特集2

元素戦略が生んだ“現代の錬金術”

金属工学の常識をくつがえすロジウム代替合金の可能性

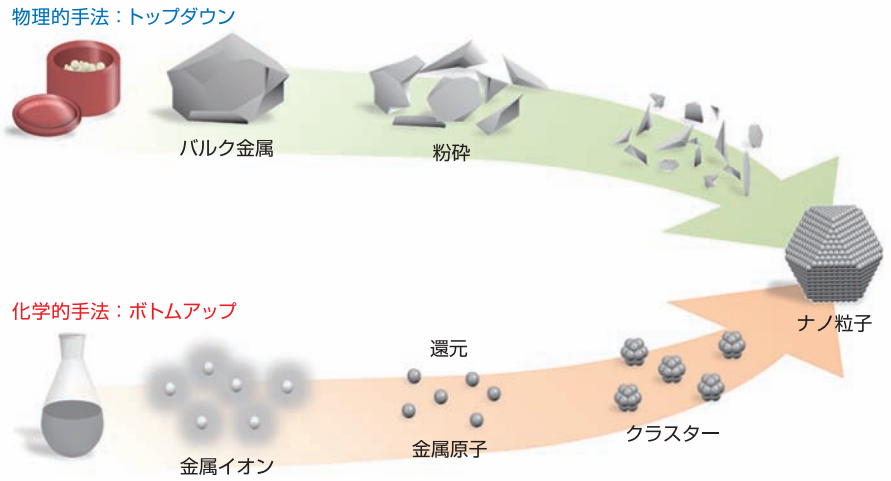
人類は、性質の異なる元素を組み合わせることで、優れた特性を持つさまざまな材料を開発してきた。しかし、なかにはどう工夫しても均一に混ざらないものもある。そんな水と油の関係にある金属元素同士を原子レベルで混ぜ、新しい物質をつくり出す「元素間融合」の研究が進んでいる。京都大学の北川宏教授らは、触媒として高価格で取引される元素「ロジウム」に着目。周期表上でその左右にあるパラジウムとルテニウムを原子レベルで混ぜ合わせた新合金の開発に成功し、この合金がロジウムを置き換えて余りある優れた材料であることを見いだした。この発想を使えば、埋蔵量が少ない元素や有害元素に換わる新材料をつくることも期待できる。まさに現代の錬金術ともいえる元素間融合研究の最前線について聞いた。

資源問題に立ち向かう

日本のものづくりは、さまざまな元素固有の性質をスパイスのように効かせた高機能素材に支えられているといって過言ではない。地下資源の乏しい日本が安定的に工業生産を続けるには、材料の安定確保が求められる。しかし、埋蔵量が乏しい、あるいは技術的に抽出が難しい稀少元素は、さまざまな要因が関わって需給が逼迫することがある。例えば領土問題に伴って、2010年に中国がレアアース類の輸出を規制したため、原料不足や価格の高騰が起きたことは、今も記憶に新しい。

こうした状況に陥らないためには、調達先の分散が求められるが、産出国が限られていてはそれもままならない。稀少元素に頼るリスクにいち早く気づいた日本の科学者らが2004年に提唱し、文部科学省や経済産業省などの支援する国家プロジェクトに育て上げたのが、「元素戦略」だ（経緯は『JSTnews』2012年8月号）。

それまでの欧米追随型の目標設定を脱し、世界を牽引する「元素戦略」の概念のもと、稀少な原料の使用量を少しでも減らし、入手しやすい金属などで代替する技術の開発が進められてきた。北川さんらが手掛ける「元素間融合」の研究も、ある元素の性質を、周期表上でその近隣にある元素をうまく融合させて再現することを目指して、JST CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域の一課題として進められている。



