

研究終了報告書

「電界効果表面化学によるナノシート触媒能の精密制御」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：野内 亮

1. 研究のねらい

石油資源の有限性が認識されて以降、石油以外の炭素源を利用した化成品やエネルギー原料への転換が試みられてきた。その中でも天然ガス中に豊富に存在するメタン(CH_4)は、炭素数1の化合物を用いるC1化学の中心分子である。近年のシェールガス採掘拡大により、注目度は再び高まっている。しかし、メタンのC-H結合は極めて安定で、反応性は低い。これまで、オレフィン等の有用化成品への転換は、メタンと高温の水蒸気との反応により生じる合成ガス(CO と H_2 の混合気体)を介する間接的なものが主流であったが、高温・高圧を必要とするためにエネルギー的に不利である。

そこで本研究では、メタンから直接的に炭素数2(C2)の代表的オレフィンであるエチレンを合成する反応を対象とする。そのような反応として、メタンの部分酸化(メチルラジカル形成)とそのカップリングによる、酸化カップリング反応が知られる。しかしメチルラジカル形成には極めて安定なC-H結合の活性化が必要となる。それが可能な触媒として、 TiO_2 (チタニア)に代表される半導体光触媒や、低温での活性が報告されている IrO_2 があり、本研究ではこれらを対象とする。これらは高温・高圧や有害な酸化剤を必要としないため、エネルギー的にも環境的にも有利である。しかし、メタンをメチルラジカルへと酸化できる強い酸化力は、メチルラジカルの更なる酸化(CO や CO_2 への完全酸化)を進行させてしまうため、C2収率は悪かった。本研究は、触媒能を制御し得る新手法により、完全酸化を抑えたメタン酸化カップリング反応の実現を目指すものである。

メタン酸化カップリング反応は、メタンの触媒表面への吸着と引き続いて起こる部分酸化によって生じたメチルラジカルが、触媒表面から脱離して触媒表面近傍の気相でカップリングするという経路となる。従って、メタンとメチルラジカルの吸着過程を独立に制御できれば、メタンは酸化されるがメチルラジカルは酸化されにくいという、カップリング反応が優位な状態を作ることができる。吸着エネルギーは触媒表面の電子・正孔濃度や外部電界により変調可能と考えられ、これらを制御できれば触媒能自体を制御できると期待される。そういった制御を可能にするものとして、本研究では電界効果トランジスタを利用する。電界効果が触媒層全体に及び得るナノシート触媒を採用し、電界効果により有効なメタン酸化カップリング反応系を実現することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

まずは、メタン酸化活性が高いナノシートを見出す必要があるため、バルク結晶において酸化活性が高い物質のナノシート形態の調査を行った。その中で、特に、低温での酸化活性が最近報告された IrO_2 のナノシート形態を用いることで、メタン酸化反応の電氣的検出に成功した。酸素共存下では電氣的応答が減少することから、これはメタン酸化に伴って IrO_2 ナノシート

が還元され、その結果として電気抵抗が減少したことで理解できる。予備的な分光実験の結果もこの解釈を支持している。また、電氣的応答は室温付近に至るまで確認できており、 IrO_2 ナノシートのメタン酸化能の高さを実証した成果といえる。

また、電界効果による吸着子制御に関する初期検討として、最も普遍的な極性分子である水に対する電界効果を調査した。水存在下における電氣的素子への電圧印加により、当該素子の電氣的特性が可逆的にスイッチングすることを見出した。これは、電極金属表面に吸着した水分子へ電界が作用したことによる仕事関数変調効果として理解できる。仕事関数は電子の授受を決める重要な物理量であり、電子の動きに伴って起こる化学反応をも支配し得るものであるため、電界による触媒能制御を理解するための基礎的な知見になると考えられる。

