

未知の物質を探求 元素間融合の新しい地図



きたがわ ひろし
北川 宏
京都大学 大学院理学研究科 教授
2015年よりACCEL研究代表者

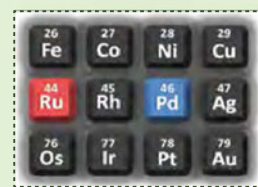
元素Aと元素Bを混ぜて、異なる物性や機能を持つ擬元素Cを創り出す「元素間融合」。埋蔵量が少ない有用な元素や有害元素に代わる新物質に期待がかかる。現代の錬金術ともいわれる技術を編み出したのは、京都大学大学院理学研究科の北川宏教授だ。白金族のレアメタルであるパラジウム(Pd)やロジウム(Rh)の人工合成の成功を礎に、元素間融合のメカニズムを解明し、狙い通りの物質を合成するための機能設計や予測原理の確立に挑む。

混ざらないものを混ぜる 金属学の常識をくつがえす

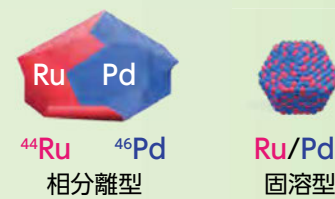
わずかな量しか地球に存在しないレアメタルに置き換わる物質を人工的に合成し、しかも優れた性能を備えた金属を作製できる未来を拓くのが、京都大学大学院理学研究科の北川宏教授が開発した「元素間融合」だ。「発見に大事なことは、教科書や常識を信じ過ぎないこと」と語る北川さんは、金属学の教科書では「混ざらない」のが常識とされるパラジウムと白金(Pt)が、ナノスケールでは混ざるといふ現象を見逃さなかった。

金属が「混ざる」とはどのような状態だろうか。金属を混ぜるには、異なる金属を高温で溶かすなどの方法があるが、全ての金属が混ざるわけではない。水と油のような関係にある金属元

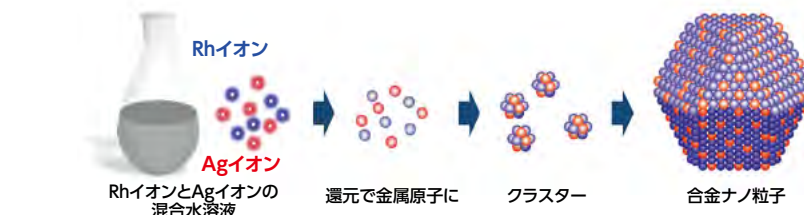
素同士は高温で混ざったように見えても時間が経つと分離し、原子レベルでは混ざらない。「体育館に男性と女性が50人ずついるとします」と、北川さんは原子を男女の集団に例える。「パラジウムと白金の場合、一見混ざっていても、実は男性だけ、女性だけの集団で固まっている状態」で、「相分離」と呼ばれる。これに対して、「男女がランダムに並んで手をつないだ状態」が、金属元素が原子レベルで混ざった「固溶体」である(図1)。



■図1 2種類以上の金属を混ぜる合金は「相分離型」と「固溶型」に大きく分けられる。相分離型は2つの相に分かれてドメイン構造をとる。固溶型は原子レベルでランダムかつ均一に混ざり合っている。



発見はまったくの偶然だった。10年以上前、水素吸蔵材料や燃料電池用触媒の性能向上のため、パラジウムと白金をナノ粒子にして水素吸蔵性能(水素を吸着、貯蔵、反応させる能力)を確認する実験をしていた。水素の吸蔵と放出を繰り返すうちに、吸蔵量が急に上がった。パラジウムナノ粒子の周囲を白金ナノ層が覆うコア・シェル構造だったのが、2種類の金属ナノ粒子が均一に混ざった固溶体に変化していたのだ。北川さんは、固溶状態へと



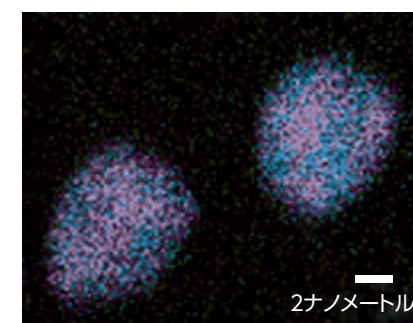
■図2 ロジウムと銀の合金ナノ粒子の合成。水溶液中で混合した金属イオンを同時還元して、異なる金属の集合体を形成する。

