

ナノメンブレン被覆による 担持金属ナノ粒子触媒の高機能化・新機能付与

岸本史直*

High Performance Supported Metal Nanoparticle Catalysts with Nanomembrane Coating

Fuminao KISHIMOTO*

In recent years, the functions required of solid catalysts have become increasingly diverse. We have proposed a “Beyond Catalyst Design” concept, in which a molecularly permeable nanothin film (“nanomembrane”) is formed on supported metal nanoparticle catalysts to enhance existing functions and impart new ones. Precise synthesis of diverse nanomembranes and exploration of their functionalities are essential to this approach. We have previously demonstrated nanomembrane fabrication via a photo-driven method, achieving enhanced catalytic activity and durability. In this project, we focus on three key aspects: further functional development of photo-driven nanomembranes, particularly control of reaction selectivity; development of a more versatile microwave-driven method; and establishment of an electroless plating method as a new synthetic strategy.

1. 背景と目的

担持金属ナノ粒子触媒とは、セラミックス担体に金属ナノ粒子を分散・固定化した構造（図1(a)）を有し、石油の改質反応から自動車の排ガス浄化反応、更には水素製造や二酸化炭素資源化反応に用いられるなど、幅広い場面で活躍する機能性材料である。

近年、固体触媒に望まれる機能は多様化している。それらの高難度な要求に対して、適切な金属・セラミックスを組み合わせることで、これらの特性の制御した最適な機能設計がなされてきた。しかしながら、その元素種が周期表上で限られているため、その機能拡張には限界がある。また、貴金属がしばしば素晴らしい機能を発揮するが、その埋蔵量が限られていることも問題となるため、卑金属に新たな触媒機能を付与することも検討する必要がある。

著者らのグループでは、担持金属ナノ粒子触媒の表面に分子透過性ナノ薄膜「ナノメンブレン」を創出することによる、機能の強化および新機能の付与を実現する“Beyond Catalyst Design”を提案してきた（図1(b)）。そのためには、多様な元素で構成される多種多様なナノメンブレンの精密合成法と機能開拓が必要不可欠である（図1(c)）。これまでに、光駆動法によるナノメンブレン創出と触媒高活性化¹⁾、高耐久化²⁾を報告してきた。本研究課題では、(1)光駆動フロー型ナノメンブレン堆積装置の開発と機能開拓（特に反応選択性の制御）³⁾、(2)より汎用な材料系に対して適用可能と考えられる「マイクロ波駆動法」の開拓、(3)新たな手法としての自己触媒めっき法の開拓の3本柱で研究を遂行してきた。

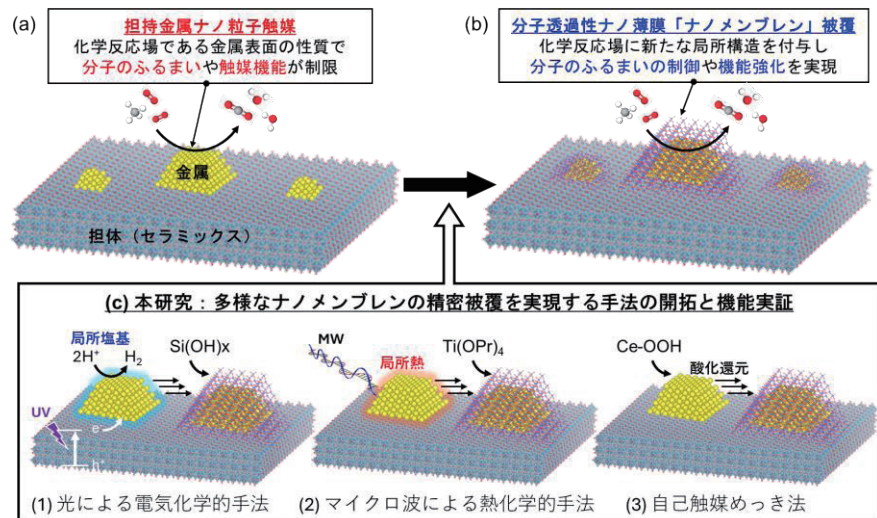


図1 本研究課題の狙い。

2026年3月3日 受理

* 豊田理研スカラー

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

2. 光駆動フロー型ナノメンブレン堆積装置の開発と機能開拓 (図2)³

紫外光照射連続フロー型ナノメンブレン合成装置を開発し、TiO₂上の担持PdおよびPdFeナノ粒子上へ選択的に数ナノメートル厚のSiO₂ナノメンブレンを被覆させた。ナノメンブレン被覆のメカニズムは、紫外光照射によって光励起状態のTiO₂から金属ナノ粒子へ供給される励起電子が、プロトンを還元して水素を生成することによる局所pH変化によって引き起こされるシリカ源 (TEOS) の脱水縮合反応によるものである。この触媒を用いて、ガソリン車から排出される模擬排ガスの浄化試験を行ったところ、従来の研究で予想されていた触媒の高温耐久性の向上のみならず、反応活性の向上までもが確認された。この活性向上は、排ガス成分に含まれる触媒毒となる分子が、ナノメンブレンによって触媒表面にアクセスしにくくなったことによると考えられる。このように、反応分子の触媒表面へのアクセス性をナノメンブレンによって制御する新たな機能の開拓に成功した。