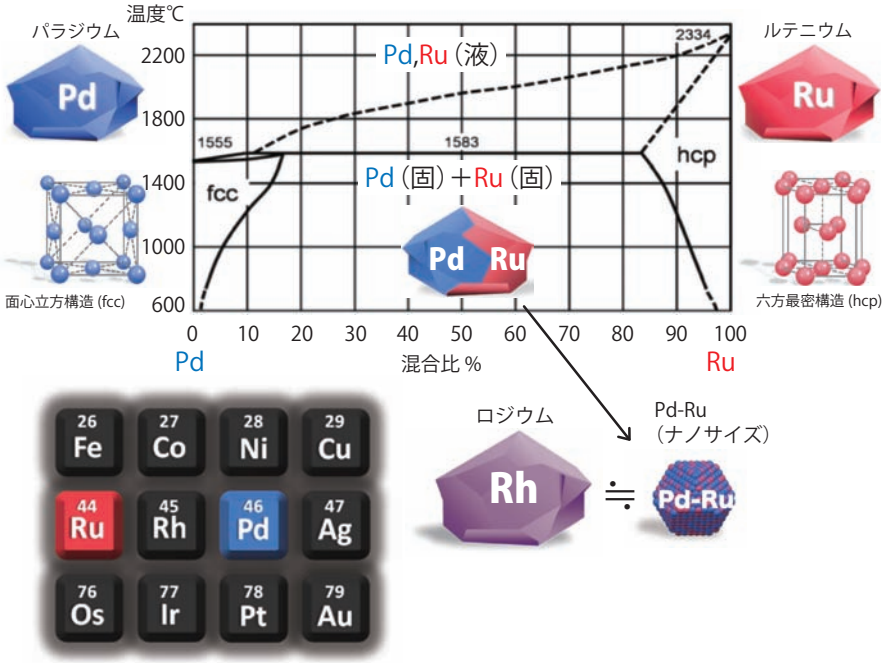
金属ナノ粒子の作製法には、金属を物理的に粉砕する物理的手法（トップダウン）と、金属イオンを還元してつくった金属原子を凝集させる化学的手法（ボトムアップ）がある。

高価なロジウムに代わる新合金

金属工学では、さまざまな金属の混合物を加熱することで、合金になるか否かが連綿と調べられてきた。例えば、周期表で1つ置いて並ぶルテニウムとパラジウムの組み合わせは、どんなに高温にしても固体状態では2相に分離してしまう。周期表で両者の間にあるのが、高価で価格変動も激しいロジウムという貴金属だ。

「どうにかルテニウムとパラジウムを混ぜてロジウムの性質を再現できないかと、ナノ粒子の合成法を使うことにしました。でも単純に反応させただけでは、それぞれの金属の粒子に分かれてしまいます。そこで反応のさせ方を工夫したところ、ロジウムに化学特性が似た新合金をつくることに成功したのです」と北川さんは言う。

ロジウムは、一般にはあまり聞きなれない元素だが、主に触媒として自動車の排ガスに含まれる窒素酸化物の分解や有害な一酸化炭素の二酸化炭素への変換に広く使われており、自動車産業などにとって、なくてはならない金属だ。供給量はリサイクルを含めて年間30トン程度しかなく、輸入の大半が南アフリカ1カ国に偏っているため、安定供給に課題がある。こ



ルテニウムとパラジウムを半々で混ぜようと高温にしても、固相では2相に分離する（図中央）。原子がほぼ同じ大きさで、結晶格子が異なるため（左右の構造図）、原子レベルで混ざり合った合金は作製できないとされてきた。周期表で両者の間にあるロジウムは、約4,000円と純金よりも高い稀少元素だ。パラジウムの価格は2,600円程度、ルテニウムは200円台で安定している。もしナノ粒子合金でロジウムの性質が得られれば、ロジウムの代替金属が約1,400円でつくれることになる。（金額は4月の市場価格より算出。グラムあたり）

れに対して、ルテニウム、パラジウムも希少な金属ではあるが、ロジウムに比べると供給量、価格ともに安定しており、両者を混ぜ合せてロジウムを代替できる金属ができれば、より安く確かな供給への道をひらくことになる。

しかし、ルテニウムとパラジウムが原子レベルで混ざり合った合金は、これまで誰もつくり出すことができなかった。そこで、単に混ぜて溶かす「合金」の手法ではなく、化学的に反応させるナノ粒子の合成法を応用することにした。まず、双方の金属イオンを溶かし込んだ混合水溶液を作成。これに還元剤を混ぜれば、金属イオンから金属原子に変わり、両金属が混ざり合ったナノ粒子ができるという寸法だ。しかし、そう簡単ではなかった。

