代替技術

希少金属・元素戦略は、2007年から経済産業省と文科省が共同で動かしだした材料研究のプロジェクトである。経済産業省は希少金属の中でも緊要性の高い金属をとりあげ具体的にW, Dy, Inを対象にそれらの減量、代替を進める課題からスタートした。一方で文科省は「元素戦略」として全面代替や大幅な減量化などの長期的な展望を切り開く視点と、それぞ

Fig.3 The unbalance of metal usage (market size; bottom) and supplied by nature (abundance in the crust; top).

れの特徴を活かしながら進めようというものである。

元素戦略は、当初「減量戦略」「代替戦略」「循環戦略」「規制戦略」として議論され始めた。これは、減量、循環など3R (Reduce, Reuse, Recycle)に係る部分に、化学物質リスクの側面も眼を配りながら、「代替」を積極的に組み込んだものである。元素戦略で掲げられ視点は以下のようなものである。

- 元素の持つ特性を深く理解し活用する、元素多様性の発掘と物質創造
- 物質・材料の特性・機能を決める元素の役割を解明し利用する観点から「材料研究のパラダイム」を変革し、新しい材料の創製につなげる研究
- 多様な基礎研究を結集し、希少元素・有害元素の代替技術等の開発による社会貢献

すなわち、むしろ新しい物質創生の課題として「減量」「代替」「循環」「規制」を捉えることが期待されている。その様な観点から、従来の「代替」に対して元素戦略にあらたに提起されたものが「全面代替」である。

5 全面代替の考え方

全面代替と従来の代替技術の相違は、目的とする機能の発現を基本的に異なった構造やメカニズムで行わせるか、同一のメカニズムの類似物質による置き換えを図るかの違いである。たとえば、従来から試みられているNiフリーのステンレス鋼でNiの代わりに同様にオーステナイト形成のMnを用いオーステナイトの結晶構造の中の置換原子を置きかえるのは従来型の代替である。MnはNiよりは相対的に豊富であるがこれもレアメタルのひとつとして数えられており地政学的な状況によってはさらなる代替を探さねばなくなる。それに対して、空气中に普遍的に存在する窒素を格子間に侵入させることでオーステナイト相を安定化させる手法は全面代替に近いものである。さらには、結晶構造の全く異なるフェライト系でオーステナイト系と同様の腐食挙動を実現させていく試みも異なったメカニズムでの機能代替といえる。

全面代替の適例として乾電池中のHgの代替開発があげられる。乾電池中のHgはZn粒間抵抗の低減と表面での水素過電圧の制御のために添加されていたものである。開発の初期においては、化学的、状態図的に類似のPbやPb-In合金など

が試みられ、従来型の代替を追求していたが完全代替には至らなかった。ところが粒間抵抗増加のメカニズムを調べることで、粒間抵抗は亜鉛粒固有の問題ではなく亜鉛粒子中のFe不純物が表面に析出するためだということが明らかになった。これにより、Feの不純物濃度の低い亜鉛粒子を製造する技術を開発することで、水銀の代替を超えて水銀ゼロ、鉛、インジウム等の代替もゼロの乾電池とすることができている。

最近の例としては、東工大の細野によるC12A7と呼ばれる $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$ による透光性と導電性の共存材料の開発があげられる³⁾。これは、絶縁体であるC12A7にケージ(籠)構造をとらせそこに電子が励起しやすい状態を現出することで導電性を確保したものである。これは透光と合わせて透明電極としての可能性があり、長期的にITO(インジウム錫酸化物)の代替として、ZnOやTiOなどの類似系とは全く異なった材料開発の余地があることを示している。

このような全面代替を進めていくには、代替すべき機能を絞り込み、その機能の出現要素を明確にし、その出現要素をいかなる同等性をもって代替させていくのということになる。その際、注目すべき機能がいかなる物質の状態から得られているのかについて把握することが肝要である。たとえば、物質の性質はFig.4のように異なった幾重かの階層性の中で得られている。その中で、Fig.5に示すようないかなる同等性を保持することが必要かということになる。かつてはこの部分は研究者の経験的演繹や独自の発想に依存する傾向が強かったが、現在では計算材料学が大きく進歩し、特に電子軌道の設計では第一原理からの計算が可能となってきている。

さらに、そこで現出されるべき現象を材料として具体的に作りこむ技術が必要となる。このプロセッシングでは材料の階層性制御が問題となってくる。先述の電子軌道の設計では基本的にナノの構造が対象とされるが、そのナノ構造をヒトがハンドリング可能な素材レベルの制御と結びつけることが求められる。その際、ナノ構造を単純なバルク系で制御することは難しいケースが多く、界面や粒子複合系の利用が重要になる。材料系のいくつかの学会が集まって議論した際にもそのようなインターフェイス制御が成分制御とともに元素戦略

Noble functions created by structure control

- Multi crystal structure: casting, sintering
- Recrystallization control: thermo-mechanical control
- Boundary structure of crystal
- Lattice structure
- Interface structure
- Two-dimensional structure
- One-dimensional structure
- Nano-dot

Electronic state control by correlation, ordering, arraying of atoms

Fig.4 A hierarchy of structure control.

