



金属/酸化物半導体界面の電子・化学状態の制御による新機能
~低接触抵抗 TFTと高選択性CO₂メタノール変換触媒を実現~

本研究では、高い水素透過能と水素分子解離能を併せ持つ触媒金属パラジウム (Pd) と、フラットパネルディスプレイの画素駆動用 TFTで広く実用化され、昨今では次世代メモリー応用も期待されるアモルファス酸化物半導体 a-IGZO の界面において、半導体工学による電子状態制御と触媒化学による化学状態制御を融合し、二つの成果を得た。

(I). a-IGZO TFTの接触抵抗の3桁低減: 従来法 (高導電性中間層, 高濃度酸素欠陥導入, プラズマ処理) は露出には有効だが, nm スケール構造内の埋もれた界面には適用困難であった。本研究では Pd 電極から高活性原子状水素を内部界面に導入し選択的に還元, 接触抵抗を約 3 kΩ・cm から約 6 Ω・cm へ低減, 電界効果移動

度も約 20 cm²・V⁻¹・s⁻¹ へ向上, チャネル層へのダメージも抑制しデバイス安定性も維持された。

(II). CO₂ 直接水素化による高選択性メタノール合成触媒の設計指針: 従来の Cu/ZnO 系では, 反応に必要なプロトン (H⁺) / ヒドライドイオン (H⁻) 供給偏りで CO₂ の部分還元が起き, 副生成 CO によるメタノール生成効率・選択性低下が課題である。本研究では, 水素のユニバーサル電荷遷移単位 (真空単位から約 4.5 eV) 近傍に伝導帯端を持ち, 液相合成粒子でも高自由電子濃度を有する a-IGZO と Pd でオーミック接触を形成, 水素原子と電子がトンネル効果で障壁なく通過可能な界面を設計した。a-IGZO 中の中性水素 (H⁰) は, H⁺/H⁻ 双方となれるため, 90% 超の CO₂ メタノール変換選択性を達成した。

本成果は, 太陽電池や光触媒のような光励起による電荷分離に依らず, 半導体固有の電子・正孔を起源とする触媒作用の活用や外場利用の電気化学触媒開発に新たな道を示すものである (ACS Nano, doi:10.1021/acsnano.4c02101; JACS, doi:10.1021/jacs.5c03910)。

〒 226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

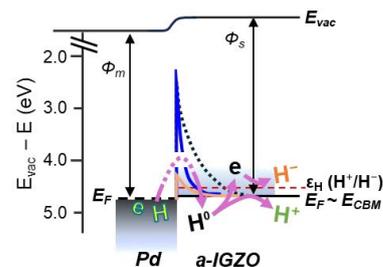


図 Pd/IGZO の電子的な接合と, 電子・水素の移動。

東京科学大学総合研究院元素戦略 MDX 研究センター 特任助教 辻昌武, 教授 北野政明, 特命教授 細野秀雄
E-mails : tsuji.m.ac@m.titech.ac.jp ; kitano.m.aa@m.titech.ac.jp ; hosono.h.aa@m.titech.ac.jp
URL : https://www.mces.titech.ac.jp/authors/hosono/

[2025 年 8 月 15 日]

リチウム挿入反応の原子スケール in situ 観察に成功

近年, 電池や触媒において重要な役割を果たすインターカレーション反応の理解が材料開発の鍵を握っている。反応中に生じる微細構造の変化はデバイスの性能に直結するため, この変化を解明することが次世代デバイスの開発において極めて重要となる。そのため, 電子顕微鏡を用いて反応の過程をリアルタイムで観察する in situ 観察が盛んに行われてきたものの, これまではナノスケールの観察にとどまることが多く, より微視的な原子スケールでの構造変化を追跡することは困難であった。

一般財団法人ファインセラミックスセンターの仲山啓上級研究員および小林俊介主任研究員は, 従来用いられてきた高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) と呼ばれる手法ではなく, 環状暗視野走査透過電子顕微鏡法 (ADF-STEM) と呼ばれる手法を用いて, リチウム挿入反応に対する原子スケールの in situ 観察に成功した (K. Nakayama and S. Kobayashi, ACS Nano, 19, 27332-27337 (2025)). HRTEM に比べ, ADF-STEM は像を見るだけで簡単に原子配列

が推定できることが大きな利点である。

本研究で対象とした材料は, 二次電池の電極材料としても注目される二硫化モリブデン (MoS₂) である。専用設計した試料ホルダーと電子線を利用して, MoS₂ にリチウムが挿入される反応を電子顕微鏡内で起こし, ADF-STEM による in situ 観察を実施した。この手法により, リチウム挿入過程で生じる結晶構造およびドメイン構造の変化がリアルタイムで捉えられた (図)。

