

夢の合金



京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 教授
北川 宏

全ての貴金属元素 8 種を 10^{-9} m = 1 nm (ナノメートル) 程度のナノ粒子中で均一に混合することに、5,500 年の合金開発の歴史で、初めて成功した。多種の元素を混ぜると元の元素固有の性質が失われ、新たな個性を持った原子として生まれ変わることが最近明らかになりつつある。

合金の誕生と歴史

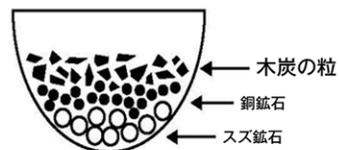
石器時代の後に青銅器時代が登場する。人類にとって化学の始まりであり、合金の誕生である。純粋な銅は展延性のために柔らかすぎて武器や道具にはならないが、銅 (Cu) にスズ (Sn) を 10% くらい混ぜた合金は硬くなり武器や道具となる。Cu と Sn は比較的融点が高いので、合金にするには 1,000 °C 以上の高温を必要としないために、より高温を必要とする鉄 (鉄

器時代) よりも先に誕生した。酸化状態にある銅鉱石やスズ鉱石を 0 価の金属に戻す還元剤は、我々がバーベキューで使用する、木を蒸し焼きにした木炭である。「ものけ姫」の映画で描かれているように、昔の製錬は山の中で行われていた。木炭の原料である木が豊富に存在するからである。図 1 のように、銅鉱石やスズ鉱石の上に木炭の粒を乗せ、釜の中で蒸し焼きにすることで、銅鉱石やスズ鉱石に含まれる酸素が木炭の主成分である炭素と結合し一酸化炭素や二酸化炭素として釜の外へ放出され、同時に Cu イオンや Sn イオンが金属に還元され、熔融し、合金化する。太古の昔に化学のとんでもない天才がひらめいたのかもしれないが、切っ掛けは自然災害ではないかと想像する。土壤中に銅鉱石やスズ鉱石が豊富に存在する森林で、雷や乾燥などにより火災が自然発生し、鎮火した後に燃



PRIMITIVE FURNACE OF THE BRONZE ERA.

図 1 青銅器時代の製錬の想像図



え尽きた山の中に入っていった人が、土や岩石でなくキラッと光る硬い物質を見つけたのではないかと。つまり、森林火災で木が倒れ、CuやSnが多く含まれる土壌に覆い被さり、蒸し焼きになり、青銅が偶然に誕生したのではないかと。そうだとすると、燃え尽きた山の中でキラッと光る硬い物質を見つけ、生成過程を想像し、論理実証主義的に仮説を立て、模擬実験を行って証明したとすると、やはりとんでもない天才であると思う。見逃さない観察眼、あれこれと想像や妄想する力、論理的に考察し実証する力を兼ね備えているからだ。その後、銅にニッケル(Ni)を混ぜた白銅が登場し、人類は銀白色の鏡を手に入れた。石器時代には土・岩石、草木、水しかなかったわけだが、人類が銀白色に輝く白銅を目にして以降、人間のDNAには光り輝くものに対する憧れが刻まれ続けたものと思われる。これら合金や鉄の誕生は中世の錬金術にも繋がっていく。鉄(Fe)やCu、Niなどの卑金属から金(Au)などの貴金属を造ろうとしたわけだ。勿論、核(核融合)反応を使わない限り元素を変換することはできないが、中世の錬金術で培われた基礎技術が現代化学の合成技術などの礎となっていることから、錬金術(Alchemy)が化学(Chemistry)の語源となっている。現代の化学者は錬金術師に畏敬の念を持っていると言っても過言ではない。確かに、現代の化学では、豊富で安い原料から高機能・高付加価値な物質や製品を作ろうとしているわけだから、動機は今も昔も同じである。

さて、18世紀になり、産業革命がおこる。製錬に使う還元剤が「木炭」から「石炭」に変わった。コークス製鉄法の発明である。石炭は草木の植物に加えて生物が一緒になって低地などに堆積し炭化したものである。平野や盆地で採掘できる。その結果、製錬所が山間部から平野部に移り、平地に都市が形成され

ていく。その一方で、木炭の主成分は炭素(C)、水素(H)であるので、燃やしても二酸化炭素(CO₂)と水蒸気(H₂O)しか出ない。他方、石炭は植物・生物由来であり、CとH以外に、硫黄(S)や窒素(N)を含むためSO_xやNO_xと呼ばれる硫黄酸化物や窒素酸化物が大量に大気中に放出される。18世紀における石炭への転換で森林伐採による自然破壊は止まったが、皮肉なことに150年から200年ほど経って人類に深刻な大気汚染をもたらすことになる。

