

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05937・19K21103

研究課題名(和文)超臨界水熱還元場での異種金属酸化物からカルコゲナイド合金ナノシートへの変換反応

研究課題名(英文) Conversion Reaction of Dissimilar Metal Oxides to Chalcogenide Alloy Nanosheets in Supercritical Hydrothermal Reductive Field

研究代表者

中安 祐太 (Nakayasu, Yuta)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：20827042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界水熱還元場を用いることで、低温条件下、化学的に安定な異種金属酸化物と固体カルコゲン元素から、カルコゲナイド合金ナノシートへの高速変換反応を達成することを目的とした。既報において、超臨界水熱合成は、主に金属酸化物の合成に用いられており、金属カルコゲナイドナノシートのボトムアップ合成例は僅少である。還元場を用いる事で、目的生成物よりも酸化数の大きい金属酸化物とカルコゲン元素に対して、還元・硫化反応を起こさせ、金属カルコゲナイドナノシートのワンポット合成を行った。具体的には、 $\text{Mo}(\text{S}, \text{Se})_2$ および $(\text{Mo}, \text{W})\text{S}_2$ の合成に成功し、酸化物から硫化物への変換メカニズムの分析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界水熱還元場での材料合成例は僅少であり、金属酸化物から金属カルコゲナイドを合成している例もほぼ皆無である。本研究成果により、超臨界水熱還元場での金属カルコゲナイドナノシート合成が技術的に可能であることを示したとともに、その環境適合性やプロセス優位性を主張できたと考えられる。また、金属酸化物から金属カルコゲナイドナノシートの合成プロセスを分析したことは、今後の材料プロセス工学の発展のために意義がある。数十種類以上ある金属カルコゲナイドナノシートは多種多様なデバイス材料への応用が期待されており、社会的要請が強い材料であることから、当研究が示した成果は社会的にも意義があると言える。

研究成果の概要(英文)： The objective of this study is to achieve a rapid conversion reaction from chemically stable dissimilar metal oxides and solid chalcogen elements into chalcogenide alloy nanosheets under low temperature conditions by using a supercritical hydrothermal reduction field. In previous studies, supercritical hydrothermal synthesis is mainly used for the synthesis of metal oxides, and there are few bottom-up synthesis examples of metal chalcogenide nanosheets. By using a reductive field, metal-chalcogenide nanosheets were synthesized in one-pot by causing reduction and sulfurization reactions of metal oxides and chalcogen elements with a higher oxidation number than the target product. Specifically, we succeeded in synthesizing $\text{Mo}(\text{S}, \text{Se})_2$ and $(\text{Mo}, \text{W})\text{S}_2$, and analyzed the mechanism of formation of MoS_2 in supercritical hydrothermal condition.

研究分野：材料化学 化学工学

キーワード：超臨界水 水熱還元 TMDs 水素発生

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状金属カルコゲナイドは、グラファイト類似構造を持つ、金属元素とカルコゲン元素(S, Se, Te)から構成される化合物を指す。それを剥離した金属カルコゲナイドナノシート材料は、電子・熱伝導性の飛躍的向上、触媒活性の発現、単層化による間接遷移型半導体から直接遷移型半導体への転移など、バルク時には見られない特有の物性を発現する、物理・化学的に非常に興味深い材料系である。現在、触媒や電池電極材料、ガスセンサー、太陽電池、熱電材料などへの応用が世界中で盛んに研究されている(表1)。

これら特性発現には積層数が少ないナノシート形状であることが不可欠である。しかし、ナノシートはその高い表面エネルギーを打ち消そうと、媒質中で分子間力により容易に凝集/再積層し特性劣化してしまう。また、実際にナノシートを電子デバイスに応用しようとする際、金属ドーブや合金化による精緻な物性制御が必要とされるが、既存の合成プロセスは、高温・長時間反応を必要とし、複雑かつ毒性の高い原料が用いられるため、産業化への障壁となっている。そこで本研究では、ナノシート合金を凝集/再積層させずに、簡素かつ低毒性原料を使って量産合成を試みた。

