

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：準周期構造を利用した新物質の創製

2. 研究代表者名：蔡 安邦（東北大学多元物質科学研究所 教授）

3. 研究概要：

発展・継続研究(SORST)がスタートして以来、戦略基礎研究事業(CREST)の発展として、バルクと表面の二つを軸にして研究を進めてきた。

バルク研究において、数多くの Cd-Yb 系列の準結晶および近似結晶を発見し、この系の研究に広がりを見せている。構造解析で、Cd-Yb 系準結晶と近似結晶には共通の基本クラスターが存在することをはじめて実証した。物性解明では、Cd-Yb 等多くの近似結晶の低温相転移あるいは圧力誘起相転移を発見し、これに関する比熱、電気抵抗、磁性等の物性測定を行い、多くの基礎知見を得た。その結果、この相転移はクラスター芯の配向に起因することを明らかにした。安定性についても準結晶と近似結晶に共通に存在するクラスター芯に焦点を当てた議論がされるに至っている。従来の正 20 面体 Al-Pd-Mn 準結晶 (i-AlPdMn) 構造解析では放射光の回折データを独自で開発した解析手法を用いて、結晶と同レベルの精度の構造モデルを作成した。つまり、はじめて構成元素の原子サイトが決定された準結晶の構造モデルである。AlNiCo 正 10 角形準結晶 (d-AlNiCo) では高温における Debye-Waller の異常を観測している。

表面研究において、Pd を AlCuFe 準結晶の 5 回対称面に蒸着させた場合、約 2nm くらいの安定な Pd クラスターが形成されることを発見した。X 線構造解析で決定された 6 次元空間の周期構造から、任意の 1 次元あるいは 2 次元投影構造を計算する方法を与え、これによって正 20 面体準結晶は一般に同じ 2 次元面をもたず、その表面はすべて異なっていることを示し、これまでに行なわれて来た表面の実験の解釈に新たな視点を与えた。また、決定された構造では 5 回対称方向に沿って、特定な原子面の間にギャップ（原子面間距離が僅かに長い）が存在し、このギャップが準周期的に配列することを明らかにした。準結晶表面の STM 観察において深さ方向に準周期なステップの出現を説明している。表面に現れたすべてのステップの高さの集計から、表面に現れやすい原子面を特定し、STM の原子像を構造モデルと直接比較・検討した。

一方、準結晶の実用材料としての応用の観点から、準結晶触媒の開発を進めた。Al-Cu 系準結晶のメタノール水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$) に対する触媒特性を検討した。NaOHや Na_2CO_3 でリーチした準結晶は従来の工業用Cu触媒に匹敵する触媒活性を示すが、リーチした準結晶をさらに大気中焼成（約 600°C）することにより、触媒活性が著しく向上することを発見し、高活性、高耐熱性をもつ今までにない新しいタイプの触媒を開発した。また、触媒活性向上のメカニズムについても、酸化・還元熱処理に伴う材料の微細

構造解析から解明が図られている。

4. 中間評価結果

4-1. 研究の進捗状況と今後の見込み

準周期面におけるエピタキシャル成長や軽量材としての準結晶分散Mg合金など、一部、計画に遅れるものもあるが、当初の研究計画にある(1)物質創製、(2)構造解析、(3)表面科学のほとんどに、計画以上の成果が達成されている。すばわち、Hume-Rothery則に基づく材料探索、準結晶の局所構造解析、準結晶の表面構造解析、準結晶の触媒利用と幅広い分野で世界をリードする成果を次々と発表しており、この3年間の進歩は著しく、満足すべきものである。

特に、新たな展開として、準結晶の触媒利用がある。Al-Cu-Fe準結晶の触媒効果は、準周期構造故に細粒化しやすいという利点は利用しているが、触媒活性については、決して準周期構造を活かしたものではない。しかし、準結晶を支えているAl, Cu, Feの組成比とこれらの元素が原子レベルで均質に混ざっている舞台こそが、偶然にも優れた触媒作用を生み出した。これは当初計画で想定されていなかった新たな展開と判断できる。また、CuをPdZnに置き換えても優れた触媒効果が得られるという知見は、新しい触媒科学を生み出す原動力になると期待する。尚、応用については、当初計画にある軽量材としての準結晶分散Mg合金の構想も興味あるものである。現用のMg合金の耐久性（150℃で、ある程度の応力をかけるとクリープが生じる）、加工性（Mgは6方晶なのでプレス成形が出来ない）、耐腐食性などの課題を意識して研究を進めることを期待する。