合金は異種元素が原子レベルで混ざっているの？

世の中には、水と油の関係のように、どう工夫しても混ざらない組み合わせがある。例えばFeとCuは原子レベルでは混じり合わない元素同士で有名である。実は社会で使用されている合金の大部分は混じり合わない元素同士で構成されており、残念ながら、異なる金属元素間の相乗効果を利用して元素の潜在能力を最大まで引き出してはいない。安定な金属元素は放射性同位体を除き約60種あり、その組み合わせは2元素合金で1,800程度(60×59÷2)存在する。その内、任意の割合で原子レベルで混ぜられるのは3割以下であり、実は7割以上の合金の組み合わせを人類は未だ利用できていないことになる。一般に合金は「複数の金属が混ざったもの」と定義されるが、金属組織の観点からは、原子レベルでは混ざらず複数の相に分かれた「相分離型」と原子レベルで混ざっている「固溶型」の2つに大きく分けられる(図2)。相分離型は均一ではなく、実は合金の7割以上はこの構造をとる。例えば、アルミニウム合金であるジュラルミンは相分離型合金である。アルミニウムは軽量だが銅やマグネシウムを添加すると強度が劇的に向上する。軽量で強度が高いために第一次世界大戦で戦闘機の機材として使用され始め、現在でもアタッシュケースや窓枠など

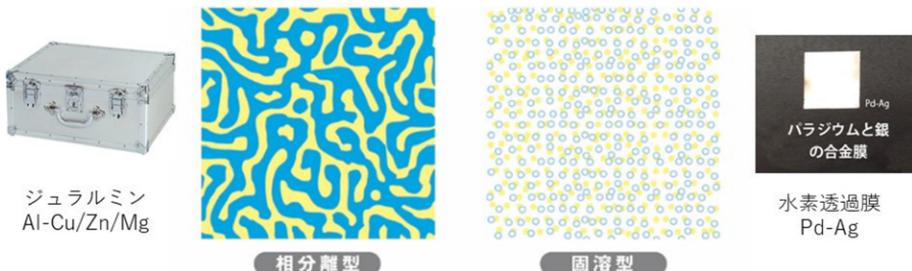


図2 相分離型合金と固溶型合金のイラストと具体例

の建材に利用されている。他方「固溶型」は、異種原子が原子レベルでランダムに、かつ、一様に混ざっている固体状態を意味し、水素分離膜に使用されているパラジウム (Pd) と銀 (Ag) の合金 (Pd-Ag) は典型的な固溶合金である。ちなみに「固溶」の液体版が「液溶」であり、異なる分子がランダムに一様に混ざっている液体状態を指す言葉である。ウイスキーや焼酎、スピリッツの主成分である水とエタノールは0から100のモル%比で自由自在に混ぜることができ、液溶状態にある。

現代の錬金術の切っ掛け

2000年までは白金 (Pt) の市場価格は1,500円/g程度で安定していたが、自動車排ガスの規制強化や燃料電池の普及にともなってリーマンショックに至るまで、Ptの市場価格が4倍以上に高騰した。そのため、当時、Ptよりも安価なパラジウム (Pd) が代替元素として自動車産業や化学産業で使用され始め、その結果、Pdも次第に高騰していき、今ではロシアのウクライナ侵攻とあいまって、Ptよりも2倍程度価格が高くなっている。Pdの最大産出国がロシアであるからだ。リーマンショック直前には、高騰し続けるPdが日本でも大きな社会問題となったために、この問題に取り組もうと考えた。2008年4月に研究室に入ってきた学部4年生の草田康平君 (現在、京都大学 白眉センター特定准教授) に、「Pdを、周期表でその左側にあるロジウム (Rh) と右側にある Ag を混ぜてつくって欲しい」と頼んだ。草田君からは「核融合するわけじゃないのだから、Pdはできないと思います。中世の錬金術みたいなことをしようとしています」という反論が返ってきた。それに対して私は、「Pdをつくると言っているのではなく、Pdと同じような性質をもつ合金をつくれるのでは」と返事しました。Pdよりも電子が1つ少ないRhと1つ多いAgが原子レベルで混ざって金属結合し、1つ少ない電子と1つ多い電子が自由電子となって結晶全体に広がって平均化されたら、Pdと同じ電子配置になると考えたわけです。

2年ほど合成は失敗の連続であったが、ブレイクスルーをもたらしたのは「非平衡化学的還元法」だった。金属の種類によっては、水と油のように分離して混ざらない組み合わせもある。このような組み合わせで