導く鍵はナノ構造に違いがないと仮説を立て、元素間融合の研究を始めた。

レアメタルを人工合成 天然を超える触媒活性

最初に挑んだのは、周期表でパラジウムの左右にあるロジウムと銀(Ag)を混ぜて、パラジウムと同じ性質を示す物質を合成することだった。しかしロジウムと銀は「混ざらない」金属である。北川さんの手法は、金属塩を水溶液状態にして混合水溶液を作り、同時に還元することにより2つが混合したナノサイズの合金粒子として取り出すというものだ(図2)。最適な条件を見つけたし、合金ナノ粒子として取り出すのに3年近くかかった。「結果が出るまで諦めないことが肝心」と北川さん。「混ざっただけでなく、人工パラジウムはロジウムや銀にはなく天然パラジウムが持つ水素吸蔵性能を持っていました」。

埋蔵量が少なく高価なレアメタルであるパラジウムの人工合成は新聞の1面でも報道された。しかし実用化は困難だった。人工パラジウムを合成するために、より高価なロジウムを使うからだ。そこでロジウム自体を安く合成することを次の目標とした。周期表上



■図3 合成された人工ロジウムの電子顕微鏡による元素マッピング。紫はルテニウム、青はパラジウムを示し、1つのナノ粒子中にルテニウムとパラジウムが原子レベルで完全に混ざっていることがわかる。

でロジウムの左右にあるルテニウム(Ru)とパラジウムは同じ白金族だが、ロジウムよりは安価で入手しやすい。ロジウムは大気汚染の原因物質である窒素酸化物を無毒化できる唯一の触媒で、一酸化炭素を無毒化する能力にも優れていることから、産業的なインパクトも大きい。2年半に及び試行錯誤の末に合成された人工ロジウムは、ルテニウムとパラジウムの割合を調整することで天然ロジウムの10分の1程度のコストを達成した(図3)。それだけではなく、触媒としての働きを調べると、有害な窒素酸化物や一酸化炭素をロジウムよりも低温で無毒化できる優れた活性が明らかになった。

物質の電子状態を解析 ロジウムと類似の結果

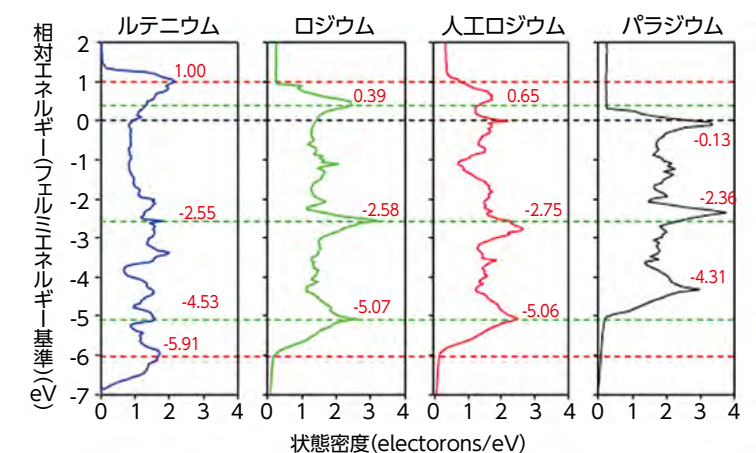
単純なアイデアながら誰も思いつかなかった元素間融合について、「白金とパラジウムは絶対に混ざらないと常識にとらわれていたら、ちょっとした疑問も無視してしまっていたと思います。無知の知だからこそ見つけれました」と、北

川さんは振り返る。

金属学の専門家ではなく、化学者として錯体やナノ粒子を研究してきた北川さんは、常に物質の電子状態を念頭に置いて目の前の現象を考えてきた。いわば「土地勘」があったことが、化学反応によって異なる元素を混ぜてナノ粒子化する原理の発見をもたらし、数々の人工擬元素の合成を実現した秘訣だ。

金属や半導体では、電子の振る舞いが物質の物理的・化学的性質、具体的には「電気を通しやすい」「光を出す」「化学反応を起こしやすい」などの性質となって表れる。各エネルギーにおける電子軌道の数は一様な分布ではなく、エネルギーの高い状態から低い状態まで物質固有の分布がある。エネルギー準位の密度分布が物質の性質を特徴付けるという。これを「状態密度」と呼ぶ。パラジウムとルテニウムのナノ合金から成る人工ロジウムの状態密度を解析したところ、ロジウムと非常に良く似ていることがわかった。パラジウムとルテニウムが原子レベルで固溶したことで、ロジウムと同様の電子状態が人工的に作り出されたのである(図4)。

この発見によって、目的とする元素の性質や特徴を別の元素を原子レベルで混ぜることで実現できる可能性が、実験だけでなく理論面からも示唆された。「将来、望んだ性質や機能を持つ合金ナノ粒子を創るためには、どの元素をどんな割合で混ぜればよいのか、理論的に予測できるようにしたい」と夢を描く。