「常識的には混ざらないとされる2種類の金属を混ぜようとするのですから、さまざまな工夫が必要でした。例えば、イオンを溶かした混合水溶液に還元剤を流し込むのでは、2種類の金属イオンの還元されやすさが違うので、バラつきが生じてそれぞれの金属の粒子に分かれてしまいます。これを解決するために、霧吹きを使って混合液を還元剤に吹きかけることにしました。水滴内の全イオンが一瞬で還元されるので、原子がランダムに集合し、均一に混ざったナノ粒子になるのです」と説明する（p.10図）。電子顕微鏡で確認すると、実際にルテニウムとパラジウムが原子レベルで偏ることなく混ざり合っていることが明らかになった（p.10図）。

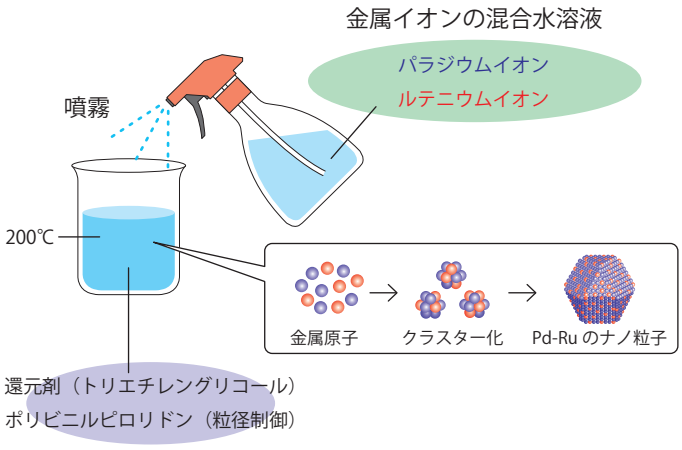
新合金の合成に成功しても、重要なのはその特性だ。ロジウムの代わりに利用するには、それに匹敵する触媒活性が求められる。「触媒の性能評価では一酸化炭素の酸化反応での活性が重要な基準になりますが、新合金の触媒活性は天然ロジウムより高く、これまでより低い温度で反応を進められることがわかったのです」と北川さん。

思わぬ発見から生まれた仮説

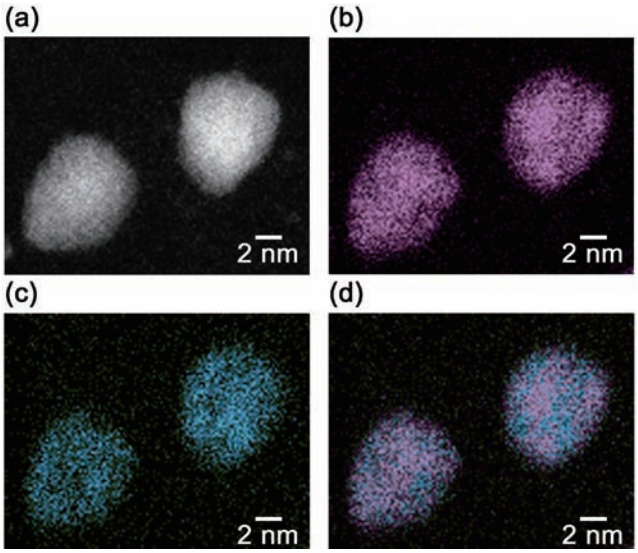
ところで、北川さんはどうして元素間融合という発想を得たのだろうか。その原点は、今から11年前。燃料電池に用いる水素を貯蔵する技術の開発を進めていたころにさかのぼる。当時、パラジウムの周囲を白金で覆った微粒子をつくっていた。パラジウムには大量の水素を取り込む性質がある。白金は触媒として水素の取り込みを助ける性質を持つため、薄い白金の層でパラジウムを覆うことにした。そして、実際に水素を取り込ませる実験を行ったところ、何度か水素の出し入れをしているうちに不思議な現象が確認されたという。

