

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14211

研究課題名(和文) 超臨界流体によるカルコゲナイドナノシートの層数・層間距離制御と電極特性向上

研究課題名(英文) Controlled synthesis of chalcogenide nanosheets and its electrochemical application

研究代表者

筈居 高明 (Tomai, Takaaki)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：80583351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、層数制御、硫黄/セレン比制御が為されたカルコゲナイドナノシート触媒の超臨界流体を利用した量産化指針を構築することを目的とした。研究の結果、高密度領域の超臨界流体還元場を利用することで、触媒活性の高いエッジが露出した硫化セレン化モリブデンナノシート粒子の高速合成に成功し、さらに層数制御、硫黄/セレン比制御により、水の電気分解による水素発生反応における高い触媒特性を実現した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed scalable synthesis processing of well-controlled chalcogenide nanosheets catalyst by using supercritical fluid. As a result, we achieved fast synthesis of agglomerates of Mo(S,Se)₂ nanosheets with edge-exposed structure by the assistance of reductive agents in supercritical ethanol. The layer-number-controlled and S/Se-ratio-controlled Mo(S,Se)₂ catalyst exhibited excellent performance for hydrogen evolution reaction.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：超臨界流体 ナノシート 電極触媒 水素製造

1. 研究開始当初の背景

電界効果トランジスタ(FET)材料として注目される層状ダイカルコゲナイド化合物は、近年、電池活物質や触媒などのエネルギー材料としても有望視されており、中でも層数・層間距離による特性制御に関する研究が盛んに行われている。硫化モリブデン(MoS_2)は、セレン化モリブデン(MoSe_2)との間で固溶体($\text{Mo}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$)を形成し、原子半径の異なる S (8.8 Å) と Se (10.3 Å) の比を調整することによって、格子定数やバンドギャップが制御できる。さらに、積層数減少によりバンドギャップが間接遷移から直接遷移型に移行する、バンドギャップが拡張する、といった層数制御による大胆な物性制御が可能であることが、薄膜系に於いて実証されてきた。これらの知見は、このカルコゲナイド系層状化合物が組成比と層数の二軸での材料特性制御が可能であることを意味している。しかしながら、これらの同時制御による層間距離の精密制御に関する報告は僅少である。さらにエネルギー材料応用においては、バルクとしての量産性が求められるが、グラフェン量産において代表的な化学的酸化剥離法は、層状ダイカルコゲナイド化合物系には適用できないことから、量産化手法の開拓が課題であった。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、超臨界流体の剥離効果を用いたグラフェン量産法[1,2]と超臨界流体還元場を利用したカルコゲナイド材料の効率的作製法[3,4]の開発に取り組んできた。本研究では、これらの知見を元に、層数制御、硫黄/セレン(S/Se)比調整による $\text{Mo}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$ 固溶体の層間距離制御が為されたカルコゲナイドナノシートの超臨界流体を利用した量産化指針を構築する。

ここで、本研究で対象とするエネルギー材料応用として、水の電気分解による水素製造をターゲットとした。 MoS_2 は、安価で資源性に富むことから、白金系触媒の代替として有望視されており、既往の報告では、構造制御や層数制御、セレン化合物との固溶体、グラフェンとの複合体化等、様々な手法による触媒活性の向上化が検討されてきたが[5]、それらの要素を網羅的に制御することは難しく、触媒活性の飛躍的な向上には至っていなかった。そこで本研究では、超臨界流体法にて合成された $\text{Mo}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$ ナノシート触媒の層数・層間距離制御に基づく触媒活性の向上効果について検討する。

3. 研究の方法

酸化モリブデン(VI)(0.3 mmol)と単体硫黄・セレン(計 1 mmol)を原料として、超臨界エタノール溶媒中で還元、カルコゲン化することで $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ を合成する。予備検討で、超臨界エタノールだけでは還元力が不十分であり、硫化が全く進行しないことが分かって

いるため、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)を還元剤として使用し、容積 10 ml のバッチ式リアクターを用いて合成を行う。また、予備検討で、硫化における温度依存性を検討した結果、酸化モリブデンの還元には最低でも 200°C の温度が必要であり、完全に硫化が進行するためには 350 °C 以上の温度が必要であったことから、合成温度 400°C、反応時間 30 min を合成条件として採用する。

触媒特性評価ではサイクリックボルタメトリー(CV)測定により合成された、 $\text{Mo}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$ ナノシートの水素発生触媒活性を評価する。水、エタノール混合溶媒に $\text{Mo}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$ と導電性カーボンを重量比 2:1 で混合し、ナフィオンをバインダーとして添加した触媒担持インクをグラッシーカーボン(GC)電極に塗布し、作用極を作製する。参照極として銀・塩化銀(Ag/AgCl)電極、対極として白金電極、電解液として硫酸水溶液(0.5 M)を使用し、掃引速度 5 mV/sec、0 V から -0.6 V (vs. Ag/AgCl)の範囲で CV 測定を行う。