更に、将来的な応用展開を念頭に、外部電源を用いずとも電界効果を及ぼし得る系について調査した。具体的には、極性分子の自己組織化単分子膜で修飾した基板上にナノシート膜を形成し、当該分子の双極子が形成する局所電界でナノシート表面における化学反応が制御できるかどうかについて調査した。初期検討ということで、メタン酸化反応ではなく相対的に容易に誘起できる反応として、グラフェン表面における光化学反応を採用し、検討を行ったところ、極性分子の双極子の向きによって反応度が制御できることを見出した。外部電源を用いずとも電界制御が可能であることを示した成果である。

(2) 詳細

1. IrO_2 ナノシート超薄膜によるメタン酸化反応の電氣的検出の成功

本研究は、高いメタン酸化能を有する触媒を用い、そのような触媒で問題となる完全酸化ルートを抑えるため、電界効果による吸着制御を用いて酸化カップリングルートを優位にすることを旨とする。そのため、まずは高いメタン酸化能を有する物質が必要となる。また、電界効果を触媒層全体に渡って及ぼすためには、通常、原子レベルで薄い物質が望ましい。そのような要請に応えるものとして、ナノシートと呼ばれる物質群が存在する。そこで、バルク結晶において低温での活性が報告されている IrO_2 のナノシート形態を用いた調査を行った。

交互吸着法により形成した原子レベルで薄い IrO_2 ナノシート超薄膜に対しメタンを曝露し、その電気抵抗変化を確認した(図 1a)。究極的に薄い単層膜を用いることで、メタン曝露に伴う電気抵抗の明瞭な減少の観測に成功している(図 1b)。 IrO_2 は金属であるものの、伝導度は Ir よりも低いことがバルク結晶において知られている。したがって、図 1b で確認された電気抵抗減少は、 IrO_2 ナノシートの(部分)還元によるものと解釈できる。この抵抗減少は酸素共存下で抑制されることを見出しており(図 1c)、メタン酸化に伴うナノシート還元で形成された酸素欠損が、再酸化によって即座に埋め戻されていると理解できる。酸素無しでメタンを長時間曝露させた後の試料の Raman 散乱分光スペクトルを確認すると、反応生成物(アモルファスカーボン)由来のピークが見られており、メタン酸化が確かに起こっていることが分光的にも明らかである。また、このような電気抵抗減少は室温においても検出できており、 IrO_2 がナノシート形態においても非常に高いメタン酸化活性を有していることの証左といえる。

本成果はフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会・応用物理学会・表面真空学会といった国内学会の講演会に加え、Materials Research Society Meeting といった国際学会においても発表済みである。

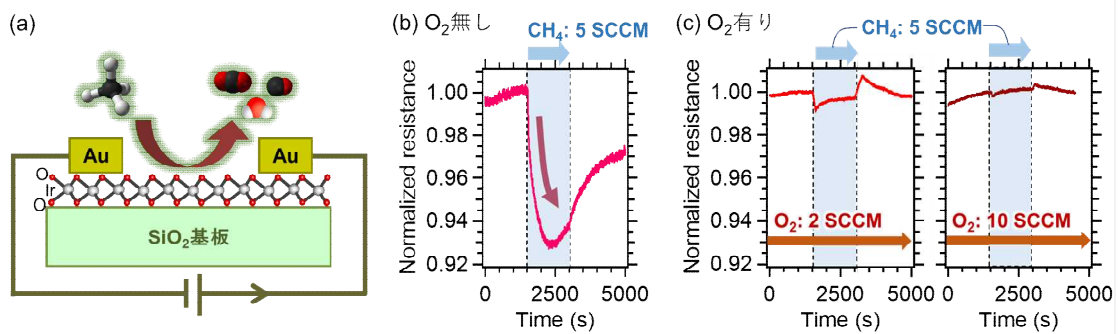


図 1. メタン曝露に伴うIrO₂ナノシート超薄膜の電気抵抗変化。(a) 測定の模式図。電気抵抗変化の測定結果:(b) メタンのみ、(c) 酸素共存下。測定は 200°C、窒素フロー (400 SCCM) 下で行った。