■図4 金属材料内の電子のエネルギー分布を示す状態密度の理論計算結果。人工ロジウムとロジウムは、エネルギー状態を示すピークの位置と、幅や高さ(存在する割合)が良く似ていて、ルテニウムとパラジウムとは形状がまったく異なる。理論的にも人工ロジウムとロジウムの電子的特性が似ていることが明らかとなった。



■図5 パラジウムとルテニウムの合金ナノ粒子に、第3の元素を追加すれば、新たな性能が加わり用途開発につながる可能性を秘める。

元素間融合で創られる新物質の性質の予測原理を確立して設計の確度を高め、狙い通りの物質を合成できることを実証したいと考えている。

理論予測や構造設計 量産化技術の確立へ

ACCELの研究プロジェクトでは、北川さんを中心に合金ナノ粒子を合成し、そのナノ粒子の中で原子がどのように分布しているかを観測したり、触媒活性などの性質を測定したり、詳細に分析している。「得られた物質がまったく未知の構造のものなのか、教科書に書かれていない答えが真実なのかを知るためには、最先端の測定技術を使って確かめていくことが重要です」と北川さんは強調する。

元素間融合の可能性を確信できたのも最先端測定技術のおかげだった。「白金とパラジウムの固溶体を発見した時、最初は信じられませんでした。しかし放射光を用いた大型研究施設SPring-8や原子分解能を持つ最先端の電子顕微鏡、世界最高レベルの大強度陽子加速器施設のJ-PARCで観察した結果、間違いがないことが証明されました」。これらの最先端施設や装置は、原子・分子レベルで物質の形や性質を世界最高の精度で観察できる。

また、専門が異なる最先端のグループが研究結果を持ち寄って議論を戦わせていることもプロジェクトの強みだ。例えば、物性理論と理論化学という異

なるアプローチで、元素間融合の理論面での研究を進めることで理論予測の確度を高め、また合成や状態解析、触媒機能解析のチームが垣根を越えた議論を行っている。原子レベル、ナノスケールでの構造を解析し、新しい機能がなぜ発現されるのかという原理を明らかにし、新しい材料を体系的に創出する仕組みを構築していく狙いだ。

触媒分野が専門で、企業の最先端の現場で活躍している岡部晃博プログラムマネージャーの存在も大きい。社会のニーズや実用化という視点から研究の方向性を示すのがプログラムマネージャーの役割だ。「化学工業からヘルスケアまで、さまざまな分野で新材料として活用できる可能性があります。岡部さんの社会のニーズに関する豊富な知識は、自分たちの発想にはなかった使い方を提案してくれます」。

合成された合金ナノ粒子の量産化を見据え、金属メーカーもプロジェクトに加わり量産化技術の検討を進め、サンプルを実際に企業に提供して評価を求めるなど、実用化への道筋を探っている。「自分の研究が社会とどうつながっているかを意識するだけで基礎研究が進みます」と北川さん。「知的好奇心を追求しつつ、社会に貢献していきたいですね」。

活性や耐久性を向上 元素3つ以上の融合に挑戦

北川さんの研究室ではルテニウム

とパラジウム以外の組み合わせでも新たな合金ナノ粒子を生み出している。「人工ロジウムなど2元素系のナノ粒子を実現できたので、3元素系やもっと元素を増やしたナノ粒子の実現に向けた研究を進めています」。ルテニウムとパラジウムに、さらに第3の元素を加えることで、触媒活性や耐久性の向上を実現しようとしている(図5)。

118種類の元素のうち金属元素は50ほどで、2種類の元素の組み合わせは1250種類近くになる計算だ。「混ざらない組み合わせの方が多く、実際に合金として使用されている組み合わせは、そのうちの3割程度にしか過ぎません。混ざらないというのは経験的に知られていたもので、混ざらない理由については完全には研究されてきませんでした」。

混ざらない組み合わせの山にはきつと宝が眠っていると、北川さんは確信している。元素間融合によって、これまで混ざらないと考えられていた元素の組み合わせでも、自在に混ぜられる可能性が広がった。狙った材料や物質を合成できる組み合わせを探るため、北川さんは118の元素の膨大な組み合わせに果敢に挑み、望ましい性質や物性を引き出すための新しい地図を描いていく。



Q.

挑戦したい
元素

A. テクネチウム

モリブデンとルテニウムを元素間融合して、人工テクネチウムを合成してみたいですね。テクネチウムは1947年に命名された放射性元素です。自然界には存在しないという不思議な元素なので、合成できてもテクネチウムと同じ性質なのかは調べようがありませんが、存在しないものを創るからこそ面白いですね。