4. 研究成果

エタノール溶媒密度を 0-0.4 g/ml と変化させて MoS_2 を合成し、溶媒密度の依存性を検討した。

すべての条件において、ラマンスペクトル、X 線回折(XRD)スペクトルから MoS_2 の生成が確認された。しかしながら、エタノール無しの条件においては、異相である $\text{MoS}_{0.12}\text{O}_{1.88}$ のピークが観測され、またエネルギー分散型 X 線分光(EDX)において酸素が多く検出されたことから、還元が不十分であったと考えられる。一方、その他のエタノール含有条件では、いずれも酸素がほとんど検出されなかったため、十分還元・硫化が進行し、 MoS_2 が生成したと考えられる。

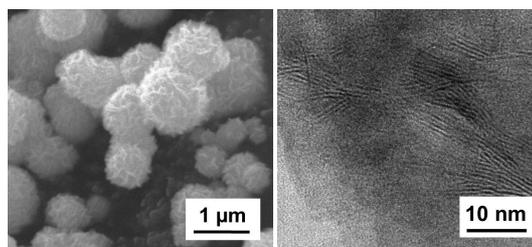


図1 作製した MoS_2 の(左)SEM 像(右)TEM

一方、溶媒密度により生成された MoS_2 のモルフォロジーは大きく異なり、エタノール量が低密度の条件では微粒子が、0.4 g/ml の高密度条件では、1 μm 前後のフラワー状粒子が得られた。0.4 g/ml の高密度条件で得られた MoS_2 の走査型電子顕微鏡(SEM)像と透過型電子顕微鏡(TEM)像を図 1 に示す。生成物はナノシートの集合体となっており、溶媒密度の増加に伴いナノシートの層数が減少する傾向が確認された。特に、高密度条件で得られるフラワー状粒子は、5 層以下のナノシートから成り、エッジ露出構造を取っている

ことが明らかとなった。続いて、溶媒密度 0.4 g/ml、合成温度 400°C の条件においてフラワー状粒子の生成過程を追求めた。SEM 観察結果から、3 min という極短時間で粒子が生成していることが明らかとなった。一方、XRD スペクトルにおいて 8 min 未満の条件では MoS₂ のピークが観測されなかったことから、3-8 min で観測された粒子はアモルファス状であり、8 min 程度で結晶化していると考えられる。一方で、1 min 以下の条件において、反応後の溶媒が着色しており、生成物の収量が極端に少なかったため、濾液中の元素について調査したところ、溶液中から Mo が検出された。このことから、原料の酸化モリブデン(VI)は一度エタノール中へ溶解し、アモルファス状の核の発生、核の凝集、凝集核の 2 次元シート方向への結晶成長、の過程を経て、フラワー状 MoS₂ 粒子が形成していると考えられる。本系でのフラワー粒子生成において、溶媒密度依存性が観測された要因としては、溶媒雰囲気の変化に伴う c 軸積層方向への結晶成長抑制が生じたと考えられる。そこで、その原因についてハンセン溶解度パラメータ(SP 値)を用いて考察した。2 次元シートの超音波剥離合成において、溶媒への分散性が高いほど薄膜化が進行することが報告されている [6]。そこで、各条件における溶媒の SP 値を算出し分散性を評価した。

表 1 各条件における SP 値および R_a 値

	D	P	H	R _a
MoS ₂ ナノシート	17.8	9	7.5	
0.4 g/ml	6.6	6.2	8.3	22.5
0.2 g/ml	2.8	4.4	11.8	30.7
0.1 g/ml	1.2	3.1	16.6	35.1

- $R_a^2 = 4(\delta_{D,S} - \delta_{D,NS})^2 + (\delta_{P,S} - \delta_{P,NS})^2 + (\delta_{H,S} - \delta_{H,NS})^2$
- $\frac{\delta_{H,ref}}{\delta_H} = \exp\left[-1.32 \times 10^{-3}(T_{ref} - T) - \ln\left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{0.5}\right]$
- $\frac{\delta_{P,ref}}{\delta_P} = \left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{-0.5}$
 - V: モル体積
 - δ_D : 分散因子による SP 値
 - δ_P : 極性因子による SP 値
 - δ_H : 水素結合による SP 値
- $\frac{\delta_{D,ref}}{\delta_D} = \left(\frac{V_{ref}}{V}\right)^{-1.25}$

式 1 から求められる R_a 値が小さいほど分散性が高く剥離が進行しやすいと考えられる。式 2~4 を用いて算出した SP 値、R_a 値を表 1 に示す。溶媒密度の増加に伴い溶媒の各パラメータが MoS₂ ナノシートの値に漸近し、R_a 値が減少していることから、高密度条件では薄膜化を促進する雰囲気となっていることが示唆された。

