

令和元年6月21日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04885

研究課題名(和文) 遷移金属リン化物の非古典的単一機構成長

研究課題名(英文) Nonclassical crystal growth of transition metal phosphide

研究代表者

齊藤 健二 (Saito, Kenji)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：60397669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、水素生成のための電極触媒として優れた性能を示すことが知られているリン化モリブデン(MoP)を、微結晶同士の融合で進行する非古典的な機構(Oriented Aggregation, OA)により液相成長させるための技術開発を行うことを目的とした。反応物や合成前駆体をスクリーニングし、最終的にMoPが液相合成できることを見いだした。本法で得られたMoPの粒子サイズは200 nm前後となり、固相法で得たもの(10 μm 程度)よりも格段に小さくなった。MoPの示した電気化学的水素生成反応における過電圧は、固相法で作製したものよりも小さい値を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非古典的結晶化機構の理解および意図的に引き起こすための技術開発は、大変注目されている課題である(Raju, M. et al., Nano Lett. 2014, 14, 1836-1842.)。先行研究結果を基に、本機構の鍵とされる「仮説を実証」するため、非古典的結晶化による合成の前例がない金属リン化物、特にMoP合成に取り組む試みであり、科学技術のさらなる発展に必要な研究であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Objective of this research project was to develop a liquid-phase synthesis method of molybdenum phosphide (MoP) that is known to show excellent catalytic performance of electrochemical hydrogen evolution reaction (E-HER), through non-classical crystal growth mechanism (oriented aggregation) in which small crystals are combined together to grow larger crystals. By screening the reactants and the synthetic precursors, MoP was obtained by a liquid-phase method eventually. The particle size of the MoP was ca. 200 nm, which is much smaller than that prepared from solid state reaction (ca. 10 μm). The MoP obtained shows smaller overpotential for E-HER than the bulky counterpart.

研究分野：無機化学

キーワード：MoP Oriented Aggregation 水素生成用電極触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

安価な遷移金属から成るリン化合物 [例: リン化モリブデン (MoP)] およびその硫化物誘導体 (例: MoPS) は、高い化学的安定性を有し、電気化学的水素生成反応 (E-HER) への優れた触媒性能を示すため、世界中で活発に研究が行われている¹⁾。しかし、MoP を溶液から結晶成長させる手段はなく、E-HER の性能を大きく向上させるための明確な指針が望まれる。

2. 研究の目的

無機固体の結晶化において、微結晶同士の融合で進行する非古典的な機構「Oriented Aggregation (OA)」は、単独でほとんど進行しない²⁾。先行研究では本 OA 機構を進行させ、Mo の二元系酸化物合成に成功している³⁾。本研究では、先行研究の合成指針を基に、触媒性能のさらなる向上が期待されるリン化モリブデンを高品位ナノ結晶として得ることを目的とする。スケールの大きく異なる合成前駆体を用い、幅広い視点から目的物を精密合成する。

3. 研究の方法

MoCl₅ を Mo 源とし、無水 DMF 中に加えるリン源または還元剤の種類を主に検討した。リン源には赤リン (P_n) あるいは黄リン (P) を、還元剤には NaBH₄ または CO を用いた。CO は、HCOOH の分解により化学合成したもの、もしくは高純度のボンベのものを用いた。液相合成後に得られた非晶質粉末を N₂ 流通下、850 °C で焼成して結晶化させた。粉末のキャラクタリゼーションには、XRD、EDS、XPS、および FE-SEM を用いた。E-HER の作用極には、Ti 板上に MoP 懸濁液をドロップキャストし、窒素下で焼成したサンプルを用いた。対極に白金を、参照極に SSCE をそれぞれ用い、0.5 mol L⁻¹ の H₂SO₄ aq. 中で検討した。