あっても、それぞれのイオンを含む溶液であれば、それらイオンが均一に混ざった状態をつくることのできる。これを同時還元させれば、金属元素が混ざるのはないかと考えたわけである。RhとAgの場合は、硝酸ロジウムと硝酸銀の混合溶液を予め調製し、還元剤に滴下した。ところが、金属は還元しやすさが異なるため、普通では、各金属がそれぞれのタイミングで還元し、混ざることはない。そこで考えたのが、強力な還元剤を用いて急激に還元させる「非平衡化学的還元法」だった。還元剤をエタノールからより還元力が強力なトリエチレングリコールに変え、さらに温度を200℃まで上げて、その中にRhイオンとAgイオンを含む溶液をスプレーで噴射し、急速還元した (図3)。ゆっくりやると別々の金属に相分離してしまうが、急激に行くと混ざってしまう。非科学的な表現だが、元素に考える隙を与えないのがコツだ。こうして、ナノスケールではあるが、RhとAgが原子レベルで混ざった固溶合金をつくることに成功した¹⁾。これまで教科書や専門書では混ざらないとされた2種類の金属が混ざったことは大きな驚きだったが、水素吸蔵性をもたない元素からできているRh-Agナノ合金が、Pdのように水素吸蔵の性質を示すことが、さらに世界を驚かせた²⁾。しかしRhとAgから、Rhよりも安価なPdをつくったという点で、この成果自体は「社会的価値がない」という評価を受けることになった。

社会的価値のある元素間融合へ

Rh-Agナノ合金は実用価値がないと評価されたことで、今度はRhを、周期表でその両側にある元素のPdとルテニウム (Ru) からつくことにした。そして2014年、非平衡化学的還元法により、Rhの性質をもつPd-Ruナノ合金をつくることに成功した³⁾。Rhは自動車排ガスの成分の1つであるNO_xを浄化できる触媒能を有している唯一の元素である。地球環境への影響から、自動車の排ガス規制はますます厳しくなり、排ガス浄化触媒の性能向上やそのためのコストが問題となっている。このような事情からRhの需要は増え、2022年の最高値は1g当たり10万円を超えた。これは金の価格の10倍以上である。一方、同様の触媒能を有するPd-Ruナノ合金は、製造に手間がかかるとしても、金属材料の価格は10分の1程度である。その上、Rhよりも触媒活性が高いことがわかった。

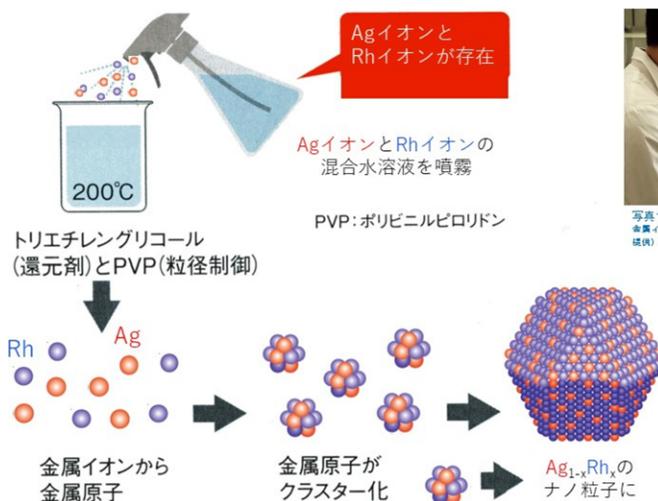


写真1 非平衡化学的還元法によるナノ合金の合成
金属イオンを含む溶液を強力な還元剤にスプレーしている (高田 敬典 提供)

図3 溶液還元法による固溶合金ナノ粒子の作製

このようなPd-Ru ナノ合金に対する期待は非常に大きく、「元素間融合」の有用性も認められることになった。

ところがPd-Ru ナノ合金は耐久性が低く、触媒として繰り返し使用できない。これは、Pd-Ru ナノ合金が高温にさらされたことにより、原子が拡散して固溶構造が崩れるために起こっていた。そこで、配置エントロピーを増大させることにより、ナノ合金の原子配置の安定化を図ることにした。実際の操作では、Pd-Ru ナノ合金をつくる際に第3の元素を加えた。こうして金属の結晶格子に入る元素の種類の選択肢を増やすことで、配置エントロピーは増大し、その結果、ギブスの自由エネルギーが減少するので合金内原子配置が安定化する。