Approachs for radical substitution

Substitutions of atomic elements by reference function

- Case1 size equivalency of atoms or ions
- Case2 equivalency of electron state
- Case3 equivalency of transporter
- Case4 equivalency of localized potential
- Case5 equivalency of interface structure
- Case6 emerging of hidden function by removal of disturbance
- Case7 alternative function for reference application

Fig.5 Points aimed at substitution the function.

の鍵となるという見解が多く、Fig.6はそのような階層性と物質への作りこみという観点からまとめられたものである。

このように、元素全面代替戦略は、ナノ領域の機能発現から材料としての作り込まで材料化学および材料科学を結集した取り組みとして実現できる。

6 ラティス・エンジニアリング(Lattice Engineering)のアプローチ

このような全面代替の基礎となるのは機能発現である。特に近年注目されている機能の多くは、電子、ホール、フォトン、フォノン、スピン等の授受や相互作用によっている。これらは一般に物質中の電子軌道を基礎にその遷移、分裂などによりもたらされるエネルギーレベルの変化を外界との相互作用として取り出すことにより目的機能を発現させている。従来の物質選択は、この目的機能に合致する電子構造をとりやすい物質を見出し、他の機能的特性と妥協させながら材料化していくことであった。その際、元素やその化合物はペロブスカイトなりウルツァイトなり自然界で得られやすい構造が前提とされ、ドーパントの添加などでその基本構造に若干の変更を加えることで微妙な電子構造の制御を行い最適化を進めてきた。すなわち、ある機能目的のための物質系をあら

かじめ限定するために物性科学的知見が用いられ、そこでふり分けられた、言うならばエリート物質に対して微調整を施していることに相当する。

ここで、そのエリート物質を主体として考えるのではなく、そこに現出している電子構造に着目し、他の基本的な状態は無視して物質探索の幅を広げるという手法が近年とられるようになってきている。これは、主として計算科学の進歩により、電子やそのバンドギャップの状態の予測が可能となったことを背景にしている。光触媒の開発においてYeのとった手法⁴⁾はその典型例として挙げられる。Yeは光触媒の可能性をTiO₂系に限定することなく、各種金属酸化物のバンドギャップ計算を行い、さらにその酸化物系に加えて他元素を挿入することによりバンドギャップの変化を計算し光触媒として適する物質系の組み合わせを得ている。こうして開発したものには、Ta酸化物系やNb酸化物系のみならず、sp混成軌道がバンドギャップとなるBa₂In₂O₅系も光触媒として有効なことが見出されている。

Yeの例は直接遷移型のバンドギャップ設計の典型例とも受け取ることができ物質創生よりも物質探索の成功例とみることもできる。計算科学はこのバンドギャップ設計やプラズモン、フォノン等の量子状態、ホール等の移動ポテンシャルな

Fig.6 Expected Principle research elements in the research project of "Elements Science & Technology".

どを、その結晶構造の安定性とあわせて設計することができる段階にきている。これを全面代替にむけて物質探索から物質創生へとすすめていく必要がある。物質探索の場合にはこれらの設計の基礎単位となるユニットは元素の組み合わせとその安定性で与えられるとよい。それに対して物質創生の場合は、ユニット自体を設計もしくは異相界面などを活用して局所的に実現していくことまでも対象となる。

先述の細野の場合のケージ構造もそのような取り組みとして理解できる。篠原はC12A7の表面にCaO膜が形成されそこに拡散された酸素により電子が励起しやすい状態が現出していることに注目し、界面との相互作用を生かしてユニット内部の電子状態を制御し導電性という特性を獲得した例として指摘している⁹⁾。このような発想を拡張すれば界面ならずとも結晶格子中に複数の機能をもつユニットを設定しそのそれぞれを制御することで、複数の特性を獲得させることも可能となる。たとえば古くから熱電材料として知られるFeSiは一見複雑な結晶構造であるが角度を変えてみればFig.7のような二次元ユニットの組み合わせとみることができる。このユニットの中でキャリア伝導に寄与しているSi層ユニットに対してドーピングやユニット境界条件の変化などを与えることで、優れたキャリア伝導性させる設計と他ユニットを活用した構造的強度をもたらすことができる⁹⁾。

このように現在期待されている多くの現象が格子レベルのサイズの原子間構造によって電子状態を制御することによって得られている。現在はこの原子間構造は無機物では格子、有機では分子鎖の上の状態として認識されているが、これを層状、籠状、ディストーションなどの構造をもった機能ユニットとして積極的に制御することによってこの格子に配置された原子の自由度を広げていくことが期待できる。これを格子サイズの制御ということでラティス・エンジニアリングと呼ぶことができる。その概念を記したものがFig.8である。これまで、個々の特性追及はそれぞれの分野で特有の手法で追求されてきたが、このように共通の手法の異なる適用系であるとして横断的に考えれることでその可能性が大きくなると期待できる。

7 Meta-Metallurgy としての物質設計技術

このラティス・エンジニアリングは、格子サイズということでラティスという表現を用いたが、これは金属や化合物の結晶のような長期的周期構造のみを意識しているわけではない。周期性はなくとも原子の配置と相互関係で電子状態を制御して機能を取り出している凝縮系全体についても言えることである。最近開発がすすんでいる有機半導体などの有機機能物質もその対象であり、むしろこれまで合金や化合物半導

Fig.7 Unit of inter-atom infrastructure of FeSi.