2. 研究の目的

本研究では、「超臨界水熱還元場」という特殊な反応場を用いることで、低温条件下、化学的に安定な異種金属酸化物と固体カルコゲン元素から、カルコゲナイド合金ナノシートへの高速変換反応を達成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、水素発生反应用カソード材料として有望な $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ および $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ を代表例として合成を行った。また、金属酸化物から金属カルコゲナイドナノシートへの変換プロセスの分析を MoS_2 を代表として行った。

① $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ と $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ の合成

$\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ を合成するために、還元剤としてのアスコルビン酸 1 mmol を 5 ml の水に溶解させ、少なくとも 20 分間攪拌を行った。続いて、S 粉末と Se 粉末、ボールミル粉砕された MoO_3 を、10ml のバッチ式ハステロイ反応器に投入した。最後に、粉末混合物を含む反応容器にアスコルビン酸水溶液 5 ml を注入した。密閉された反応器を管状炉内で 30 分間 400°C に保った。加熱後、反応器をウォーターバスに沈めて反応を停止させた。溶液を吸引濾過により分離し、分離された粒子を室温・真空下で乾燥させた。他方、 $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ を合成するために、S 粉末、ボールミル粉砕した MoO_3 および WO_3 を、反応器に投入した。次に、還元剤としてのギ酸 1 ml および水 5 ml を、粉末を含む反応容器に注入した。密封された反応器を管状炉内で 60 分間 400°C に保った。加熱後、上記と同様の手順でサンプルを採取した。

② MoO_3 から MoS_2 への変換プロセスの分析

原料の微細化を目的としてボールミル処理を MoO_3 に対して 4 時間行った。続いて処理済みの MoO_3 0.3 mmol と粉末状単体硫黄 1 mmol を乳鉢にて混練した。チューブリアクター(10 mL)に上述の混合粉末および有機還元剤(アスコルビン酸(AA)、ギ酸(FA))を溶解させた 5 mL の水を加え密閉した。 400°C に昇温済みの電気炉へチューブリアクターを挿入し所定の時間反応させた後、クエンチを行った。得られた合成物を蒸留水で洗浄後吸引濾過し、 70°C で真空乾燥することでサンプルを得た。HER 活性は三電極系にてアルゴンパージした 0.5 M 硫酸中で評価した。

4. 研究成果

① $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ と $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ の合成

前駆体源の SCF カルコゲン化後の MoSe_2 , $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$, MoS_2 , $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ 、および WS_2 の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を図 1(a~e)に示す。アスコルビン酸を用いた超臨界水熱条件下で合成された MoSe_2 , $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ 、および MoS_2 について、直径 50~200 nm のナノシート (1~5 層) からなるフラワー状のエッジが露出した構造が観察された。対照的に、ギ酸を用いて合成された $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ および WS_2 は、板状構造を有していた。これは、還元剤としてアスコルビン酸を用いると、水中で分散した分子は、その大きい分子サイズのためにカルコゲナイド層の凝集を防ぐ一方で、ギ酸を用いると、その小さい分子サイズのために、カルコゲナイド層は凝集して積層したと考えられる。 $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ と $(\text{Mo,W})\text{S}_2$ の HAADF-STEM 画像を図 1(f)と図 1(g)にそれぞれ示す。図 1(f,g)の単層領域の画像から、シート内の原子分布を分析した。両方の場合において、三方晶系 1H 相が主に観察され、欠陥構造を有していた。1H- MoS_2 中のカルコゲンサイトは上下に重なっており、平面に対して Z 軸方向から観察すると、2 サイト分のカルコゲン元素の強度を求めることができる。一般に、HAADF 像のコントラストは原子番号の 1.7 乗にほぼ比例し、これはコントラストが S + 欠陥 (111)、S + S (223)、Se + 欠陥 (401)、S + Se (513)、Mo (575)、Se + Se (803)、および W (1506)の順に増加することを意味する。図 1(f)の $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ については、明るい

表1 層状金属カルコゲナイドの種類

金属カルコゲナイド	代表的な物質	用途
遷移金属カルコゲナイド	MoS_2 , WSe_2	触媒, 電池電極
13族カルコゲナイド	GaS, InSe	ガスセンサー
14族カルコゲナイド	GeS, SnS_2	太陽電池
ビスマスカルコゲナイド	Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3	熱電材料