本成果は, 従来とは異なる結像法での原子スケール観察の達成という観点から, リチウム挿入反応の in situ 観察法に新たな道を拓くものとして注目される。今後はさまざまな電池材料への展開により材料科学における基礎的な理解を深化させるとともに, 次世代エネルギーデバイスの開発を加速させる新たな観察手法としての役割が期待される。

本研究は, 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ (JPMJPR23J9), JSPS 科費費 (JP23K13567, JP23H00241), 池谷科学技術振興財団 (0341198-A), 日本板硝子材料工学助成会, 防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けて実施された。

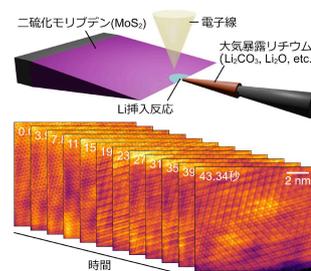


図 研究の概要

〒 456-8587 愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目 4 番 1 号

一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 上級研究員 仲山啓
E-mail : kei_nakayama@jfcc.or.jp
主任研究員 小林俊介
E-mail : s_kobayashi@jfcc.or.jp
URL : https://www.jfcc.or.jp/press/r25_2.html

[2025 年 8 月 21 日]

もみ殻と黄鉄鉱を原料とした高耐久性の酸素還元電極触媒

白金代替の酸素還元触媒は, コストや資源面で魅力がある一方, 酸性条件で劣化しやすいことが実用化の壁だった。本研究は, 農業残渣の粉殻と鉱山副産物の黄鉄鉱という未利用資源から, 水熱炭化→塩テンプレート炭化→窒素処理の三段プロセスで高活性触媒を得た。粉殻由来シリカが重要な役割を果たしたと考えられる。炭素骨格中で活性点 (FeN_x) を保持し, 鉄の溶出を抑えることで, 幅広い pH 条件での安定性向上に寄与した可能性がある。加えて, 形成されたナノ細孔が物質移動と活性点露出を助け, 過酸化水素の副生成は相対的に少なく, 反応効率の改善につながった。

三段プロセスの要点は次のとおりである。水熱炭化で粉殻と黄鉄鉱を均一化し, NaCl を用いたテンプレート炭化で微細孔を形成する。同時に尿素が窒素源として働き, 鉄と結びつく活性点を増やす。最後の窒素雰囲気処理で導電性を高め, 電極応答を安定化する。形成孔はイオンサイズに近いサブナノ・ナノで, 水溶液中で

も拡散が妨げられにくく, 反応物は活性点へ速やかに届く。

電気化学評価では, 全 pH 域で市販 Pt/C に匹敵する活性を示し, 耐久性は酸性で 17%, 中性で 16% それぞれ Pt/C を上回った。試作亜鉛空気電池では開回路電圧 1.50 V, ピーク出力 160 mW cm⁻² を達成し, Pt/C (120 mW cm⁻²) を超えた。四電子経路主体で過酸化水素の生成は低く, 安定した放電特性も確認できた。また, 複雑な前駆体を要しない低温中心の合成で, 設備・コスト面の負担も小さい。

本成果は, 中性の金属空気電池や微生物燃料電池, 酸性の燃料電池, アルカリ系デバイスなど, さまざまな条件で使える触媒の実装に道を開く。地域に多い粉殻の焼却回避と, 採掘で生じる黄鉄鉱の有効利用を同時に進められる点も重要である。今後は, シリカ含有バイオマスや前処理条件の最適化に加え, ガス拡散層・電極構造の協調設計により, 活性点密度と反応場の均一性を高め, スケール化と実装を加速する。

本研究は, 科学研究費助成事業 (JP22K14533), 環境省環境研究総合推進費 (JPMERF20223C04・20223R02), 文部科学省若手研究者キャリア自

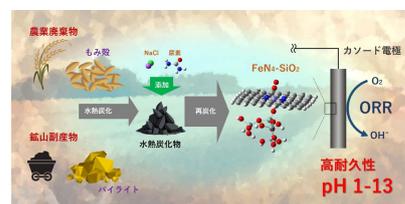


図 本電極触媒合成の概要図

立支援事業 TI-FRIS の支援を受けて実施した。FRIS CoRE の分析機器支援にも謝意を表す。(J. Power Sources, doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237784)

【連絡先】 東北大学学際科学フロンティア研究所 助教 中安祐太
E-mail : nakayasu@tohoku.ac.jp
https://www.che.tohoku.ac.jp/~scw/carbon-group/

[2025 年 8 月 25 日]