2. 電界効果による吸着制御を用いた仕事関数スイッチングの実現

固体表面の仕事関数は吸着子の存在により大きく変調され得ることが知られている。したがって、電界効果により吸着子状態を変調できれば、それは仕事関数の変調という形で検出できると期待される。また、電気的素子を構成する物質の仕事関数が変調されれば、素子の電気的特性も変化することになる。多くの半導体工学素子には金属電極/半導体界面が存在するが、例えば金属電極の仕事関数が変調されれば、電極から半導体へと電荷キャリア(電子や正孔)が注入される際のエネルギー障壁が変調するため、結果的に電気的特性が変化する。そこで、電界効果による吸着制御の初期検討として、最も普遍的な極性分子である水の存在下における電気的素子の特性変化を調査した。

素子作製基板上にあらかじめ形成しておいた Au 電極上に、別途合成した有機半導体(ルブレ)単結晶を載せることで、金属電極-有機半導体-金属電極(Au-ルブレ-Au)という二端子素子を作製した(図 2a)。ここで、有機半導体単結晶は電極上に van der Waals 力で弱く貼り付いているだけであるため、環境中の水分子が容易に金属電極/半導体界面に侵入できる素子構造となっている。二つの電極は同じように作製しており、意図的な非対称性は導入していない。それに応じて、素子作製直後は対称的な電流-電圧(*I*-*V*)特性が観測された。それに対し、高電圧(スイッチング電圧)を印加後に再測定すると、スイッチング電圧の正負に応じて極性が可逆的に変化するダイオード(整流的な)特性へと変化した(図 2b,c)。これは、水分子に外部電界が作用した結果として、金属電極の仕事関数が変化することで理解できる(図 2d)。窒素や酸素の雰囲気中ではスイッチングは起こらず、かつ、測定環境中の相対湿度の上昇によりスイッチング強度が増すことを確認しており、水分子の効果であることは明らかである。仕事関数は電子の授受を決める重要な物理量であり、電子の動きに伴って起こる化学反応をも支配し得るものであるため、電界による触媒能制御を理解するための基礎的な知見となる。この効果は、電気化学触媒表面における電解質イオンの作用など、広く適用可能な知見であるとも考えられる。

本成果は論文として発表済みである[R. Nouchi, *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1801261 (2018); R. Nouchi, Y. Ishihara, and S. Ikeda, *AIP Advances* **10**, 075312 (2020).]。