部分は Mo 原子によるものであり、隣接する Mo 原子で構成される三角形の中心がカルコゲン原子の位置となる。明るさは、S+S と比較して、Se が一つでも含まれていると高いことから、黄色い点は Se + 欠陥、S+Se または Se+Se 部位を示す。図 1(g)では、W は原子番号が大きいので、W を Mo (より暗い領域) と区別することは容易であり、青い点はタングステンサイトを示す。両 HAADF-STEM 像から、各元素がよく分散した固溶体の形成が確認された。これより、超臨界水の溶解性および分散性が高いため、硫黄、セレン、酸化モリブデン、酸化タングステンが均一に混合され、反応が均一に進行したと考えられる。

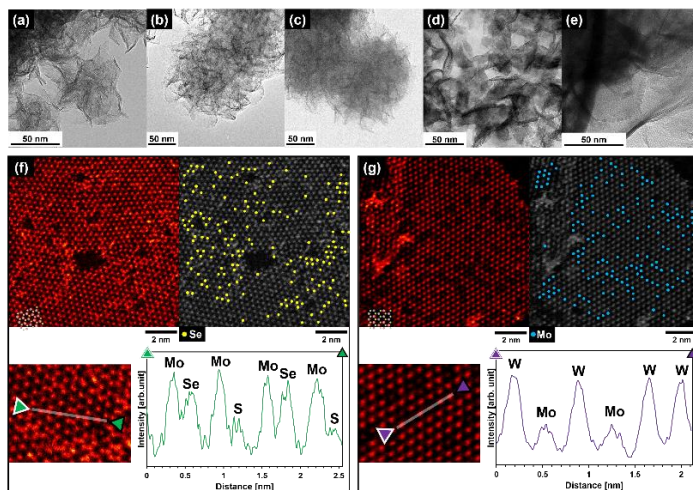


図 1 合成された(a)MoSe₂, (b)Mo(S,Se)₂, (c)MoS₂, (d)(Mo,W)S₂ および(e)WS₂のTEM画像。(f) Mo(S,Se)₂および(Mo,W)S₂の原子列に沿ったHAADF-STEM像とラインスキャン

図 2(a-d)に、LSV 試験の電流-電位曲線と対応する Tafel プロットを示す。合成された MoS₂, MoSe₂, および WS₂ は、それぞれのバルクのものよりも低い過電圧およびターフェル勾配を示した。これは、合成された MoS₂, MoSe₂, および WS₂ がバルクのものよりもエッジが多いことに起因します。初期の LSV サイクルでは、Mo(S,Se)₂ および (Mo,W)S₂ は、合成された純粋な MoS₂, MoSe₂, および WS₂ よりも 10mA/cm² で小さいオンセットポテンシャル (~90mV) および過電圧 (222mV) を示した。Mo(S,Se)₂ については S と Se の相対組成を、(Mo,W)S₂ については Mo と W の相対組成を制御することにより、ΔG_H を 0 に向かってシフトさせ、過電圧を小さくすることが可能である。さらに、Tafel スロープは初期サイクルで 70~95 mV/dec の範囲であった。長い LSV サイクルを回した後、Tafel 勾配の減少が確認されたが、(Mo,W)S₂ のオンセットポテンシャルおよび過電圧はわずかな増加を示し、HER 活性は減少した。一方、Mo(S,Se)₂ のオンセットポテンシャル(80mV)、過電圧 (10mA/cm² で 198 mV)、およびターフェル勾配 (66 mV/dec) の減少がサイクル数の増加と共に観察された。

