NU7

National University Seven

国立七大学の総合情報誌

2023. 11 No.50

講演録

現代の錬金術

多元素ナノ合金の開発と
グリーン・トランスフォーメーション

京都大学大学院理学研究科教授・北川宏

講演録

快人 川上音二郎の変

漫画家・長谷川法世

七大学情報

第62回七大戦、総合優勝は東京大学!!!

学士会

目次

NU7
National University Seven
国立七大学の総合情報誌
2023.11 No.50

7 UNIV.
第 62 回七大戦、総合優勝は東京大学 !!! 01

7 MEMBERs
会員ギャラリー 写真「笠間の菊」「瓢箪ランプ」 西村　公宏

7 LECTURE 関西茶話会（2023 年 4 月 15 日（土）開催）
「現代の錬金術　多元素ナノ合金の開発とグリーン・トランスフォーメーション」 03
北川　宏（京都大学大学院理学研究科教授）

7 LECTURE 九州講演会（2023 年 5 月 17 日（水）開催）
「快人 川上音二郎の変」 10
長谷川　法世（漫画家）

7 UNIV. **七大学情報** 17
第 62 回七大戦 競技結果　17／七大学生協書籍ランキング　44

7 ALUMNI **同窓会案内・開催報告** 25

7 MEMBERs **会員通信** 30
会員活動報告
「学士会ミニプレゼン会特別会『よく生きる、を社会的共通資本から考える』」
小原　太・村尾　昌大
「モンゴル語の呼びかけ表現について」 西村　僚之佑
会員著作物紹介　32／原稿募集のご案内　35

7 NEWS **学士会・学士会館だより** 36
学士会 Web 名簿閲覧システムのご利用の手引き　40

7 NEWS **Discover Gakushikaikan（10）** 42
「学士会館美容室」

7 STAFFs **編集委員コラム** 46

7 NEWS **学士会館精養軒よりご案内** 表 3

JOIN US ! **学士会の紹介** 表 4

表紙写真：九州大学写真部　眞鍋洋一郎

「彼岸花」
鰐鳴八幡宮（山口県）にて撮影

第50回 関西茶話会

開催日 2023年4月15日（土）
会　場 京都大学楽友会館

現代の錬金術
多元素ナノ合金の開発と グリーン・トランスフォーメーション

きたがわ ひろし
北川 宏

京都大学大学院理学研究科教授

PROFILE

1986年京都大学理学部卒業。1991年京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻修了。同年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手。1994年北陸先端科学技術大学院助手。2000年筑波大学助教授。2003年九州大学大学院理学研究院教授。2009年より現職。専門分野は固体物性化学、錯体化学、無機化学、ナノ物質化学。

合金の誕生

森林火災が起きると、木々が倒れ重なって蒸し焼きになり、木炭が生成します。このとき、森林の土壌が酸化銅と酸化スズを多く含んでいると、それらの酸素が木炭の炭素と結びついてCOやCO_2が発生し、一方で銅とスズは高温下で化合し、青銅が生成します。

紀元前3000年頃、人類は森林火災後の焼け跡に入って地面に輝く青銅をみつけ、それが非常に硬いことに気付き、農具や武器に利用し、やがて自分たちで青銅を合成しはじめたのだと思います。合金が化学の始まりだったのでしょう。

当初は釜の温度を約800℃までしか上げられず、融点の低い銅やスズしかとかすことが出来ませんでした。やがて1,000℃以上に上げられるようになると製鉄が始まり、銅にニッケルを混ぜた白銅も登場し、鏡が作られました。

こうした金属の製錬には木炭が必要なので、製錬は木の多い場所山間部で行われました。

木炭から石炭へ

産業革命前は製錬を行う際の還元剤

となる木炭を作るために山で暮らす人も多く、森林伐採がなされていました。木炭の主成分はCとHとOなので、燃料にするとCO_2のみが放出されました。

18世紀半ば、産業革命が起きると、人々は製錬時の還元剤を木炭から石炭に切り替え、石炭の採れる平野や河口付近で製錬を行うようになり、平野部で都市が発展しました。

石炭は枯れた草木の堆積物に動物や昆虫の死骸が混ざって生成します。硫黄や窒素を含むので、燃料にするとSO_x（硫黄酸化物）やNO_x（窒素酸化物）が放出され、環境汚染が深刻化しました。