北川 宏 きたがわ・ひろし
京都大学大学院理学研究科化学専攻 教授

1986年、京都大学理学部卒業。91年に同大学院理学研究科博士後期課程を単位取得退学し、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手。92年に博士号取得。94年より北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助手、2000年より筑波大学化学系助教授、03年より九州大学大学院理学研究院化学部門教授、09年より現職。京都大学理事補（研究担当）、九州大学客員教授などを兼職。00年からさきがけ研究員（～03年）、05年からJST科学技術振興調整費研究領域主幹（～12年）。06年からCREST「ナノ界面」領域研究代表者、10年から文部科学省研究振興局科学官（～14年）、11年からCREST「元素戦略」領域の研究代表者。



ルテニウムイオンとパラジウムイオンの混合水溶液を、霧吹きで還元剤に吹きかけることによって、瞬時にそれぞれの原子ができる。この原子が混ざったまま集まって、ルテニウムとパラジウムが原子レベルで混ざり合った合金ナノ粒子が得られる。



電子顕微鏡による元素マッピング
電子顕微鏡（HAADF-STEM）を用いた元素マッピングの結果。(a) は電子顕微鏡イメージ、(b) はルテニウム元素のマッピング、(c) はパラジウム元素のマッピング、(d) はルテニウムとパラジウムの元素マッピングを重ね合わせたもの。お互いが原子レベルで混ざり合った合金ナノ粒子が得られていることがわかる。

「この微粒子で、水素の吸蔵能力が元のパラジウムより高まることが確認されたのです。白金自体は水素をほとんど貯め込めないので、くっつけても吸蔵能力は高まらないはずです。ところが、詳しく調べてみると、白金の層でパラジウムを覆っていたはずが、パラジウムと白金が原子レベルで混ざり合った構造に変化していたのです」。

パラジウムと白金も通常は混ざらない組み合わせである。それが混ざっただけでも大きな発見だが、それによりパラジウム単体よりも水素を多く吸蔵するという予想外の結果が得られたのだ。

複数の元素を原子レベルで混ぜ合わせることで、元の元素にはない優れた特性を持つ革新的な物質が得られるのではないか――これが元素間融合のアイデアとなった。

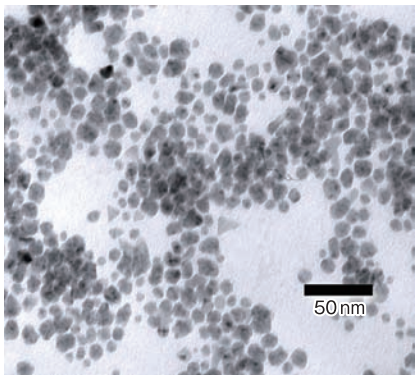
代替を超え、ゼロをイチにする

仮説を確かめるため、まずロジウムと銀を融合させることに取り組んだ。「周期表で同じ段に並ぶ2種類の元素を混ぜてやれば、その間の元素の性質を持つようになるのではないかと考えました」。

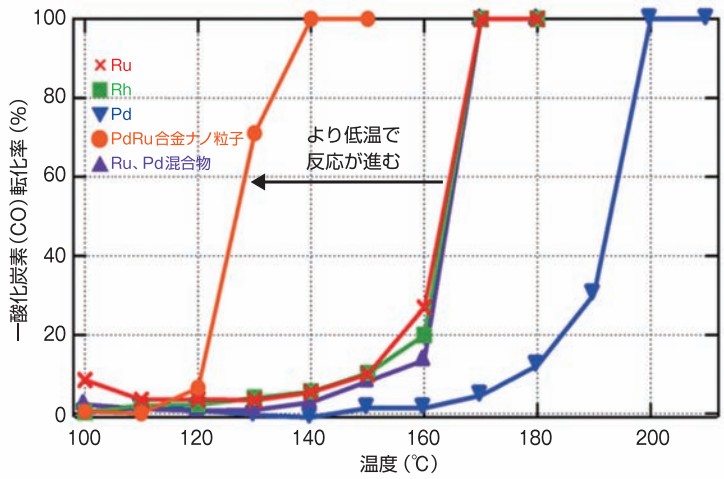
従来の常識に従えばこの2者は高温の液体にしても混ざることはない。両者を混ぜ合わせる実験を成功させるのに2年半かかった。できた合金の性質を調べると、目論見通りに2つの間にあるパラジウムに似た性質を持っていた。