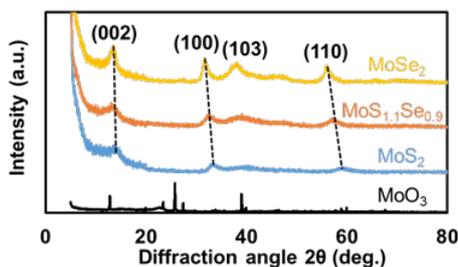


図 2 作製した MoS_{2(1-x)Se_{2x} の XRD パターン}

続いて、エタノール量 0.4 g/ml の高密度条件にて、Mo(S,Se)₂ 合成を行った。生成物の S/Se 比は波長分散型 X 線分光器(WDS)を用いて測定した。得られた Mo(S,Se)₂ の XRD パターンを図 2 に示す。原料の酸化モリブデン(VI)に由来するピークが消失し、六方晶型 MoS₂ 構造に由来するピークが観測された。また、セレンの比率増加に対応した面間隔の増大に伴うピークシフトが観測できたことから、組成制御された Mo(S,Se)₂ の生成が確認された。得られた Mo(S,Se)₂ の c 軸方向のシート積層に由来する(002)ピークは、塊状の MoS₂、MoSe₂ と比較し極端に小さくなっていたことはナノシート化による層数の減少を裏付けていると考えられる。

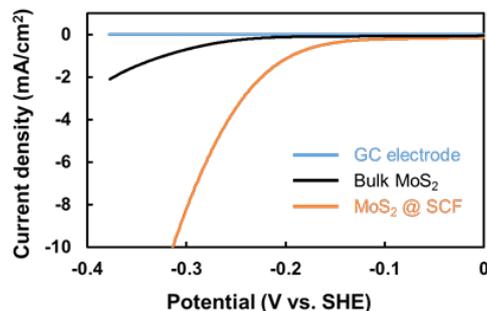


図 3 作製した MoS₂ の分極曲線

作製した MoS₂ の CV 測定結果を図 3 に示す。作製した MoS₂ は塊状(Bulk)の MoS₂ と比較し、水素発生過電圧が激減しており、高い触媒活性を示した。これは、超臨界流体場においてナノシート化が進行したこと、エッジリッチ構造を実現できたこと、に起因すると考えられる。また、Mo(S,Se)₂ では触媒活性はさらに向上し、セレンリッチ組成の固溶体において過電圧は最小値を示した。これは、固溶体化することで水素吸着自由エネルギーの値(MoS₂: 80 meV, MoSe₂: -140 meV)が水素発生触媒の最適値である 0 に近づいたためだと考えられる。

以上より、本研究を通じ、量産性に優れた超臨界流体法を用いた、層数制御、層間距離制御が為されたカルコゲナイドナノシートの合成に成功し、その触媒材料としての高い活性を提示できた。

引用文献

- [1] D. Rangappa *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 6488.
- [2] T. Tomai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 233110.
- [3] T. Tomai *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **83**.
- [4] Y. Nakayasu *et al.*, *Appl. Phys. Express*, 2015, **8**, 021201.
- [5] J. D. Benck *et al.*, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3957.
- [6] G. Cunningham *et al.*, *ACS Nano*, 2012,

6, 3468.

5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

安井容二, 中安祐太, 谷木良輔, 筈居高明, 本間格, "超臨界流体硫化反応によるフラワー状 MoS₂ の制御合成とその電気化学特性", 化学工学会 第 82 年会, 2017.3.6~8, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス(東京都江東区)

Takaaki Tomai, Yuta Nakayasu, Itaru Honma, "Fabrication of chalcogenide semiconductor films using supercritical ethanol dissolving low-cost solid chalcogen sources", Pacifichem 2015, 2015.12.15 ~ 20, Honolulu, USA.

Yoji Yasui, Yuta Nakayasu, Takaaki Tomai, Takeshi Momose, Liwen Sang, Masatomo Sumiya, Itaru Honma, "CuInS₂ deposition into nanoporous TiO₂ by supercritical fluid methods for photovoltaics application", The 11th International Symposium on Supercritical Fluids, 2015.10.11~14, Seoul, Republic of Korea.

安井容二, 中安祐太, 百瀬健, 筈居高明, 本間格, "超臨界流体を用いた TiO₂ ナノ細孔への CuInS₂ 埋め込み成膜", 化学工学会 第 47 回秋季大会, 2015.9.9~11, 北海道大学(北海道札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筈 高明 (TOMAI, Takaaki)
東北大学・多元物質科学研究所・講師
研究者番号: 8 0 5 8 3 3 5 1

(4) 研究協力者

安井 容二 (YASUI, Yoji)
東北大学・環境科学研究科・
博士前期課程