

元素間融合を基軸とする物質開発と 多元素物質への展開

Materials Development Based on Inter-Element Fusion and Expansion into Multi-Element Materials



北川宏氏は、水素プロセス法や噴霧同時還元法、亜臨界/超臨界フロー法などの非平衡合成法を駆使して、バルクでは混じらない元素の組合せによる固溶合金化と多元素ナノ物質の探索を徹底的に行い、数多くの新物質合成と触媒を中心とする新機能開発に成功した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 非相溶性元素による2元素固溶ナノ合金の開発と機能探索

相分離合金では2種以上の金属(あるいは合金)がそれぞれドメインを構成しそれらが相分離しているのに対して、固溶合金では2種以上の元素が原子レベルで均一に溶け込んでいる状態をとっている。固溶合金では組成により連続的に物性が制御でき、元素間のシナジー効果を最大化することも可能である。しかしながら2元素合金の多くは常温常圧付近で相分離型であり、元素間のシナジー効果は期待できない。そこで、北川氏は非平衡合成法である水素プロセス法と噴霧同時還元法を独自に開発し、バルクでは混じらない元素の組合せによる固溶合金化(元素間融合)を行い、数多くの新物質開発に成功した。例えば、相分離型のパラジウム(Pd)/白金(Pt)コア/シェルナノ粒子に水素を吸放出させ(水素プロセス法)、本来相いれないPdとPtを原子レベルで固溶させることに成功している。この固溶型ナノ合金PdPtが水素吸蔵金属として有名なPdを凌ぐ2倍以上の水素吸蔵能を有することを発見した。また、元素周期表上でPdの両隣に位置するが極めて非混和性の高い、銀(Ag)とロジウム(Rh)を原子レベルで固溶させることに成功している。AgもRhも水素吸蔵能を全く示さないが、それぞれを原子レベルで混和させたAgRh固溶ナノ合金は水素吸蔵能を示し、1:1で固溶させた $Ag_{0.5}Rh_{0.5}$ 合金が最も高い水素吸蔵能を有することを見いだした。 $Ag_{0.5}Rh_{0.5}$ 合金はPdと酷似した電子状態(フェルミ準位近傍の状態密度: DOS)を有することを硬X線光電子分光から明らかにし、人工擬パラジウム合金として注目された。さらに、元素周期表上でRhの両隣に位置するルテニウム(Ru)とPdを原子レベルで固溶させることに成功している。Rhは窒素酸化物(NO_x)を無害化する触媒活性が高いことで知られているが、RuとPdはその活性が低い。RuとPdを原子レベルで混和させたPdRu固溶ナノ合金は、Rhを凌駕する NO_x 浄化能を示し、状態密度(DOS)計算からRhと酷似したフェルミ準位近傍の電子状態を有することから、人工ロジウム合金として注目された。これらの成果を踏まえ北川氏は、Pdの一部を、周期表上の5d遷移金属系列で隣同士のIr, Pt, Auに置換することによって、rigid band model的にバンド・フィリング制御を行い、水素吸蔵量の連続制御にも成功している。さらに、水電解反応活性が高く低コストではあるが耐久性が低いRuに、活性は低く高コストであるが耐久性が高く、Ruとは非固溶元素であるイリジウム(Ir)をわずかに6%固溶させたところ、活性も耐久性も高く低コストな $Ru_{0.94}Ir_{0.06}$ の開発に成功した。

2. 配置エントロピー効果を活用した高安定・高活性3元素触媒固溶合金の開発

北川氏は配置エントロピーを増大させ高い耐久性を獲得することを目指して、人工ロジウム合金(PdRu)にIrを固溶させた3元素固溶ナノ合金(PdRuIr)を開発し、極めて高い活性の3元素触媒性能を示すことを明らかにするとともに、配置エントロピーと混合エンタルピーの両方を活用する方法を導き、高耐久な高効率機能性固溶合金の設計に関する指針を提供した。この指針に基づき、機械学習やデジタルスクリーニングを活用した材料創製インフォマティクスとハイスループットスクリーニングにより、企業と協働で自動車排ガス触媒の開発に成功している。

3. 超臨界/亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成法による多元素ナノ物質の創製

北川氏は触媒担体のスラリーを同時に流せる超臨界/亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成装置の開発に成功している。固溶ナノ合金のバッチ式非平衡合成で得られた数多くの知見を活かし、ナノ合金作製専用としては世界初となる全自動ハイスループット合成装置である。本装置では、500℃、40MPaまでの高温・高圧下での合成が可能である。本装置では、様々な金属イオンが溶けている溶媒を瞬時に超臨界・亜臨界流体に移行させ、各金属イオンを瞬時に金属原子に同時還元・合金化し(反応時間は1s以下)、10~20s程度の短時間で室温に冷却させることによって、最少サイズで1nm級の固溶ナノ合金を合成することが可能である。また、本装置はロボットアームと自動スラリー作製装置を搭載しており、連続運転を行うことで、これまで1日1サンプルが限度であった多元素ナノ合金触媒の合成が、1日に30サンプル程度まで合成可能になっている。この独自装置の開発により世界初となる、全白金族6元素固溶ナノ合金($RuRhPdOsIrPt$)、貴金属8元素固溶ナノ合金($RuRhPdAgOsIrPtAu$)、IV族からXV族の元素からなる $BiCoCuFeGaInIrNiPdPtRhRuSbSnTi$ の15元素ナノ合金、鉄族金属と白金族金属からなる多元素ナノ合金 $FeCoNiRuRhPdOsIrPt$ の作製に成功している。これら合金触媒は、高難度な電気化学的エタノール完全酸化反応や水素発生触媒反応において極めて高い触媒活性を示す。また、焼成を伴わない連続フロー型超臨界水熱プロセスを用いて、多元素ペロブスカイト酸化物や多元素金属セレン化合物、ホウ化物、アモルファス金属リン化合物などの合成にも成功している。

以上のように、北川宏氏はナノ物質化学、固体物性化学、錯体化学、分子科学、無機化学、材料科学、構造有機化学、触媒化学、化学工学の融合領域において、独創的な発想によって新しい研究分野を開拓した。これらの研究は、その進取性と独創性において国際的に高い評価を受けている。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。