

触媒構造と反応場のナノスケールデザインによる環境調和反応の実現

Nanoscale Design of Catalyst Structures and Reaction Spaces to Realize Environment-Friendly Reactions



山下弘巳氏は、これまで不均一でとらえどころのなかった触媒やその周辺の反応場をナノレベルで精密に構造制御し、最先端オペランド分光解析と厳密な理論計算を適用することで活性メカニズムを解明する新しい触媒設計法いわゆるナノスケールデザインを確立した。この手法を様々な環境調和型触媒系に適用し、従来触媒と比較して極めて高い活性を示す触媒の開発に成功することで、職人技であった触媒設計を科学としてとらえる可能性を示した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. ナノ空間でのシングルサイト/超微粒子光触媒の設計

ゼオライトなどのナノ多孔体が金属イオンを孤立状態で融合できることに着目し、細孔・骨格内に金属イオンを導入することで、従来の光触媒と大きく構造と特性が異なる「シングルサイト光触媒」を開発した。CO₂還元やNO_x分解への応用を試み、表面配位不飽和サイト(四配位酸化チタン、二座配位Cuイオン)の重要性を明確にした。さらに、光応答性金属錯体をシングルサイト光触媒としてナノ空間に固定することで高機能化を実現し、水からの水素生成などに応用した。また、シングルサイト光触媒を組込んだメソポーラス薄膜を開発し超親水性界面材料として応用、さらに基板上に光触媒と疎水性ポリマーを同時蒸着する手法を開発し自浄作用のある超撥水性界面材料も開発した。一方、超微粒子半導体とナノ多孔体の融合を行い、細孔表面を修飾(フッ素・アパタイト・グラフェン)し、空間特性(親水性疎水性、静電場、空間体積)を改質することで、反応物濃縮・反応効率化を実現した。マクロ・メソ細孔構造、コア・シェル構造、ヨーク・シェル(中空空間)構造など独創性ある高次ナノ構造体を開発し、さらなる活性向上を実現した。特に、CO₂濃縮できる塩基性ポリマーとCO₂還元触媒を中空空間で融合することで高効率CO₂還元を可能にした。

2. ナノ構造体活用によるプラズモン/MOF光触媒の設計

シングルサイト光触媒を基盤として形状サイズが整った金属ナノ触媒を調製し、H₂O₂合成やVOC燃焼などに活用した。さらに、急速均一加熱が可能なマイクロ波加熱とメソ多孔体の規制空間を利用することで、形状・サイズ・色を精密制御した金属ナノ粒子(Ag, PdAu)を調製し、照射下で局在表面プラズモン共鳴を発現し触媒性能を飛躍的に向上できるプラズモン触媒を開発した。また、H₂O₂生成を目的とした有機金属構造体(MOF)光触媒の設計を行い、MOF表面を疎水化することで生成H₂O₂の分解を抑制できる反応場を設計、さらに水-有機溶液の二相反応システムを開発し、H₂O₂高濃度生成を可能にした。

3. 水素スピルオーバー現象を活用する新規触媒材料の設計

水素分子が金属を介して酸化物表面上を原子状水素として流出拡散

する「水素スピルオーバー現象」を利用する触媒調製法を開発した。水素が担体表面上を拡散するか、担体内部にドーブされるかは、酸化物担体の塩基性、表面官能基、酸素欠陥、結晶相間などに依存する。Mo酸化物上ではPtにより活性化された水素はスピルオーバーし多量にMo酸化物内にドーブされ、数多くの酸素欠陥を有する還元型H_xMoO_{3-y}が調製でき、可視光照射下でプラズモン現象により光熱変換触媒として機能することでCO₂還元を高活性を示した。一方、CeO₂などの酸化物では水素スピルオーバーで活性な水素が表面上を拡散し、隣接する卑金属イオンを低温で一気に還元し合金化する現象を利用することで、ハイエントロピー合金・非平衡合金微粒子を安易に調製する手法を開発し、CO₂還元・NO_x分解・水素キャリア分子からの水素製造に高性能を示す触媒を設計した。

4. イオン工学的手法による新規可視光型光触媒の設計

電場下で金属イオンを加速集束したイオンビームを照射し材料調製するイオン注入法を活用した光触媒の調製法を開発した。加速した金属イオンをTiO₂光触媒に注入することで、NO_x分解などに有用な可視光応答型光触媒を開発した。一方、低エネルギーイオンを基板上に蒸着することで、薄膜状光触媒が調製でき、光グリーン特性を示す光機能界面を開発した。

5. 新しい調製法を活用する多孔質金属触媒の設計

液体急冷法作成のアモルファス合金を結晶化温度以下で熱処理することで超微細組織が現れた状態を調製し、表面化学処理により卑金属のみを選択溶出することで、活性金属が表面露出した高活性多孔質金属触媒を調製した。一方、レーザー3Dプリンターでチャンネル構造を付与し表面化学処理で活性金属を表面露出させることで、触媒と反応管としての機能を併せ持つ金属製自己触媒反応器を作製した。

以上のように、山下氏は、放射光オペランドXAFSや収差補正STEMなどの最先端分光法・顕微鏡法を駆使して触媒のナノレベル構造決定し、密度汎関数(DFT)理論計算による機構解明するという精密科学的アプローチにより、ゼオライト・メソポーラスシリカ・MOFのナノ細孔空間や薄膜界面などの特殊反応場を精密に構造制御し、シングルサイト光触媒(孤立金属イオン・光機能性金属錯体)・超微粒子半導体光触媒・プラズモン触媒・ハイエントロピー合金微粒子触媒・多孔質金属触媒など従来と異なった特徴ある構造を精密設計することに成功した。こうしたナノデザインされた高活性触媒を水素循環型反応(水・水素キャリア分子からの水素製造、過酸化水素合成)・二酸化炭素還元反応(CO, 酢酸, メタノール, メタン合成)・空気水浄化などの環境調和型反応へ展開し、触媒開発に革新をもたらした。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。