

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22078

研究課題名（和文）半導体ナノシートのヘテロ接合に立脚した新たな触媒設計法の開拓

研究課題名（英文）New catalyst design method based on semiconductor heterojunctions

研究代表者

岸本 史直（Kishimoto, Fuminao）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：00835738

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子層厚（ ~ 1 nm）のタングステン酸化物ナノシートを担体に固定化し、ナノシートの特異な電子状態に基づく触媒反応の実証を目指した。モデルとして、SiO₂単結晶基板やn型Si単結晶基板のようなフラットな表面を有する基板を担体として、その上にタングステン酸化物ナノシート触媒を製膜した材料の電子状態評価を行った。X線光電子分光測定およびケルビンプローブフォース顕微鏡観察などによって、ナノシートの電子状態が担体との接合によって変化する様子を定量的に解明した。このタングステン酸ナノシートをSiO₂粒子担体に固定化した触媒の、オレフィンメタセシス反応に対する触媒活性を実証することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高難度な化学反応を進行させるために不可欠な固体触媒において、その電子状態は触媒活性に大きな影響を与える。本研究では、異なる2つの物質（触媒）を接合させることで、電子状態を大きく変化させることが可能であることを、高度な測定手法によって実証することに成功した。この触媒が、近年世界的に不足しているプロピレンをエチレンを原料として製造することができるオレフィンメタセシス反応に利用できることを実証した。すなわち、異種物質の接合による電子状態制御によって固体触媒設計が可能であることを新たに開拓した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we immobilized atomic layer-thick (~ 1 nm) tungsten oxide nanosheets on a substrate to demonstrate the catalytic reaction based on the unique electronic state of the nanosheets. The electronic state of the nanosheets was quantitatively clarified by X-ray photoelectron spectroscopy and Kelvin probe force microscopy, revealing that the electronic state of the nanosheets depends on that of the substrate. The catalytic activity of the tungstic acid nanosheets immobilized on SiO₂ particle supports for the olefin metathesis reaction was successfully demonstrated.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：半導体ヘテロ接合 ナノシート 酸化タングステン オレフィンメタセシス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

担体との相互作用による触媒の機能向上(担体効果)は、これまでも精力的に研究されてきた。代表的な担体効果は、大きな比表面積をもつ担体による触媒の高分散化によって化学反応が起こる触媒の表面を多く露出した構造が創出できる、担体の酸化還元能による触媒の安定化によって主に金属触媒が酸化されて不活性化するのを防ぐ、担体への基質の強い吸着によって基質が触媒に近づきやすくなるため反応速度が向上する、の3つである。

これらに対して本研究代表者は、半導体デバイス研究におけるヘテロ接合の考え方を持ち込み、新たな担体効果の開拓を考えた。これまで、半導体ヘテロ接合による担体効果が考えられてこなかった理由の一つに、ヘテロ接合界面と触媒表面との距離が数 nm 以上と遠く、ヘテロ接合による電子的相互作用を触媒反応に反映させることができなかつたことが挙げられる。ここで、原子層厚のナノシート触媒を利用することで、新たな担体効果が実現できると発案した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、原子層厚(~1nm)のタングステン酸化物ナノシートに着目し、担体とのヘテロ接合による電子状態設計に基づく新たな触媒設計法を開拓・確立し、オレフィンメタセシス反応を可能とする固体触媒を開発することである。

原子層厚のナノシート触媒を用いることで、ヘテロ接合界面と化学反応が起こる触媒表面を 1 nm 以下の距離で均一に設計することができる。半導体ヘテロ接合における電子分布をあらわすポアソン方程式によると、電子充填量はヘテロ接合界面からの距離に対して指数関数的に減少する。従来の球状触媒を用いた設計では、ヘテロ接合界面と触媒表面の距離が遠く、ヘテロ接合による触媒の電子状態の変化を、化学反応に十分に反映させることはできない。