この発想は、2004年に台湾・国立清華大学の葉均蔚 (Jien-Wei Yeh) 教授らが提案した「ハイエントロピー合金」から得たものだった。ハイエントロピー合金とは、5種類以上の元素が原子レベルでほぼ等比率で混ざっている多元系合金のことで、ハイエントロピー効果のために従来の合金には見られない力学特性を示すものや、耐熱性や耐腐食性に優れた合金が見つかった。ただ、ハイエントロピー合金の研究は、構造材料では進んでいるものの、ナノサイズ合金ではあまり行われていない。PdとRuに、第3の金属元素(M)として、Rh、イリジウム(Ir)、Pt、Au、Ag、Cuのいずれか1つを加え、非平衡化学的還元法

によって3元素のPdRuM ナノ合金の合成に次々と成功した。

貴金属8元素合金へ

貴金属と呼ばれるのは、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、オスミウム(Os)の8元素である(レニウム(Re)を含める場合もある)。これらは、極めて希少な元素であるにも関わらず、現代の社会において家庭から産業界まで、あらゆるところで使用されている必要不可欠な元素である。これら8元素は元素周期表上で8族から11族の互いに隣接しあう元素群であるが、青銅器時代から約5,500年の歴史においても、貴金属8元素全てを均一に混ぜあわせた報告例はなかった。

これら8元素は、周期表上で隣り合う元素群であるにもかかわらず、それぞれ異なる特徴を有している。例えばAuは融点が1,000℃程度で軟らかく安定で、Agは良く電子を運び、Pdは常温常圧で水素を大量に吸蔵でき、Irは硬く変形しにくく、Osは3,000℃を越える極めて高い融点を示す。貴金属が最も利用される例として、「触媒」がある。「触媒」とは、一般に、ある化学反応を促進させる物質である。触媒を利用した化学反応(触媒反応)は、触媒表面に吸着した分子や中間体(生成物になるまでに経由する不安定な物質)が他の原子と結合したり、結合が開裂したりすることで進行する。特に不均一系触媒と呼ばれる固体触媒では、反応分子が触媒表面に吸着するエネルギーが

強すぎても弱すぎても反応は上手く進行しない。つまり、反応に関与する分子や中間体に、適当な吸着エネルギーを与えるような表面を有する触媒が高活性を示すことになる。貴金属の場合、Au や Ag は安定で反応不活性である一方、Au や Ag 以外の6 元素は特異的に様々な反応において高い触媒活性を示すことが知られている。例えば、Pt は燃料電池触媒、Rh は自動車の排ガス (NOx) 浄化触媒、Ru は一酸化炭素の酸化触媒、Ir は水電解触媒、Pd はクロスカップリング触媒、Os は水添触媒で有名である。これら6 元素は、貴金属でありながら Au と Ag からは区別され白金族と呼ばれており、Au と Ag が一般的に触媒能を示さないのと対照的に、いずれも極めて優秀な触媒活性を示す。では、それぞれ異なる特性を示す8 元素を原子レベルで均一に混ぜ合わせた合金はどのような特性を示すのだろうか？

2022 年に、上で述べた非平衡合成法を用いて、貴金属全8 元素を均一に原子レベルで混合し、貴金属8 元素ナノ合金の作製に世界で初めて成功した⁴⁾。ナノ合金の結晶構造は、原子分解能走査透過型電子顕微鏡

および大型放射光施設 SPring-8 における粉末 X 線回折実験により明らかにした。図4 は走査透過型電子顕微鏡による元素マップであるが、各粒子全体に渡って、8 元素すべてが均一に分布していることがわかる。また、X 線回折によりこの粒子は単一の面心立方構造であることが分かった。これらの結果より、初めて貴金属8 元素すべてが原子レベルで混合したナノ合金が作製されたことが示された。

鈍才元素が秀才元素を凌ぐ

多元素の混合によって生み出された新しい電子状態がどのように物性に影響するかを検証するために、触媒反応の一例として水素発生反応 (HER) 触媒活性について酸性溶液を用いて三電極式測定法で調べた。貴金属8 元素合金触媒は、水素発生反応において基準とされている実用化されている Pt 電極に比べ10 倍以上も高い活性を示すことが明らかとなった (図5)。実は2 年前の2020 年に白金族の内、Os を除く5 元素 (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) を混合した多元素ナノ合金が水素発生反応に対して高活性を示すことを報告してい