金属を混ぜるのは難しい

多くの人は「合金は金属同士が原子レベルでよく混ざったもの」と思っています。確かに銀とパラジウムは原子レベルでよく混ざります。こうした合金を「固溶型」といいます。

一方、ひとつの塊のように見えても、原子レベルでは分離している合金もあります。これを「相分離型」といいます。例えばジュラルミンは、アルミニウムに、銅、亜鉛、マグネシウム等の金属を混ぜて作った非常に硬い合金ですが、原子レベルでは混ざっていません。

金属元素は放射性同位体を除くと約60種類あるので、二元系合金（2種類の元素からなる合金）は60種×59種÷2≒1800組あり得ます。

しかし、青銅器時代から5000年以上経た今も、人類は7割以上の金属元素を原子レベルで混ぜられません。その代表が鉄（原子番号26）と銅（同29）で、どちらも安価です。ところが、周期表で両者の間にあるコバルト（同27）とニッケル（同28）は値段が1,000〜1万倍も高価です。

20年くらい前に私は「鉄と銅を混ぜて、コバルトやニッケルを作れたらいいな」と妄想して金属学の先生方を呆れさせ、「北川さんは化学が専門で金属を知らないから、そんなことを考える。金属の専門家は混ざらないと分かっているものを混ぜようなんて思わない」と言われていました。

希少で貴重な白金族

ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の6元素を「白金族」といいます。

ルテニウムをハードディスクに数nm塗布すると、記憶容量が飛躍的に増大します。

ロジウムは性能のよい万能な触媒ですが、大変高価なので、排ガス浄化触媒にのみ使用されています。NO_xを窒素と水蒸気に分解し無害化出来るのはロジウムだけだからです。その他、指輪の着色（耐アレルギー）やめっき（耐摩耗）にも使われています。

パラジウムは医薬品や工業材料になる有機物質をクロスカップリング反応で合成するときの触媒です。2010年、根岸英一先生（1935-2021）や鈴木章先生（1930-）はこの研究でノーベル化学賞を受賞しました。

オスミウムは非常に硬く、万年筆の

ペン先に塗布すると摩耗しません。

イリジウムも非常に硬くて錆びません。水を電気分解して水素を取り出す際の最良の触媒で耐久性も高いですが、埋蔵量が最も少ない元素のため、水素社会を目指す今、争奪戦が激化しています。

白金は燃料電池などに使用され、産業界が重視しています。

これら白金族に金と銀を加えた全8元素を「貴金属」といいます。

元素融合は元素戦略になり得るのか～パラジウムの合成

金属ナノ粒子の研究をしていた頃、優秀な触媒の白金族が高価なために使用されないのを見て、「人工合成出来たらいいな」と妄想し、ロジウム（原子番号45）と銀（同47）を1対1で混ぜ、パラジウム（同46）を合成することに挑戦しました。

電子は金属の中で自由電子となって動き回っています。

私は「ロジウムと銀の電子数は45個と47個だから、この2つを合金に出来れば、電子の数は平均46個になり、パラジウムと似た性質を持つはず」と考えました。価電子の数が金属の性質に影響するからで、まさに現代の錬金術です。

ただし、バルクの銀とロジウムは小さく粉砕しても原子レベルまでは粉砕出来ず、混ぜることは出来ません。また、金属を加熱して液体にすれば液相で原子レベルで混ざることがありますが、ロジウムと銀は液体にしても相分

離します。そのため、先生方からは「アホ*か」という顔をされました。

しかし、私は「創造は夢と妄想から始まる」と思っているので、「出来る・出来ない」ではなく、「これが出来たらおもしろい」で判断し、研究を始めました。

＊関西弁で言うところの意味。

化学的手法でナノ粒子合金を作る

私は「金属イオンは水などの液体には溶けるので、金属イオンに電子を与えて還元して急冷すれば、同じ原子同士で凝集する前に異なる原子とも凝集し、結果的に本来混じるはずのない元素同士が混じり合うかもしれない」と考え、2年半かけて方法を開発しました（**図1**）。