高次元投影法により準結晶構造を決定することができただけでなく、その断面構造から表面構造が得られ、高分解能STMの観察結果を理解することができるようになったこと、Cd系近似結晶において、温度だけでなく圧力による様々な相転移が発見され、相転移現象に多様性が生まれことなども、新たな展開として期待できる。

研究代表者のネットワーク作りの巧妙さは見事である。世界中で研究されている準結晶合金系のほとんどが、蔡研究チームで発見されたものである。これらの準結晶の数々の合金系は、新しい多くの研究のネタを提供するものである。これは、この分野における日本有数の研究者でチームを構成し、また、若手研究者を巧みに引っ張り、国際性と合理性を備えた見事なリーダーシップを発揮している結果であると言える。

4-2. 研究成果の現状と今後の見込み

準結晶の探索については、Hume-Rothery則に基づく材料探索をして、Cd-Yb、In-Ag-Yb、その他の多元合金系を中心に準結晶、近似結晶を100以上も発見し、それらが、電子原子比 $e/a=0.2$ のまわりで存在することを示し、組成が少し変わることによって近似結晶に変わることを示した。準結晶の局所構造解析では、バルク構造については、高次元クラスタモデルと低密度消去法の組合せで、すべての準結晶の構造が解析できることを示した。また表面構

造については、正20面体準結晶は、同じ2次元面を持たず、表面はすべて異なっていることを示したこと、これらの結果は、準結晶の表面研究に新しい知見をもたらしている。また、材料応用の観点から、準結晶の触媒利用に着目し、準結晶触媒の活性は、表面積の増加によるものではなく、触媒自身の本質的変化（酸化物の形成、CuとFeとの非固溶性等）によることを発見した。これは、触媒の科学と技術に新展開をもたらすものとして期待できる。今後は、触媒活性メカニズムの解明を深め、300°C以上という高温域ではなく、もっと低温（80°C～100°C）で活性を発揮する触媒設計への指針を明らかにすること、および耐久性（時間とともに触媒活性が落ちる）への対応指針を明らかにすることによって、実用的な準結晶メタノール改質触媒の開発だけでなく、広く合金系に広げた新奇触媒開発の指針が得られることが期待できる。

4-3. 総合的評価

準結晶はイスラエルにおいて発見されたが、それ以後の研究では、本研究代表者は、CRE ST、SORSTにおける研究成果によって、世界をリードしており、準結晶の研究が盛んな米国、フランス、ドイツに負けない成果を出し続けている。物質創製では、準結晶が生成する新たな合金系を多数発見すると共に、高触媒特性の起源を解明し、触媒材料の前駆物質としての可能性を提供した。構造解析では、準結晶の構造は、通常の結晶解析手法では解明出来ないことから長年未解決の問題だったが、計画通り高次元投影法により、Al系およびCd系準結晶の構造を決定するところまで辿り着いた。また、Cd系近似結晶の相転移に多様性が見出されており、クラスター芯構造との関係も解明されつつある。表面科学では、準結晶構造に由来する、表面の準周期ステップやAlによる終端の存在を明らかにしている。

準結晶が生成する新たな合金系の更なる発見は、蔡研究チームは、世界中から期待されており、また、これまでの実績から実現の可能性は十分にある。特に、ボロン系等における半導体準結晶、強磁性や超伝導準結晶といった質的に大きく異なるものが見つかり、新たな研究領域が大きく広がる。現在、準結晶を扱う指導原理がほぼ確立してきた。これからの数年間はその成熟期であり、蔡研究チームの更なる研究によって、真の応用の時代を迎えて欲しい。磁性材料、熱電材料、触媒材料、軽量構造材料として道が拓けるかどうか興味深い。このような方向性を見据えて進めるとよい。

上述の如く、蔡研究チームは、準結晶の分野で多大の成果をあげ、世界のこの分野の指導的役割を果たしたことを高く評価する。今後は、準結晶の枠を超えて、これまでの準結晶研究で培われた手腕を生かして、研究分野を拡げ、さらに独創的で大きな仕事へ発展していくことも期待する。例えば、触媒活性機構の解明などに、そのひとつの舞台があるようである。