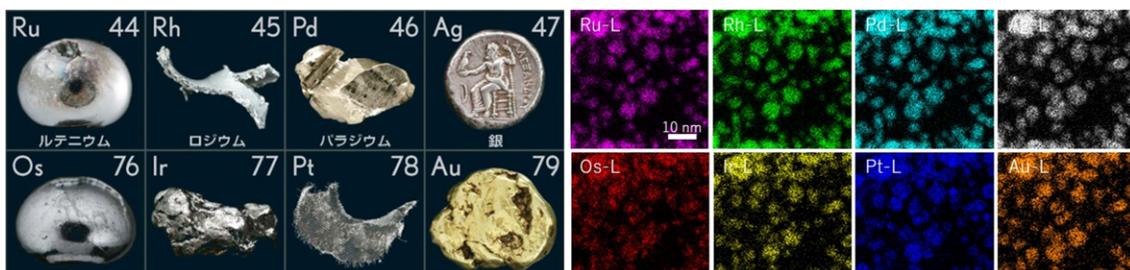
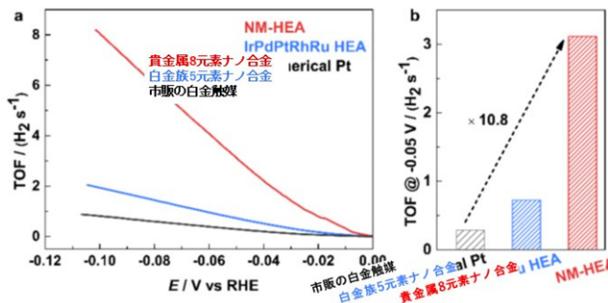


図4 左図：貴金属8 元素 (単体金属) の写真, 右図：貴金属8 元素合金の走査型透過電子顕微鏡/エネルギー分散型蛍光 X 線分析による元素分布図



触媒劣等生のOs, Ag, Auを加えたにもかかわらず秀才5元素チーム (RuRhPdIrPt) を越えた

図5 水素発生反応 (Hydrogen Evolution Reaction) における触媒活性比較

る⁵⁾。今回、面白いことに、単独では水素発生反応に不活性な金、銀、オスmiumをこの5元素に加えたにも関わらず、その活性が4倍以上になることが分かった。言い換えれば、HERの秀才5元素を混ぜるとPtに比べて2倍強に活性は上がるが、そこにHERでは鈍才の3元素を加えると格段にさらに活性が上昇する。これは、多元素化によって電子状態が大きく変化することで、不活性だった元素の特性が大きく変化し活性化したり、優秀だった元素が鈍才元素と交わることによりさらに高活性になったりする変化が生じた結果と考えられる。

おわりに

貴金属全8元素を自在に原子レベルで混合する技術を確立したことで、貴金属原子を任意の組成で均一に混合することが可能となった。これにより、従来から高い活性を示す貴金属触媒の性能を更に向上できる可能性が大きく広がった。また、ある触媒反応において高活性を示す秀才元素に低活性な鈍才元素を混ぜると格段に活性が向上するというゲームチェンジも起きる。さらに、貴金属を自在に制御することにより、ごく小数の優れた元素に依存する材料開発ではなく、多種多様な元素の組み合わせを選択し、価格や供給情勢に適した材料を選択することが可能になるかもしれない。また、このような合金触媒の安定製造に向けたフロー合成法の開発にも成功している。熱的および化学的安定性と、多種の元素が織成す多彩な表面構造をもつ多元素ナノ合金は、従来の金属触媒では達成されなかった複雑な高難度触媒反応において、高活性と高耐久性を兼ね備える夢の触媒となる可能性を秘めている。例えば、低温で高活性を示す排ガス浄化触媒、高活性・高耐久性を有する水解触媒、プラスチックをモノマーへと分解して現在世界的に問題となっている海洋プラスチックごみの削減に資する触媒など、これまで実現不可能と思っていた反応が達成される可能性がある。2022年度から、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」の、産官学の長期大型プロジェクトとして、省稀少元素化かつ省エネ地域資源循環に資する多元素ナノ合金触媒の開発に取り組んでいる。

最後に、全く別の話だが、ふと、やはり能力別クラスは駄目でないかと思ってしまう。多様性を担保して

おかないと新しい発想は生まれない。異なる思想や考え、文化、人種が交わる時に、新しい化学反応とも言えるイノベーションが起こると同じだ。異物がある臨界濃度を超えると一次相転移を引き起こす現象と似ている。

参考文献

- 1) J. Am. Chem. Soc., **132**, 15896-15898 (2010).
- 2) https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudo_palladium
- 3) J. Am. Chem. Soc., **136**, 1864-1871 (2014).
- 4) J. Am. Chem. Soc., **144**, 3365-3369 (2022).
- 5) Chem. Sci., **11**, 12731-12736 (2020).