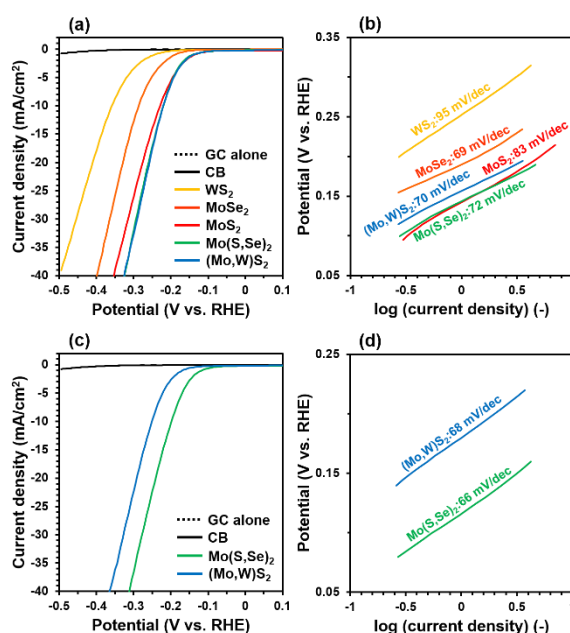


図 2 全合成サンプルの (a) 3 サイクル目の 10 mV/s での電流-電位曲線 (b) 4 サイクル目の 5 mV/s での IV データの Tafel プロット Mo(S,Se)₂ および (Mo,W)S₂ の (c) 224 サイクル目の 10 mV/s での電流-電位曲線と (d) 225 サイクル目の 5 mV/s での IV データの Tafel プロット

② MoO₃ から MoS₂ への変換プロセスの分析

異なる還元剤(AA と FA)で合成したサンプルの構造的および形態的特性の調査を行った。図 3a と 3b は、それぞれ異なる反応時間で FA と AA で合成されたサンプルの XRD パターンを示す。FA を還元剤とした場合、結晶積層 (c 軸方向) に対応する 002 面のピークが 14°付近に観測されたが、AA では 002 面のピークは観測されなかった。002 面のピークの存在は、MoS₂ 構造内の層の存在に起因する。さらに、使用した還元剤に関係なく、MoO₃ 前駆体由来する 200、101、400、210、600、および 810 面のピークは、反応時間 6~8 分で消失し、硫化プロセスがこの時間内に完了したことを示唆している。さらに、より長い反応時間では、MoS₂ に対応するピークの強度が増加した。したがって、反応の初期段階でアモルファス MoS₃ が生成され、その後、還元剤に応じて層数が異なる MoS₂ が形成されたと推定できる。

FA および AA で合成された MoS₂ の SEM 画像 (図 4a および 4b) は、それぞれプレート状、およびフラワー状の MoS₂ がそれぞれ得られたことを示している。さらに、図 4c および 4d の TEM 画像は、各サンプルで異なる数の層が形成されたことを確認した。FA では、MoS₂ 構造は 6~7 層で構成されていたが、AA では 2~3 層しか観察されなかった。TEM および SEM 画像の観察結果は、XRD 分析とよく一致している。このように、超臨

界水熱プロセスで使用される還元剤を変更することで、層数の異なる MoS_2 ナノシートの制御合成ができることが確認された。

AA で 12 分間合成したサンプルでの 1T- MoS_2 相の形成を確認するために、HAADF-STEM 画像の観察を行った。図 5a と 5b は、サンプルの低倍率 STEM 画像と高倍率 HAADF-STEM 画像をそれぞれ示している。STEM 画像は図 4 に似たフラワー状の構造を示し、HAADF 画像は MoS_2 のハニカム構造を示した。図 5c に示す線分析では、S 原子に由来する強度は確認されなかった。したがって、この HAADF-STEM 画像は、合成プロトコル中に 1T- MoS_2 が存在することを示唆している。

6 つのサンプル (バルク MoS_2 、15 分間 FA で合成した生成物、および 15、12、10 分間 AA で合成した生成物、20wt%Pt / C) の HER 活性の比較を行った。図 6a は LSV の結果を示している。FA 15 分の過電圧と比較して、AA 15 分の過電圧は 49 mV 低くなった。これは、薄層構造の MoS_2 の方が過電圧が低いことが由来する。反応時間が進むにつれて、過電圧の値が高くなった。これは、 MoS_2 よりも HER 活性が高い MoS_3 が 1T- MoS_2 、2H- MoS_2 に変化していく過程を示しており、XPS 分析の結果と一致している。