ただし、パラジウムよりもロジウムのほうが何倍も高価なため、いくら安価な銀と混ぜても経済的に割に合わない。目指すべきは、高価な元素を安価な元素からつくること。その発想から、ルテニウムとパラジウムの混ざった人工「ロジウム」を目指した。これにより、材料費は3分の1程度に抑えることができる。しかも、できあがったものは天然ロジウムを超える特性を持っていたのだ。実用化が十分に期待できるため、特許化しておくことが不可欠と考え、JSTの知的財産戦略センターにアドバイスを求めた。

「今では本当に感謝していますが、担当者が特許戦略に関して実に厳しかったのです」と北川さんは振り返る。一酸化炭素の酸化反応活性だけでなく、窒素酸化物の還元反応活性についても調べること、またより細かくデータを取ることを求められたという。「一酸化炭素の酸化反

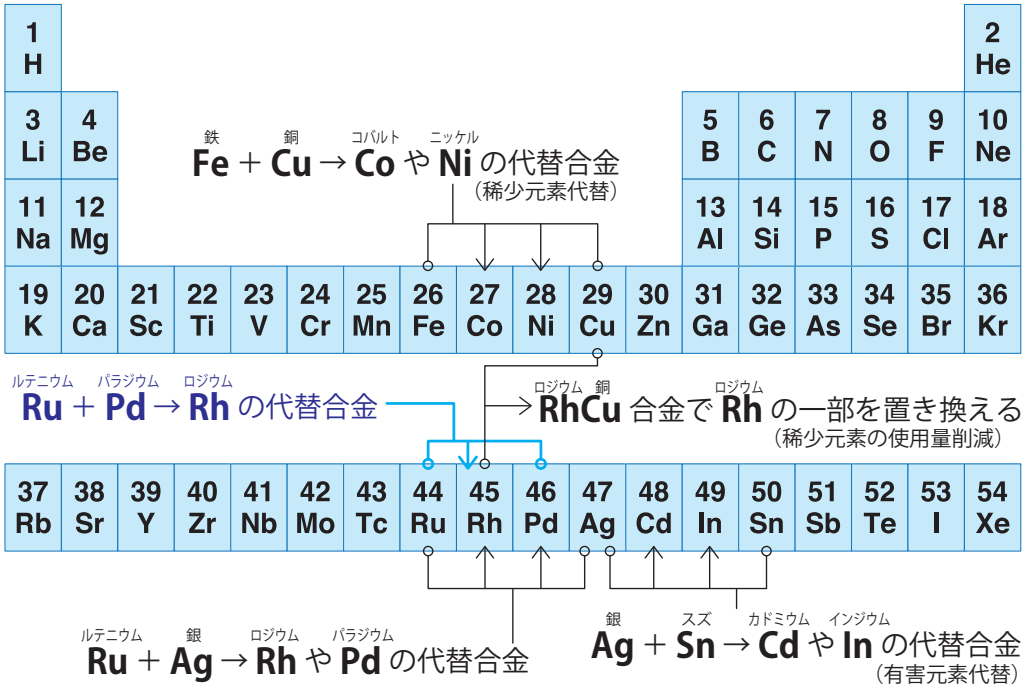


ルテニウムとパラジウムの組成比が1:1で混ざったPd-Ru合金ナノ粒子の電子顕微鏡画像。



一酸化炭素の酸化反応活性を比較した触媒評価
Pd-Ru合金ナノ粒子は、ルテニウム（Ru）粒子やパラジウム（Pd）粒子、ロジウム（Rh）粒子と比べて、より温和な条件下で高い触媒活性を示すことが明らかになった。