まず、銀とロジウムの両イオンを水に溶かしました。次に、還元剤のトリエチレングリコールを200℃に熱し

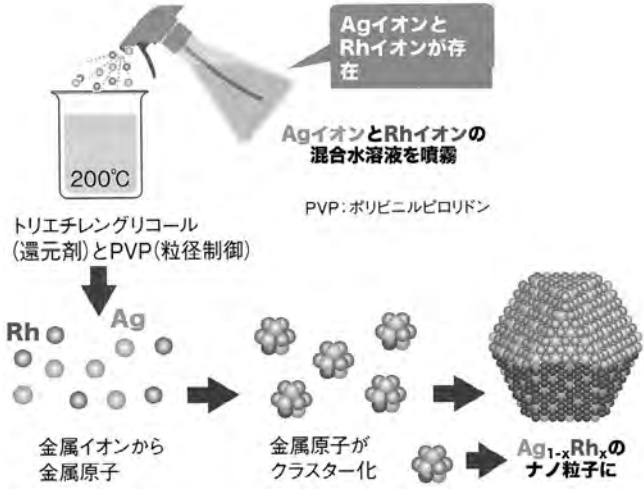

図 1

て還元性を高め、ここに水溶液を噴霧しました。

すると銀とロジウムのイオンが原子に同時還元され、凝集して合金ナノ粒子を形成しました。電子顕微鏡で観ると、1 粒に約 50〜100 個の原子が凝集していました。

この還元反応の直後、ゆっくり冷却する実験と急速冷却する実験を行い、それぞれ生成したナノ粒子を大型放射光施設「SPring-8」で硬 X 線光電子分光実験により検証すると、前者では銀とロジウムが相分離していましたが、後者では銀とロジウムが原子レベルで混じり合っていました。

人工擬パラジウム合成の意義

常温常圧下で銀とロジウムは水素を全く吸いません。しかし、パラジウムは自分の体積の 935 倍の水素を吸うので、「この合金が水素を吸えば人工パラジウムといえる」と考えました。

そこでロジウムと銀をさまざまな比率で混ぜて合金を作り、水素を吸わせたところ、1 対 1 で混ぜたときに最も多くの水素を吸いました。しかし、同じサイズの天然のパラジウムはその倍の水素を吸うため、「人工パラジウム」とはいえず、「人工擬パラジウム」と名付けました。

この合成成功は 2010 年 12 月 30 日、読売新聞で「『レアメタル』初の人工合成」と報じられ、翌日には朝日新聞でも報じられました。

しかし、材料のロジウムがパラジウムの約 10 倍も高価なため、社会実装が出来ません。そのため、この合金開発はサイエンスとしては貴重でしたが、社会的価値は無でした。

ロジウムの合成

そこで次に、ルテニウム（原子番号

44）とパラジウム（同 46）を混ぜて高価なロジウム（同 45）を合成することに挑み、1 年半後の 2014 年、高温下で合成に成功しました。

問題は、生成した人工ロジウムの NO_x 浄化率（NO_x 還元活性）です。この値が 100% なら、人工ロジウムは排ガス浄化触媒として有用です。

私はルテニウムとパラジウムをさまざまな比率で混ぜた人工ロジウムを作り、NO_x 浄化率を調べました。

すると、どれも 300〜400℃ の高温になれば、NO_x をほぼ 100% 無害化しました。また、パラジウムの割合を 10% 増やすだけで、触媒能は劇的に向上しました。

ただし、実験 1 回目は天然ロジウムを凌駕し、低温で NO_x を無害化しましたが、2 回目以降はさらに温度を上げないと同じ触媒能が発現しません。

電子顕微鏡で詳しく観ると、実験前はパラジウムとルテニウムが原子レベルできれいに混ざっていましたが、実験後は相分離していました。二元系合金は熱力学的に不安定なのです。

ハイエントロピー効果とは

この不安定さを克服するために思いついたのが、「ハイエントロピー効果」です。

これは「5 種類以上の元素をほぼ同率で混ぜると、各元素が原子レベルで混ざり合ったハイエントロピー合金になる」という発見で、2004 年に台湾国立清華大学の Jien-Wei Yeh 教授と英国オックスフォード大学の Brian Cantor 教授がほぼ同時に発表しました。