図 6b は、図 6a の LSV 結果から得られたターフェルプロットを示している。既報によると、アモルファス MoS_3 、2H- MoS_2 、および 1T- MoS_2 には、それぞれ 41~63、60~120、および 43 mV / dec の値が予想される。FA および AA 15 分では、2H- MoS_2 に対応する約 65 mV / dec の値が得られた。一方、AA 10 分で合成されたサンプルは 55.4 mV / dec の値を示した。これは、1T- MoS_2 とアモルファス MoS_3 の中間の値を示すが、AA 12 分で合成されたサンプルは 47.7 mV / dec で、このサンプルでは 1T- MoS_2 が支配的であった。これらの結果は、XPS 分析によく対応している。

したがって、電気化学的な構造評価の結果は、1T- MoS_2 が、還元剤として AA を使用した MoO_3 の 12 分間の超臨界水熱処理によって生成される主要な相

であるという私たちの仮説もサポートしている。

さらに、AA 12 分または 15 分で合された生成物の電荷移動抵抗 (RCT) 値を確認するために、図 6c に示すように電気化学インピーダンス (EIS) 測定も行った。AA 12 分のナイキストプロットでは、12 分間合成されたサンプルは、15 分間合成されたサンプルよりも半円が小さかった。一般に、1T- MoS_2 は 2H- MoS_2 よりも導電率が高いことが知られている。したがって、1T- MoS_2 は 2H MoS_2 の半円よりも小さい半円を示す。ナイキストプロットの結果のフィッティングから、AA 15 分および 12 分で合成した製品の電荷移動抵抗 (Rct) は、それぞれ 598 Ω と 57 Ω を示した。この 12 分の結果は、1T と 2H が共存する状態であり、1T / 2H- MoS_2 の値に近いことを示しています。上記の結果から、反応時間が 10~15 分のとき、サンプルは 1T- MoS_2 を介して MoS_3 から 2H- MoS_2 に徐々に変

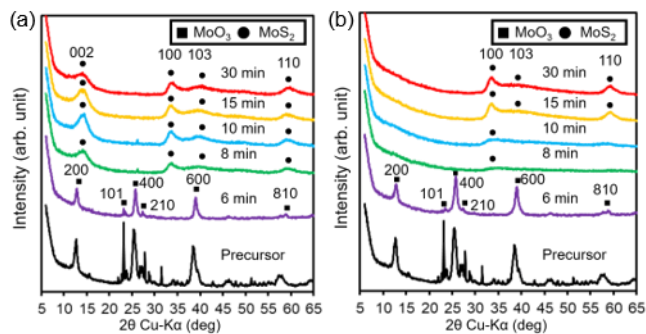


図 3 各種還元剤を用いて合成したサンプルの XRD 分析結果の反応時間依存性 (a)FA (b)AA

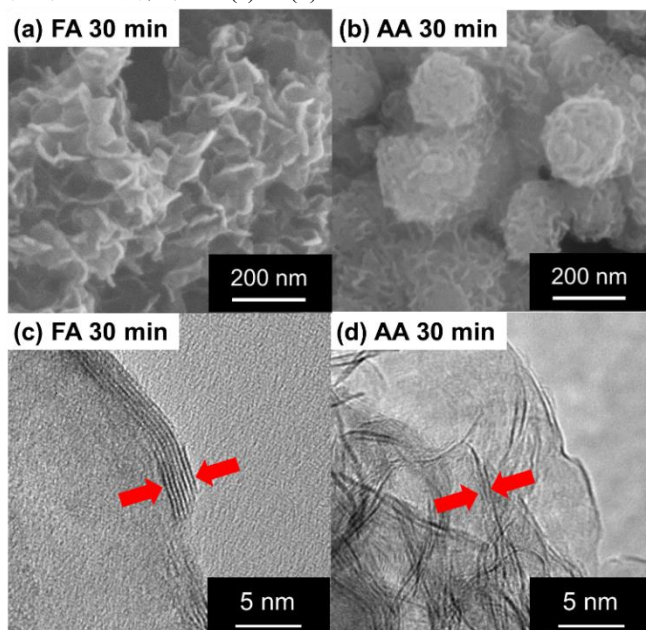


図 4 合成されたサンプルの形態。(a) FA および (b) AA を還元剤として使用して 30 分後に得られた生成物の SEM 画像 (c) FA および (d) AA を還元剤として使用して 30 分後に得られた生成物の TEM 画像