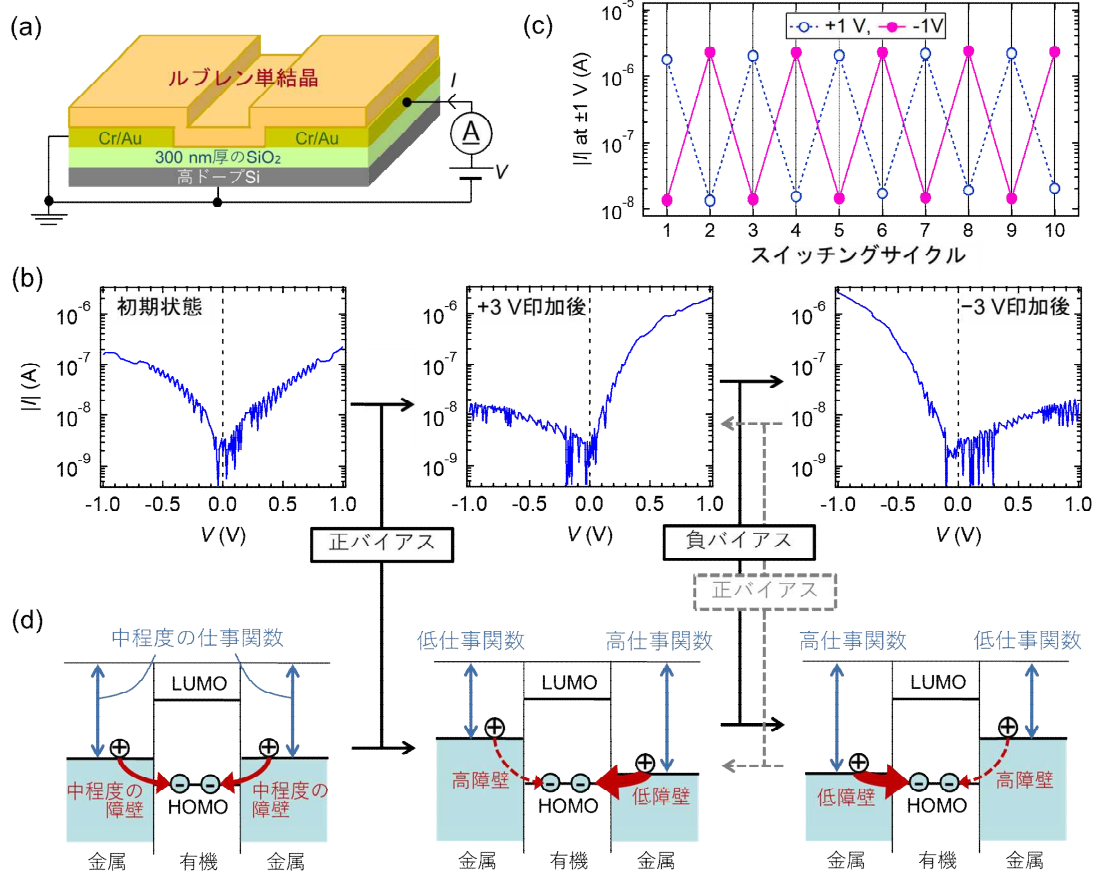


図 2. 水分子が存在する環境下で観測された二端子有機素子の電流-電圧 (I - V) 特性の可逆的スイッチング。(a) 素子の模式図。(b) 素子作製直後(左)、+3 V・60 s 印加後(中央)、-3 V・60 s 印加後(右)の I - V 特性。(c) スwitching 電圧の繰り返し印加(+3, -3, ..., -3 V)後に ± 1 V で測定した電流の絶対値。(d) 上記の(b)の結果から構築したエネルギーダイアグラム。

3. 外部電源不要の電界効果手法による表面化学反応の制御

本研究は電界効果トランジスタによる表面反応の制御を目的とするものであるが、将来的な応用を考慮すると、外部電源が不要なシステムが構築できるならば、素子への配線も不要で反応系の簡略化が可能となるためより望ましい。電界効果トランジスタのゲート電圧印加と同様の作用を起こすものとして、極性分子の自己組織化単分子膜(SAM)が形成する局所電界(図 3a,b)を用いることにより、表面化学反応の制御が可能であるか否かについて調査した。

初期検討ということ、メタン酸化反応ではなく相対的に容易に誘起できる反応として、グラフェン表面における過酸化ベンゾイル(BPO)を用いた光化学反応(図 3c)を採用した。その結果、本反応の度合いが、極性基の双極子の向きで制御可能であることを見出した(図 3d)。これは、局所電界でグラフェンの Fermi 準位が変わり、BPO の光解離で形成されたアリールラジカルとの間の電子移動量を変調した結果、アリール付加反応の度合いが制御されたと理解できる。外部電源を用いずとも電界制御が可能であることを示した成果である。

本成果は論文として発表済みである[R. Nouchi and K. Ikeda, Physical Chemistry Chemical Physics **22**, 1268 (2020); R. Nouchi and K. Ikeda, Applied Physics Express **13**, 015005 (2020).]。