構成元素数が多いほど、また、合金の結晶内で各元素の配置がランダムであるほど、エントロピーは増大し、合金の安定性が増すのです。

三元系合金にした方が耐久性向上

そこで、ルテニウムとパラジウムにロジウムを加え、三元系合金を作って 1,000℃ という高温を 10 時間続けて触媒能の耐久性を調べたところ、1 回

目から 20 回目まで全く劣化しませんでした。電子顕微鏡で観ると、材料の三元素は分離せず、混和状態を維持していました。これがハイエントロピー効果です。

その後、第 3 の元素としてマンガン、銀、銅、金、レニウム、タングステンなどを加え、三元系合金の特性をどんどん調べていきました。

世界初、ナノ合金製造装置の開発

私たちは手作業で沸騰直前の有機溶媒に金属イオンの水溶液を噴霧し、合金を作っていましたが、この方法は有機溶媒の蒸気による爆発の危険が高かったため、企業の方々からは「この手法では社会実装出来ない」と言われました。

そこで、合金を効率的に安全に製造する装置を開発しました。複数の金属イオンを溶かした水溶液を、密閉されたフローリアクター内で最大 450℃、400 気圧という高温高圧下で一気に還元剤に混ぜ、複数の金属イオンを急速還元させることで固溶ナノ合金を形成させ、すぐに減圧冷却して常温常圧下で得るという装置です。

今では 90 種類の金属塩溶液を用意し、さまざまな比率で混ぜ、一日あたり約 30 種類の合金を全自動で製造出来ます。

三元系合金、四元系合金の合成

この装置により、ルテニウムとパラジウムに、銀、金、イリジウム、白金、ロジウム等を加えた三元系の固溶ナノ合金を製造しました。

パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウムを混ぜた四元系固溶ナノ合金も製造しました。

この装置のおかげで、安価で安定的な合金量産化が実現しました。

世界初、9 元素の合金化

白金族 5 元素に鉄、コバルト、ニッケル、銅を加えた全 9 元素で世界初の固溶ナノ合金を作りました。

材料の鉄の結晶構造は体心立方格子、ルテニウムとコバルトは六方最密格子なのに、この合金は（展延性のある）面心立方格子になったので驚きました（**図 2**）。

図 2

4 族～15 族までの 15 元素を合金化

上述の 9 元素に、4 族のチタン、13 族のガリウムとインジウム、14 族のスズ、15 族のビスマスとアンチモンと、広範囲から全 15 元素を混ぜ、固溶ナノ合金を作りました。

3d 遷移元素の合金化

3d 遷移元素は、電子が 3d 軌道を埋めていく過程にある元素のことで、スカンジウム（原子番号 21）から亜鉛（同 30）までを指します。これら全 10 元素を等モルずつ混ぜて固溶ナノ合金を作ると、スピネル構造になりました。

世界初、白金族全 6 元素を合金化

2020 年、白金族全 6 元素で固溶ナノ合金を作りました。白金族の 6 元素はいずれも異種反応競技の世界トッププレーヤーで、この謂わばドリームチーム合金を触媒にすると、従来の金属触媒では不可能だった高難度電極反応（エタノール完全酸化）が実現しました。

世界初、貴金属全 8 元素を合金化

水を電気分解して水素を取り出す際の金属触媒ベスト 5 は白金族の 5 元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム）です。

ところが、これら優秀な 5 元素で固溶ナノ合金を作って触媒にしても、一番性能の良い白金触媒の 2 倍程度しか水素が発生しませんでした。ベストな白金に比べて水素発生の性能が 2 倍になるのは凄いことなのですが、私にとっては 2 倍程度なのかという感じでした。

その後、上述の 5 元素に、水の電気分解触媒としては劣等な金、銀、オスミウムを加えた貴金属全 8 元素で固溶ナノ合金を作って触媒にしたところ、驚くことに市販の白金触媒の 11 倍近い水素が発生しました。秀才 5 名のチームに劣等生 3 名を加えたら性能が劇的に向上したので、大変驚きました。

自由自在な元素固溶化がほぼ可能

私の研究室では、現在、約 40 種類の元素についてはどんな組み合わせでもどんな割合でも固溶ナノ合金に出来ます。今や組み合わせ爆発が起きて、何をどう混ぜたらいいか分からないくらいです。

しかし、現代社会の諸問題を解決する合金触媒を、自らデザインして作ることはまだ出来ません。

カーボンニュートラルを目指して

私たちは、さまざまな大学や企業とともに省エネと資源循環を実現する国家プロジェクトを立ち上げ、多元素ナノ合金触媒を用いて稲わらからプロパンガスを作る方法などを開発しています。私たちの技術でカーボンニュートラル社会実現に向けて貢献出来れば幸いです。