3. 研究の方法

代表者は、タングステン酸化物ナノシートの調製手法として Bi_2O_3 層と W_2O_7 層の交互積層を有する Aurivillius 相・層状 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 材料に着目した。酸処理によって $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の酸処理によって Bi_2O_3 層を溶出して層状タングステン酸塩 $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ を得た。これまでにいくつかの論文で四級アンモニウムを剥離剤として用いた $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 層剥離によるタングステン酸化物ナノシート調製の報告がある。しかし、四級アンモニウムの強い塩基性によってナノシートが溶解してしまうため、再現よくナノシートを得ることができなかつた。代表者は、液性がマイルドな濃厚オクチルアミン水溶液中での $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 層剥離を着想し、タングステン酸化物ナノシート調製を実証した。

更に、得られたナノシートそのものの電子状態、および担体への担持によって生じる電子状態の変化を解析するために、Si 基板および SiO_2 基板のフラットな結晶面にナノシートを堆積したモデル構造を作製した。価電子帯域の X 線光電子分光やケルビンフォースプローブ顕微鏡観察などによって、電子構造を解析した。

ナノシートを SiO_2 粒子に担持して、プロピレンメタセシス反応に対する触媒活性をフローリアクターを用いて評価した。

4. 研究成果

層状タングステン酸塩 $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ を濃厚オクチルアミン水溶液中に懸濁した。オクチルアミン分子が層間へ導入されて W_2O_7 層同士の距離が離れていく膨潤挙動を、小角 X 線散乱測定および偏光顕微鏡観察(Fig. 1a)によって明らかにした。この溶液を水で希釈することで、単層に剥離した結晶性のタングステン酸化物ナノシートを得た(Fig. 1b)。

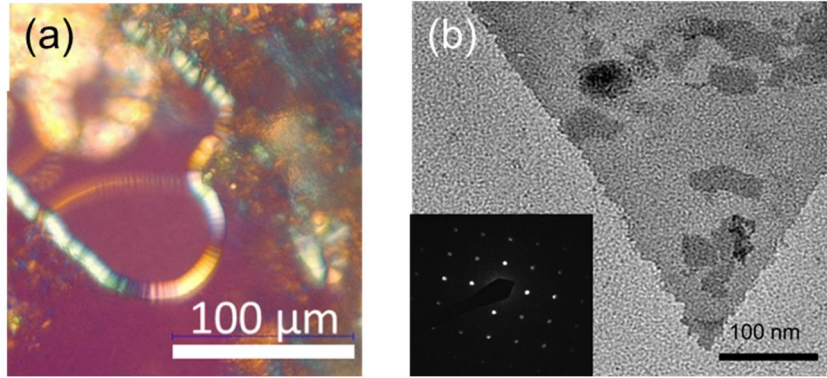


Fig. 1. オクチルアミン水溶液中での(a) $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 膨潤の偏光顕微鏡観察と、(b) 単層剥離したタングステン酸化物ナノシートの透過電子顕微鏡像。inset: 制限視野電子線回折像。

得られたタングステン酸化物ナノシートの電子状態を解明するモデル構造として、 SiO_2 単結晶基板および n 型 Si 単結晶基板のフラットな表面にナノシートを製膜した。 SiO_2 単結晶基板上に製膜したナノシートの X 線光電子スペクトル(Fig. 2)から、ナノシートの価電子帯上端準位はフェルミ準位から正側に 2.8 eV の電位にあることが分かった。この価電子帯上端準位は、市販の WO_3 粒子(~100 nm)の価電子帯準位(フェルミ準位から 2.0 eV 正側)よりも正側に存在する。この理由は、極薄構造に起因する量子サイズ効果によるものであると考えられる。