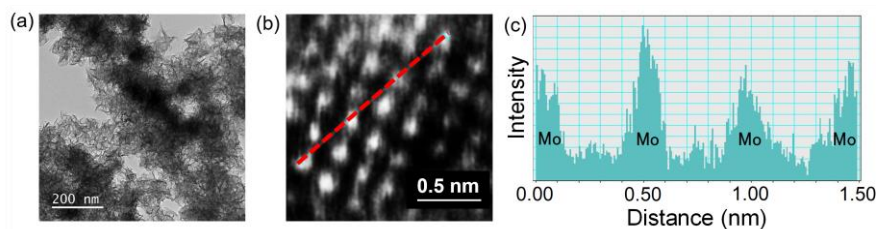
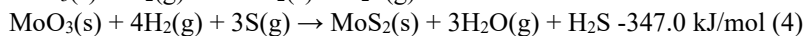
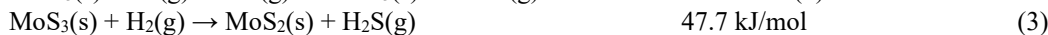
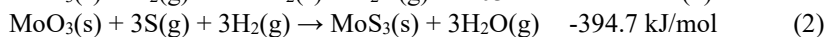
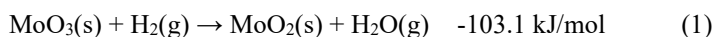


図 5 (a) 低倍率の STEM 画像 (b) 高倍率の HAADF-STEM 画像 (c) (b) のサンプルのラインスキャン結果

化すると結論付けることができません。さらに、これらの結果は、AAを還元剤として使用した場合、反応時間 12 分で 1T-MoS₂ が主要な相であることを確認しています。

最後に、反応メカニズムの詳細について考察する。この MoO₃ から MoS₂ への変換反応では、反応媒体として水熱還元条件が適用される。したがって、有機物質の還元力は、MoO₃ の還元および硫化反応の重要な要素である。還元剤として使用される有機物質の酸化還元電位は、OA : -0.475 V、FA : -0.199 V、および AA : +0.330 V である。OA を還元剤として使用したとき、MoO₂ が形成された。一方、AA と FA では MoO₂ は形成されなかった。この結果は、OA の還元力が高いことにより、MoO₃ から MoO₂ への還元が、MoO₃ から MoS₃ への硫化反応より優先的に発生していることを示している。対照的に、FA および AA を使用すると、変換反応の初期段階で MoS₃ が形成された。

以上の考察から、MoO₃ から MoO₂ または MoS₂ への反応は、超臨界水熱プロセス中に次の式に従って進行すると考えられる。



式 (1) は MoO₃ から MoO₂ への還元反応を表し、式 (2) は MoO₃ から MoS₃ への硫化反応を表し、式 (3) は MoS₃ から MoS₂ への還元反応を表し、式 (4) は MoO₃ から MoS₃ 経由で MoS₂ になるときの全反応を表す。

式 (1) ~ (4) の 400°C でのギブスの自由エネルギーは、以下に示す式と表 1 の値を使用して計算された。

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \\ H_T^0 &= \Delta H_{T'}^0 + \int_{T'}^T C_p^0 dT \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{T'}^0 + \int_{T'}^T \frac{C_p^0}{T} dT \\ C_p^0 &= a + b \times 10^{-3} \times T + c \times 10^6 \times T^{-2} + d \times 10^{-6} \times T^2 \end{aligned}$$

MoO₃ から MoO₂ への還元反応のギブス自由エネルギーは -103.1 kJ/mol であったが、MoO₃ から MoS₃ への硫化反応のギブス自由エネルギーは -394.7 kJ/mol であった。これは、硫化が一般的な還元よりも優先的に発生するものの、水素活量が大きい場合に MoO₂ が生成しやすいことを示している。このように、還元剤として OA を使用して、MoO₂ が形成された。一方、MoS₃ から MoS₂ への還元のギブス自由エネルギーは 47.77 kJ/mol であった。還元反応は正のギブス自由エネルギーを示すので、続行するのは難しい。ただし、超臨界還元場には水素や活性の高いプロトンが存在するため、この反応が進行して MoS₂ が生成すると考えられている。さらに、弱い還元剤では 1T-MoS₂ が MoS₃ を介して生成されるのに対し、強い還元剤では 2H-MoS₂ が MoO₃ から形成されることが報告されている。