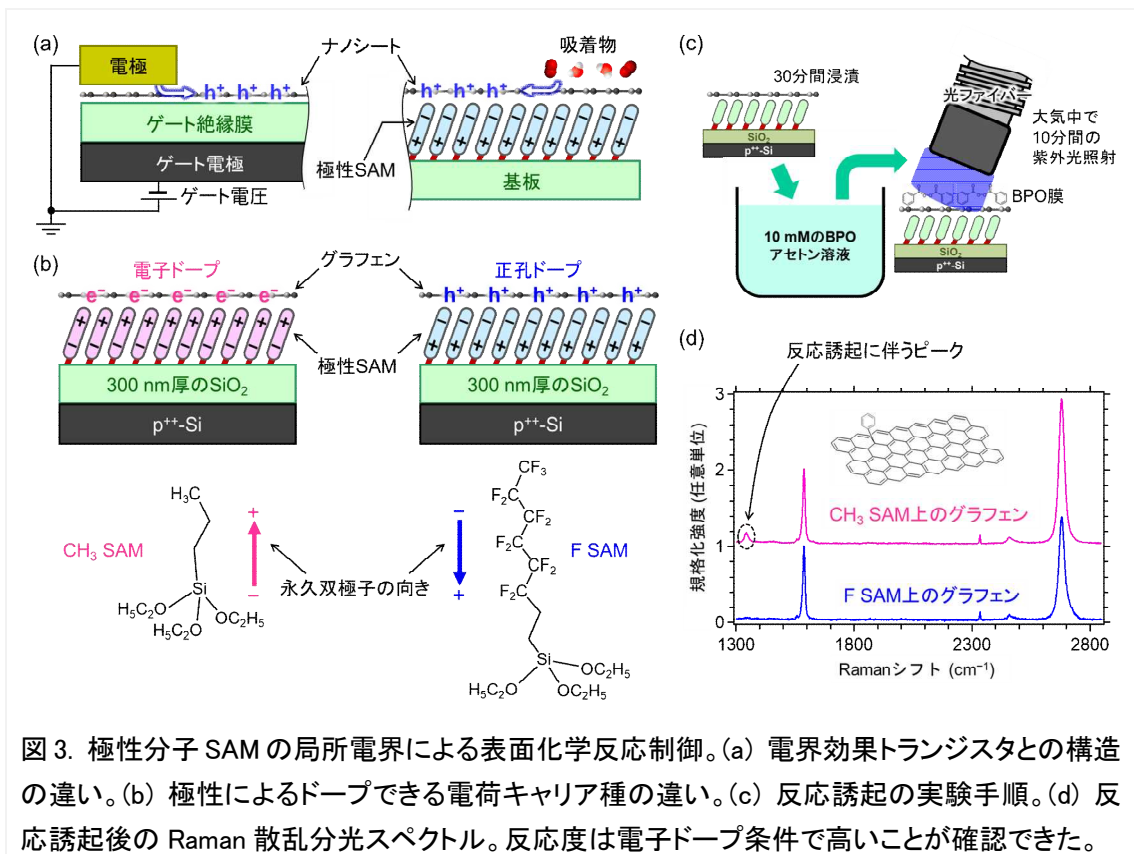


図3. 極性分子 SAM の局所電界による表面化学反応制御。(a) 電界効果トランジスタとの構造の違い。(b) 極性によるドーピングできる電荷キャリア種の違い。(c) 反応誘起の実験手順。(d) 反応誘起後の Raman 散乱分光スペクトル。反応度は電子ドーピング条件で高いことが確認できた。

3. 今後の展開

金属性ナノシートである IrO₂ ナノシートなど、メタン酸化活性の高い物質を見出すことに成功したが、電界効果による反応制御によりメタン酸化カップリング優位な反応系を構築するまでには至っていない。今後も研究を継続し、本研究のアイデアの実証に向けた努力をしていくことが第一である。その中で特に不十分であるのが、半導体性ナノシートを用いた反応制御に関する検討である。ナノシートに限らず、超薄膜を形成することのできる種々の成膜手法を用いて、この不足部分を手当てしていきたい。

本研究では、ナノシートという究極的な薄さを有する物質群を用いることで、メタン酸化反応が電氣的に検出可能であることが分かった。遷移金属酸化物は様々な反応に対して有効な触媒材料として古くから知られていることから、遷移金属酸化物ナノシートを用いることで、本研究の対象となるメタン反応以外の数多くの反応に対してもアプローチできると期待される。ナノシート触媒と電氣的検出手法の組み合わせを様々な反応系に適用していきたい。