Fig.8 Concept of lattice engineering.

体の設計に用いられた手法を有機系に持ち込む上で有効な手法論として発展させよう。また有機結晶や高分子鎖相互作用などにおいてもこのラティス・エンジニアリングの発想を持ち込むことであらたな観点が切り開かれることも期待される。もちろんそのフィードバックとして従来の結晶構造にもとづく電子状態設計に対しても、有機系でできる低密度キャリア、長い緩和時間などが接合部の漏れの制御などに生かされる可能性もある。

さらに、近年物性科学においては多秩序系が注目されている。これは従来理解されていたようなひとつの低エネルギー状態に一つの安定状態が存在しているのではなく、多数の状態が存在可能であり、その微妙な揺らぎの変化で別種の特異な現象が現出するというものであり、新超伝導材料の探索などにおいて大きな期待が寄せられている。この多秩序系の現出に対しても、理論の段階から物質化していく上でこれらの制御・設計技術が貢献し、従来の元素の組み合わせの範囲を超えた新たな系で特殊な現象を実現していく可能性がある。

このように、ラティス・エンジニアリングは基本的に半導体工学を含む冶金工学的発想の物性物理から出発するアプローチであるが、その物性物理の本質から有機、無機を超えて共通の議論可能な物質制御手法として、発展させることができる。いうならば凝縮系における原子間の相互構造の構築を

ベースにした機能設計としてinstructed inter-atom infrastructureとでも呼ぶべきとらえ方。さらには結晶制御の学としてのメタラジをより本源的に踏み込むものとして、メタ・メタラジ (Meta-Metallurgy)とでも呼ぶべき存在になりうると期待される。

これを支える背景として、近年のナノテクノロジーと計算科学の前進がある。ナノテクノロジーは、物質の状態を原子配列レベルで観察することを可能とした。Fig.9は、鋼の中で析出効果を起こす析出物の観察例である⁶⁾。従来化合物としてしか把握できなかったこれらの析出物が格子状態として観察されることにより、図中のマーキング部分のキンクが機能しているというような強化のメカニズムの議論も深まると共に、その要素である元素にこだわらない設計の可能性も大きくなってきている。

また、計算科学の進歩は大きく、 $10 \times 10 \times 10$ 原子のサイズならば第一原理計算が可能な段階まできている。これらの基礎技術をもとに、これまでの物性科学の知識を横断的に結びつけるならば、メタ・メタラジとしてのアプローチの仕方が自ずと明らかになってくることが期待される。

8 おわりに

持続可能な資源利用の方向を意識した、元素全面代替戦略として、ラティス・エンジニアリングという視点を論じた。こ

TiC nano-carbide in steel

Fig.9 An example of nano-scale observation of atomic structure of precipitation in steel.

のような視点は現在さまざまなところで問題意識がもたれている。本稿においてもメタ・メタラジーやInstructed Inter-atom structure などという造語を多用したのもこれらの問題意識との接点を求めたいためである。元素戦略の全面代替の素材開発が従来の代替材料の枠を超えて、新しい物質創生へと結びつくことが期待される。これこそ、ナノテクノロジーが材料技術を変革し、従来の元素にこだわった材料設計から脱却していく、いうならば、錬金術(alchemy)が否定され元素に基づく科学が構築されたのに対して、その新しい段階としてナノ・アルケミー(nano-alchemy)とでも呼ぶべきものが構築されていくのではないだろうか。

文 献

- 1) K. Halada, M. Shimada, and K. Ijima: "Forecasting of Consumption of Metals up to 2050", Materials Transactions,

49(2008)402-410.

- 2) K. Halada, M. Shimada, and K. Ijima: "Decoupling Status of Metal Consumption from Economic Growth", Materials Transactions, 49(2008)411-418.
- 3) H. Hosono and M. Hirano: "Toumei Sankabutsu Kinouzairyou to sono ouyou", CMC press, Tokyo, (2006).
- 4) D. Wang, Z. Zou, and J. Ye: Photocatalytic "Water Splitting with the Cr-doped Oxide Semiconductor", Chemistry of Materials, 17(2005)3255-3261.
- 5) Y. Shinohara: "Genso senryaku no tameno metaragii no fukkatsu", Genso Senryaku Outlook, NIMS, (2007).
- 6) F-G. Wei, T. Hara, and K. Tsuzaki: "High-resolution transmission electron microscopy study of crystallography and morphology of TiC precipitates in tempered steel", Phil. Mag., 84(2004)1735-1751.