北川さんらの研究グループは、元素間融合によって新物質を創製し、稀少元素の代替や使用量削減、有害元素の代替、さらにはまったく新しい性質の実現を目指している。



応についての活性だけで特許化は大丈夫と考えていました。ところが言われた通りに調べてみると、還元反応もロジウムをずっと上回る性能を持っていることが見えてきたのです。新合金に優れた窒素酸化物の還元反応活性があることがわかったのは、知財戦略センターの方々のおかげです」と笑顔で話す。

耐久性なども確認する必要はあるが、触媒活性だけを評価すれば、新合金は自動車の排ガスの浄化に十分に利用できる性能を持っている。「この合金は、もはやロジウムの代替物ではなく、まったく新しいものをつくり出したといえます。大学の研究者はゼロからイチ、つまり何か新しいものをつくることにその真価があります。元素間融合を応用すれば、イチを別のイチで置き換えるだけではなく、複数の元素を混ぜてまったく新しい機能を持った新しい物質・材料をつくることもできるのではないかと考えています」と力強く語る。

化学工業に福音をもたらす

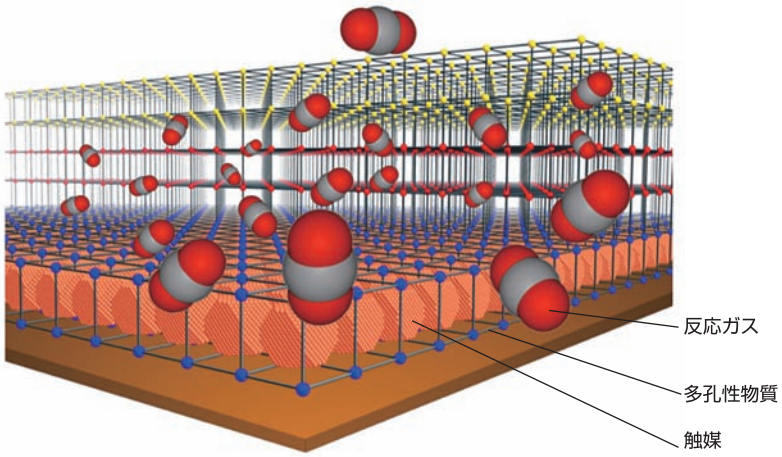
北川さんはこれに止まらず、元素間融合を応用して、液体燃料やプラスチックなどさまざまな化学品を合成するための高性能な触媒を開発したいと考えている。

「日本の化学工業を取り巻く状況はとても厳しい。原油価格は高止まり状態で、このまま石油を原料として使い続けることは無理でしょう。では、何を原料とするのか。私が注目しているのはシェールガスです。シェールガスに含まれるメタンから化学品を合成したいのです」と力説する。そのためには触媒だけでなく、より効率的な反応を起こす場も必要と考え、2006年から2011年までCREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域でガスを吸着する多孔性物質について研究してきた。

触媒が化学反応を促進するには、反応を起こす物質が触媒に接する必要がある。例えば、ガスを原料とする工業生産ではアンモニア合成が有名だが、現在主流の合成法では高温高圧にして水素と窒素が触媒に接する機会を増やしている。そのためには、厳しい圧力や温度に耐える反応容器などが必要で、生産時のエネルギー消費も多い。

そこで多孔性物質に触媒を組み込み、そこに反応ガスを吸着させることで、より低廉な条件で反応させようとしている。石油より安価なシェールガスから低コストで合成できれば、世界の化学品市場の勢力図をガラリと変えるに違いない。北川さんはそんな大きな展望のもとに、「反応場」と「触媒」という車の両輪となる技術を揃えようとしている。もちろん欧米の化学メーカーも技術開発を進めているが、未だ世界で誰も成功していない。

元素間融合という新たな合成手法により、これまで夢でしかなかったまったく新しい物質・材料が創製されようとしている。さまざまな分野で、今まで誰もなし得なかった技術革新をこれらの新素材が生むことに大きな期待が寄せられている。



多孔性物質と触媒とのハイブリッド化による反応ガスの高効率分離・精製プロセスのイメージ図。ガス分子の大きさに合わせた孔に吸着させることで、選択的に効率よく反応させることができる。