また、令和2年度より、さきがけ「電子やイオン等の能動的制御と反応」領域の研究者として新たに研究課題が採択されている。この領域では、電気や光等を用いて電子やイオンを制御することにより革新的反応プロセスを構築することを目指している。当さきがけ「革新的触媒の科学と創製」領域において本研究を進める中で、半導体中の電子を取り扱う半導体工学は、同様に物質中の電子の動きに起因する化学反応に対して親和性が高いことを改めて確信した。新しい領域においては、本研究で用いている半導体工学素子(電界効果トランジスタ)とは異なる半導体工学素子を用いることで、新たな化学反応制御手法の確立を目指す。

4. 自己評価

本研究の目的は、高いメタン酸化能を有する触媒を用い、そのような触媒で問題となる完全酸化ルートを抑えるため、電界効果による吸着制御を用いて酸化カップリングルートを優位にすることである。これまでに、高いメタン酸化能を有するものとして IrO₂ ナノシートを見出したことは、本研究にとってマイルストーンといえる。また、その実証の際に主要な手法として用いた電気的検出手法は、四重極質量分析計を用いた従来型手法では検出できなかった反応までも検出できるほどの感度を有していることが判明しつつあり、様々な反応のオペランド(またはその場)分析への適用が期待される成果を得たと考えている。

しかしながら、実際に電界効果トランジスタ構造によるメタン反応制御の実現には至っていない。その理由としては2つ挙げられる。1点目は素子構造構築に伴う問題である。反応検出に用いる四重極質量分析計などは、検出感度からして通常 mm スケールの大面積膜を必要とするため、その大面積においても正しく動作する電界効果トランジスタ構造の構築に思いのほか時間を要した。現在、この問題は解消している。2点目は新型コロナウイルス感染症に起因する問題である。緊急事態宣言に伴う実験停止期間と、それに付随して発生した連鎖的な装置故障のため、研究計画が半年程度遅延してしまった。現在は、感染症クラスター発生に伴う突発的な遅延は見られるものの、概ね問題は解消しており、今後も引き続き目的達成に向け努力していく所存である。

研究費の主な用途としては、走査型プローブ顕微鏡の導入と、電圧印加可能なガス分析システム・ケルビンプローブシステムの構築が主なものであった。走査型プローブ顕微鏡は μm からサブ μm スケールの微小な表面形状・物性分布を測定できるため、ナノシートを主体とする本研究には最適なシステムである。導入後、日常的に使用しており、ナノシート膜の成膜条件の決定などをスムーズに行うことができた。導入効果は非常に高かったといえる。電圧印加可能なガス分析システムとケルビンプローブシステムは、本研究でオリジナルに開発した実験装置である。電界効果による吸着制御・反応制御の確認のためには、従来型の装置に対して電圧印加できる仕組みを取り入れた新規システムを構築する必要があった。世界的にも珍しいシステムであるという自負があり、これらの装置を用いれば、世界に先駆けて新しい知見を様々な蓄積することができるかと大いに期待している。

研究体制としては、補助員の雇用はせず、当研究室に所属する学生の手を借りながら研究を進めた。研究代表者はエレクトロニクス・(応用)物理学の分野に属するため、異分野からの参加者だといえる。学生の教育を考えると、所属専攻のディプロマ・ポリシーに沿った実験課題を与える責任が生じる。しかし、異分野でありながらも、科学というのは総じてどこかに何らかのつながりがあるものである。そのような観点から学生の実験課題を適宜設定し、研究代表者の所属する専攻の教育と化学の分野に属するであろう本研究の推進を両立できたと自負している。

本研究の社会への波及効果として挙げられることは、まず、「電界効果表面化学」というコンセプトを提示したことである。電界効果トランジスタ構造を用いた化学反応制御という研究自体は、本研究より前にも幾つか存在していたし、研究代表者自身も微力ながら寄与してきた。そういった方法論に対して固有の名称を与えることは、当該方法論の可視性を強めることにつながると考えている。また、経済への波及効果としては、本研究は方法論的な研究と捉えることができるため、単純な触媒材料ではなく、素子構造としての特許出願につながると思われる。

この場合は、現在用いている材料だけではなく、同様の効果が期待できるような材料群へと拡張した、より根源的な特許出願が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. R. Nouchi, “Dipolar Switching of Charge-Injection Barriers at Electrode/Semiconductor Interfaces as a Mechanism for Water-Induced Instabilities of Organic Devices”, *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1801261 (2018).