4. 研究成果

MoCl₅ を含む DMF 溶液中に、還元剤の NaBH₄ および P 源の P_n を加え、180 °C でソルボサーマル合成を行った。得られた粉末は非晶質であり、窒素下で焼成して結晶化させた。目的とする MoP が得られていることは XRD で確認できたが、粒子内部に未反応の P_n を多く含むコアシェル構造を有していることが XPS 等の結果により強く示唆された。P_n の物理的粉砕によるナノ粒子も合成した。しかし、P_n 表面が非晶質化し、Mo との反応性が低下したため、生成物の Mo と P の元素比は改善しなかった。次に、既報⁴⁾ を参考にし、CTA⁺ (セチルトリメチルアンモニウム) を保護基とする P_n を化学合成した。得られた P_n の平均粒径は 89 nm となり、目的とするナノ構造を有していた。しかし、未処理の P_n を用いた場合と同様の条件でソルボサーマル処理を行っても、得られる MoP の組成に大きな違いは見られなかった。保護基のメチレン鎖長を変えた P_n ナノ粒子 [TMA⁺ (テトラメチルアンモニウム) および HTA⁺ (ヘキシルトリメチルアンモニウム) を保護基とする P_n] も合成し、同様に検討したが、結果に大きな違いは見られなかった。これは、P_n の保護基が Mo との反応性を阻害したためだと考えられる。MoCl₅ とテレフタル酸を含む DMF 溶液に NaBH₄ を添加することで、COO⁻ (カルボキシレート) を含む Mo ナノ粒子も合成した。CTA⁺ とのクーロン相互作用による反応性の向上を見込んだが、MoP 中の Mo の含有率は低下した。以上より、Mo と P との反応による MoP の合成では、P の表面結晶性を低下させず、かつ保護基を用いずに Mo の粒成長を抑制することが肝要であることがわかった。これまでに、金属 Mo の *in-situ* 生成には、強力な還元剤である NaBH₄ を用いていたが (-1.24 V vs. SHE)、よりマイルドな CO (-0.11 V vs. SHE) に変更することで、Mo の粒成長の抑制に努めた。さらに P 源については黄リンも検討した。

MoCl₅ と P_n を含む DMF 中に CO をバブリングした後、ソルボサーマル処理を行った (180 °C)。得られた粉末の XRD を図 2 に示す。ソルボ

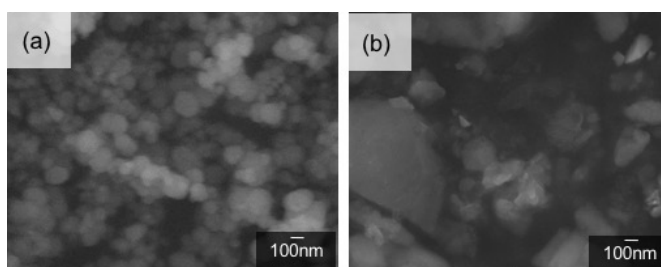


図 1 (a) P_nNP および (b) P_nNP を用いて得られた MoP の FE-SEM 像

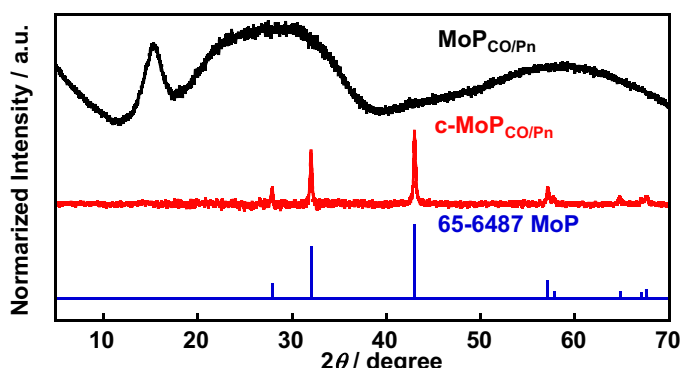


図 2 MoP_{CO/Pn} および c-MoP_{CO/Pn} の XRD パターン

サーマル後の粉末 ($\text{MoP}_{\text{CO/Pn}}$) は非晶質だが、窒素下で焼成することで結晶化した ($\text{c-MoP}_{\text{CO/Pn}}$)。 $\text{c-MoP}_{\text{CO/Pn}}$ 中における Mo の P とのモル比は、 $\text{Mo} : \text{P} = 34 : 65$ となり、大きな改善は見られなかった。 Pn を黄リンに変えても ($\text{c-MoP}_{\text{CO/P}}$)、化学組成に大きな違いはなかった。得られた粉末の FE-SEM を確認したところ、 $\text{c-MoP}_{\text{CO/Pn}}$ および $\text{c-MoP}_{\text{CO/P}}$ 共に $200 \sim 300 \text{ nm}$ 前後の粒径を有しており、一般的な固相法で得たものよりも一桁以上小さいものであった (図 3)。このような小粒子を得ることは、コンフォーマルな電極の合成に適している。