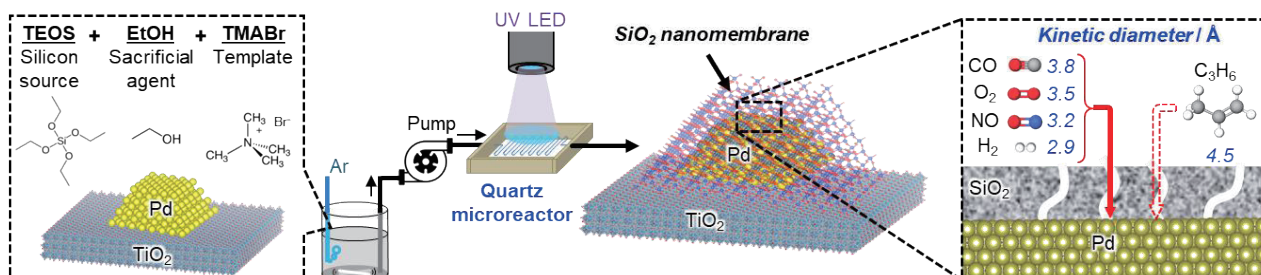


図2 紫外光照射連続フロー型ナノメンブレン合成装置の概要とその機能。

3. より汎用な材料系に対して適用可能と考えられる「マイクロ波駆動法」の開拓

マイクロ波の電場・磁場成分を空間分離することで、対象物に「磁場成分のみ」を照射することができる。磁場成分は水溶液とは相互作用しない一方で、磁性あるいは電気伝導性を有する触媒粒子とは相互作用して局所熱を発生させる。熱によって酸化物の沈殿を生じる前駆体水溶液中で、触媒粒子周辺に局所熱を発生させれば、触媒粒子表面の選択的に酸化物を被覆することが可能となる。このことを利用し、磁鉄鉱 (Fe₃O₄) 粒子を懸濁させた過酸化チタン水溶液をマイクロ波磁場環境下に流通させることで、磁鉄鉱の周辺のホットスポットを誘起して TiO_x 層を堆積させた。TEM 像からは、Fe₃O₄ 粒子上に数 10 原子層 (~5 nm 程度) の TiO_x 結晶相が堆積していることが確認された (図 3(b))。驚くべきことに、電子線回折法や X 線光電子分光法などから、この TiO_x 層は通常の方法では得られることがまれな還元型 Ti₂O₃ 層であることが明らかとなった。今後、この材料の特異な電子的・触媒的性質などを解明する。

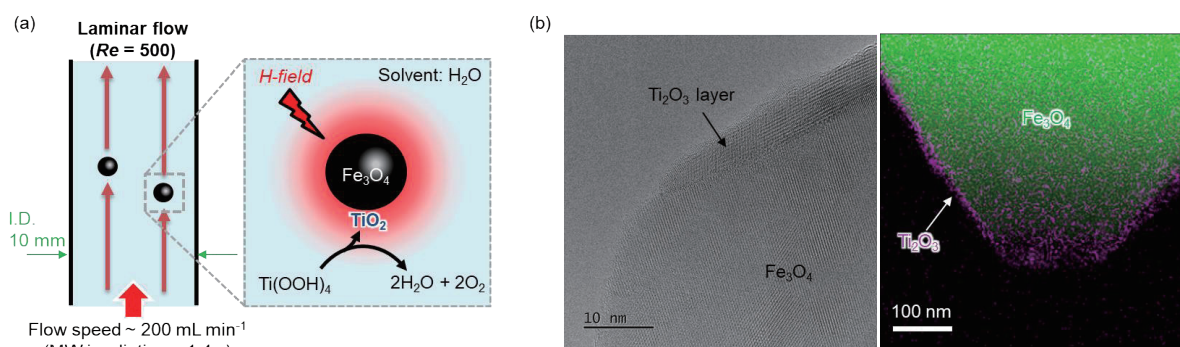


図3 (a) マイクロ波駆動フロー型ナノメンブレン合成法の概要と (b) TiO_x 被覆酸化鉄粒子の TEM/EDS 像。

4. 結びと展望

本研究課題では、固体触媒表面の機能向上や新作用の付与を目的とした、分子透過性ナノ薄膜「ナノメンブレン」を被覆法の開拓を目的として、大量生産にも発展することを見越したフロー型のナノメンブレン被覆法を複数開発した。特に、「マイクロ波駆動法」は、様々な固体触媒・ナノメンブレン前駆体に対して適用可能な汎用手法となりうる。

REFERENCES

- 1) T. Suguro, F. Kishimoto, *et al.*, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 5698.
- 2) A. Takabayashi, F. Kishimoto, *et al.*, *Nanoscale Adv.*, **5** (2023) 1124.
- 3) F. Kishimoto, *et al.*, *ChemCatChem*, *in revision*.