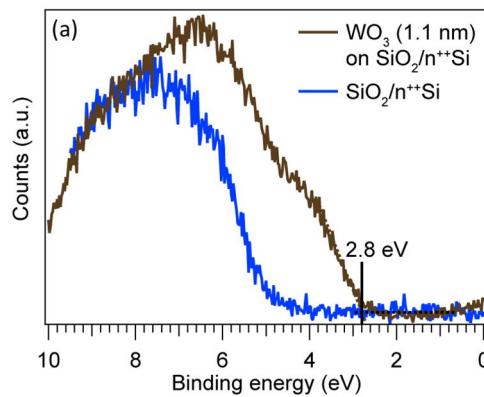


Fig. 2. SiO_2 基板上的の W_2O_7 ナノシートの X 線光電子スペクトル

一方で、n 型 Si 基板上的のタングステン酸化物ナノシートの光電子スペクトルの立ち上がりは 0 eV にあり(Fig. 3)、フェルミ準位近傍に状態密度を持つことを示す。この結果は、n 型 Si 基板との接合によってタングステン酸化物ナノシートに電子が移動してきたことを示す結果である。

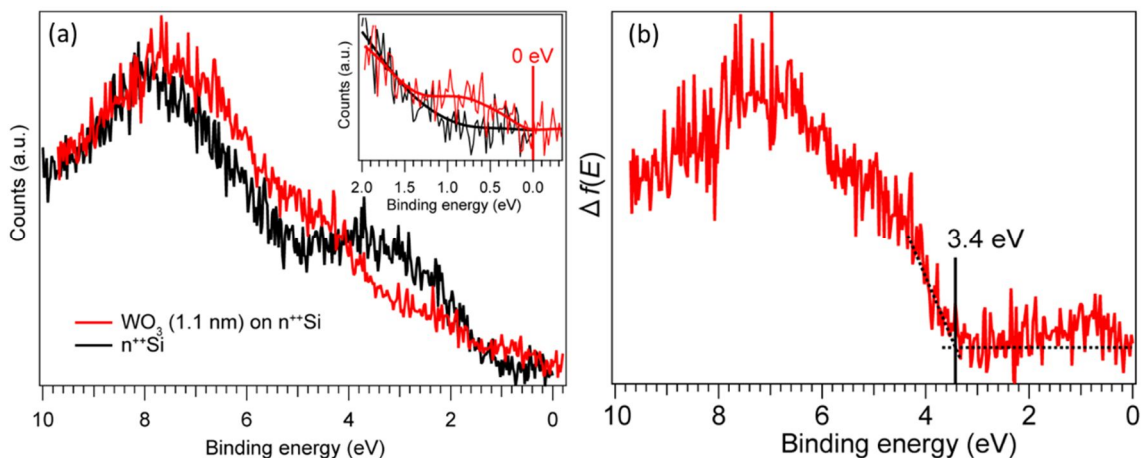


Fig. 3. n 型 Si 基板上的のナノシートの(a) X 線光電子スペクトルと(b)基板との差スペクトル

このタングステン酸化物ナノシートを SiO₂ 粒子に担持し、700 で空気焼成した触媒(ns-WO₃/SiO₂)を用いて、プロピレンからエチレン・ブテンを生成するオレフィンメタセシス反応、



を行った。30 %C₃H₆ 気流下(Ar バランス)、全圧 100 kPa の条件で分析を行い、触媒中に含まれる全 W 原子数(mol W)辺りの反応速度を基準に触媒活性を Fig. 4 にプロットした。従来の手法で調製した触媒(WO₃/SiO₂)と比較して、ナノシート由来で調製した触媒の活性は、特に 450°C で 2 倍近く高いことが分かった。このことは、ナノシート由来で調製した触媒が特異的に有する構造及び電子状態によるものであると推測される。今後は、更にこのナノシートを半導体担体上に担持し、その触媒活性を評価することで上述の X 線光電子分光の結果で得られた電子移動挙動と組み合わせて、新たな触媒設計法の確立を目指す。