MoP を Ti 板上にドロップキャストし、焼成した後に電気化学測定を行った。その結果、水素生成に由来すると思われるカソード電流が観測され、水素の泡も目視で確認できた。水素発生の過電圧に着目すると、 $\text{c-MoP}_{\text{CO/Pn}}$ は、 $\text{c-MoP}_{\text{CO/P}}$ および固相合成した MoP よりも小さい値を示した。今後、液相合成条件を最適化することで、より高性能な触媒の創製は十分可能であると考えられる。

以上のように、本研究では MoP を液相合成するための方法を見いだした。得られた粒子は $200 \sim 300 \text{ nm}$ 前後の粒径を有していたことから、条件の最適化により、ナノレベルでの粒径制御は可能と考えられる。本ナノ粒子は、E-HER に活性を示すことを見いだした。

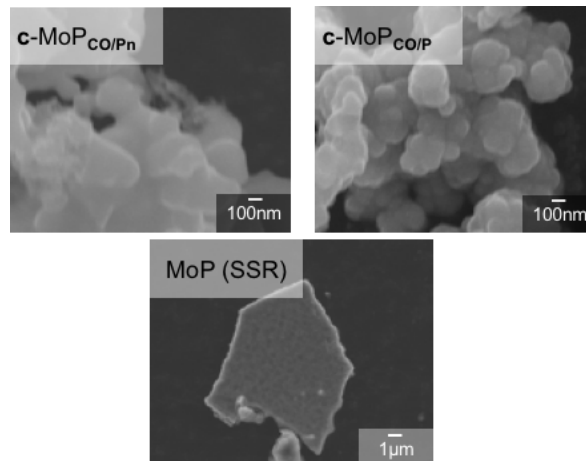


図 3 ソルボサーマルもしくは固相法により得た MoP の FE-SEM 像

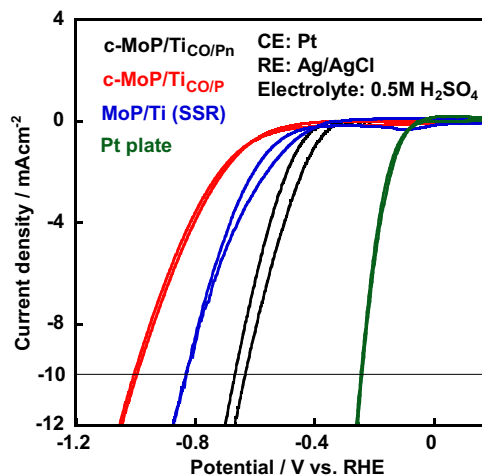


図 4 種々の電極触媒を用いた E-HER の特性評価

[参考文献]

- ① Kibsgaard, J. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14433-14437.
- ② Zhang, H. *et al.*, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1407-1408.
- ③ Saito, K. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8869-8871.
- ④ Wei, C. C. *et al.*, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1240.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Kawamura, S.; Matsubara, K.; Sakai, S.; Sasaki, S.; Saito, M.; Saito, K.; Yagi, M.; Norimatsu, W.; Sasai, R.; Kusunoki, M.; Eguchi, M.; Yin, S.; Asakura, Y.; Yui, T. "Preparation of Stable Silver Nanoparticles Having Wide Red-To-Near-Infrared Extinction" *Grobal Challenges* **2018**, *2*, 1700105.
- ② Shinohara, T.; Yamada, M.; Sato, Y.; Okuyama, S.; Yui, T.; Yagi, M.; Saito, K. "Morphology Control of Energy-Gap-Engineered Nb_2O_5 Nanowires and the Regioselective Growth of CdS for Efficient Carrier Transfer Across an Oxide-Sulphide Nanointerface" *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1-9.
- ③ Chandra, D.; Takama, D.; Masaki, T.; Sato, T.; Abe, N.; Togashi, T.; Kurihara, M.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi. "Highly Efficient Electrocatalysis and Mechanistic Investigation of Intermediate $\text{IrO}_x(\text{OH})_y$ Nanoparticle Films for Water Oxidation" *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3946-3954.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Saito, K. "d⁰ Transition Metal Oxide Porous Crystal for Energy Application" *Nano S&T 2018*, 2018, Potsdam, Germany.

- ② 桑原 大地、齊藤 健二、他 “新規多孔性無機結晶 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ の合成と機能” 日本セラミックス協会年会、2017、日本大学、東京。
- ③ Saito, K. *et al.* “Porous Crystals of d^0 Transition Metal Oxides Derived Through Enforced Ion Exchange Reaction” *XXV International Materials Research Congress*, 2016, Cancun, Mexico.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。