環境中に普遍的に存在する極性分子である水分子の影響により、金属電極/有機半導体界面を通して流れる電流値が外部電界印加に伴って可逆的にスイッチングすることを見出した。これは、水分子に外部電界が作用した結果として、金属電極の仕事関数が変化するためと考えられる。仕事関数は電子の授受を決める重要な物理量であり、電子の動きに伴って起こる化学反応をも支配し得るものであるため、電界による触媒能制御を理解するための基礎的な知見となる。この効果は、電気化学触媒表面における電解質イオンの作用など、広く適用可能な知見であるとも考えられる。

2. R. Nouchi and K. Ikeda, “Photochemical reaction on graphene surfaces controlled by substrate-surface modification with polar self-assembled monolayers”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 1268–1275 (2020).

電界効果トランジスタのゲート電圧印加と同様の作用を起こすものとして、極性分子の自己組織化単分子膜が形成する局所電界を用いることにより、化学反応の制御が可能であることを示した。具体的には、SiO₂ 基板表面を極性基含有分子で修飾し、その上に形成したグラフェンの過酸化ベンゾイルに対する光化学反応性が、極性基の双極子の向きで制御可能であることを見出した。これは、局所電界でグラフェンの Fermi 準位が変わり、過酸化ベンゾイルの光解離で形成されたアリールラジカルとの間の電子移動量を変調した結果、アリール付加反応の度合いが制御されたと理解できる。外部電源を用いずとも電界制御が可能であることを示した成果である。

3. M. Sato, M. Hara, A. Funatsu, and R. Nouchi, “Tolerance against conducting filament formation in nanosheet-derived titania thin films”, *Nano Express* **1**, 010034 (2020).

光触媒などに用いられるチタニアの薄膜を、チタニアナノシート薄膜のアナターゼ変態により形成した。こうして作製したチタニア薄膜は、他の手法で形成されたものと比較して、抵抗スイッチングに対する耐性が高いことを見出した。これは、用いたナノシート(Ti_{0.87}O₂)のO/Ti比がチタニア(TiO₂)よりも大きいため、得られたチタニア膜中の酸素欠損密度が少なくなった結果、電界印加に伴う酸素欠損の動きによって起こる抵抗スイッチングが観測されづらくなったものと考えられる。ナノシート由来のチタニア膜がスイッチング素子よりも誘電体応用に向いていることを示した成果である。

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(特許公開前のもも含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. R. Nouchi, “Gate-controlled chemical reactions at surfaces of two-dimensional materials”, Tunneling Through Nanoscience 2018, 2018年10月, イタリア・ラヴェット (招待講演)
2. R. Nouchi, “Surface chemical reactions on field-effect transistors based on two-dimensional materials”, 3rd EU-Japan Flagship Workshop on Graphene & 2D Materials, 2018年11月, 日本・仙台 (招待講演)
3. 野内 亮, 「2次元原子層物質表面における化学反応のゲート制御」, 大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター若手セミナー「ナノ・分子科学の最先端」, 2019年2月, 日本・茨木 (招待講演)
4. R. Nouchi, “Gate-controlled chemical reactions at graphene surface”, 6th International Congress on Microscopy and Spectroscopy, 2019年5月, トルコ・オルデニズ (招待講演)
5. R. Nouchi, “Gate-controlled chemical reactions at 2D materials surfaces”, CA2D: Carrier Doping in two-dimensional layered materials: toward novel physical properties and electronic device applications, 2019年11月, イタリア・ナポリ (招待講演)