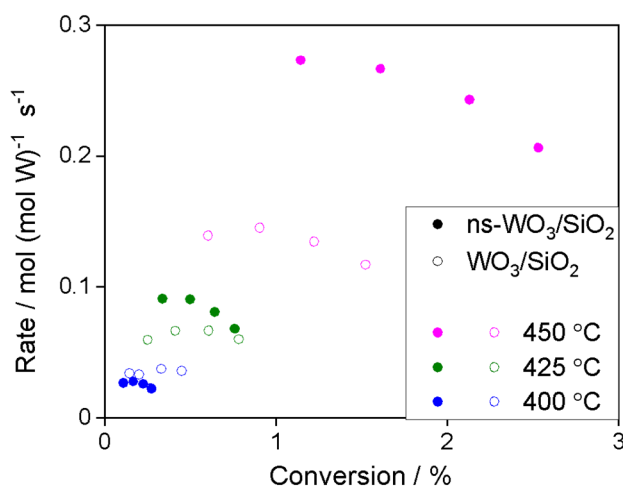


Fig. 4. ナノシート由来、もしくは従来法で合成した WO₃/SiO₂ 触媒によるオレフィンメタセシス反応の活性評価結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kishimoto Fuminao, Mochizuki Dai, Maitani Masato M., Suzuki Eiichi, Wada Yuji	4. 巻 123
2. 論文標題 Kinetics of Photoinduced Electron Transfer in Alternately Stacked Eu ³⁺ :LaNb ₂ O ₇ and W ₂ O ₇ ? Nanosheets As Demonstrated by f ² Radiative Transition of Doped Eu ³⁺	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 30029 ~ 30038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b07037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kageshima Yosuke, Tateyama Shutaro, Kishimoto Fuminao, Teshima Katsuya, Domen Kazunari, Nishikiori Hiromasa	4. 巻 23
2. 論文標題 Photocatalytic oxygen evolution triggered by photon upconverted emission based on triplet-triplet annihilation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5673 ~ 5679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP06139E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Qi Xingyu, Shinagawa Tatsuya, Kishimoto Fuminao, Takanabe Kazuhiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Determination and perturbation of the electronic potentials of solid catalysts for innovative catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 540 ~ 545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC05148A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kishimoto Fuminao, Hisano Kyohei, Wakihara Toru, Okubo Tatsuya	4. 巻 50
2. 論文標題 Aryl radical initiators accumulated within layered silicates realize polystyrene with directly and regioselectively bonded aryl-terminal groups	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 835 ~ 839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT04156D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishimoto Fuminao, Hisano Kyohei, Wakihara Toru, Okubo Tatsuya	4. 巻 32
2. 論文標題 Dense Integration of Stable Aromatic Radicals within the Two-Dimensional Interlayer Space of Clay Minerals via Clay-Catalyzed Deamination of Arylammoniums	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 9008 ~ 9015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuhisa Masayuki, Tsubaki Shuntaro, Kishimoto Fuminao, Fujii Satoshi, Hirano Iku, Horibe Masahiro, Suzuki Eiichi, Shimizu Ryota, Hitosugi Taro, Wada Yuji	4. 巻 124
2. 論文標題 Hole Accumulation at the Grain Boundary Enhances Water Oxidation at α -Fe ₂ O ₃ Electrodes under a Microwave Electric Field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7749 ~ 7759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11179	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishimoto Fuminao, Wakihara Toru, Okubo Tatsuya	4. 巻 12
2. 論文標題 Water-Dispersible Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion Particle: Molecules Integrated in Hydrophobized Two-Dimensional Interlayer Space of Montmorillonite and Their Application for Photocatalysis in the Aqueous Phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 7021 ~ 7029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b15957	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishimoto Fuminao, Matsuhisa Masayuki, Imai Takashi, Mochizuki Dai, Tsubaki Shuntaro, Maitani Masato M., Suzuki Eiichi, Wada Yuji	4. 巻 10
2. 論文標題 Remote Control of Electron Transfer Reaction by Microwave Irradiation: Kinetic Demonstration of Reduction of Bipyridine Derivatives on Surface of Nickel Particle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3390 ~ 3394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b00629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------