以上より、還元剤として FA を用いた場合、はじめに、MoO₃ は MoS₃ に硫化され、続いて、MoS₃ は急速に 2H-MoS₂ に還元される。このとき、FA の還元力が AA よりも大きいため、1T-MoS₂ は生成されない。

一方で、AA を還元剤として使用した場合の全体的な反応は、次のように説明できる。最初に、MoO₃ は硫化を受けて MoS₃ を形成する。その後、MoS₃ から MoS₂ への還元が起こる。このとき、準安定 1T-MoS₂ 相が形成される。反応が進むと、2H-MoS₂ 相のみが得られるまで、1T-MoS₂ から 2H-MoS₂ への相転移が進行した。

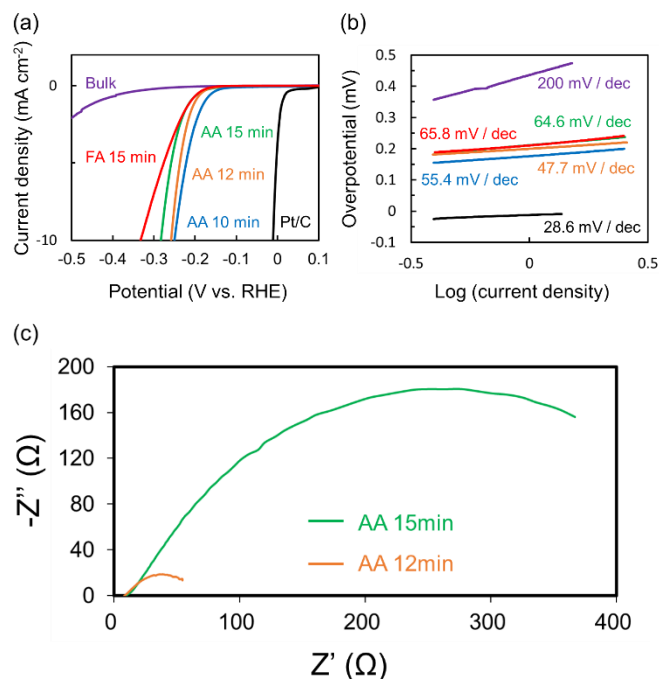


図 6 合成サンプルの電気化学的特性。(a) LSV 測定結果 (b) ターフェルプロット結果 (c) EIS の結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Nakayasu, S. Bradley, H. Kobayashi, K. Nayuki, Y. Sasaki, T. Tomai, T. Nann and I. Honma	4. 巻 1
2. 論文標題 Rapid synthesis of defective and composition-controlled metal chalcogenide nanosheets by supercritical hydrothermal processing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 3383-3387
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9NA00435A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Takahashi, Y. Nakayasu, K. Iwase, H. Kobayashi and I. Honma	4. 巻 just accepted
2. 論文標題 Supercritical Hydrothermal Synthesis of MoS ₂ Nanosheets with Controllable Layer Number and Phase Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 just accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0DT01453B	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中安祐太、片平周介、小林弘明、本間格
2. 発表標題 水熱電解析出法によるMoS ₂ /グラフェンカソードの作製
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Nakayasu, Hiroaki Kobayashi, Itaru Honma
2. 発表標題 Synthesis of Mo(S,Se) ₂ and (Mo,W)S ₂ Nanosheets from Metal-Oxide and Pure-Chalcogen Precursors In Supercritical Fluids
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中安祐太、片平周介、小林弘明、本間格
2. 発表標題 水素発生電極に資するエッジリッチ構造を有したMo(S,Se)2と(Mo,W)S2ナノシートの超臨界水熱合成
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takahashi, Y. Nakayasu, H. Kobayashi, I. Honma
2. 発表標題 Synthesis of MoS2 nanosheets by supercritical hydrothermal process and their electrocatalytic properties for hydrogen evolution
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakayasu, S. Katahira, H. Kobayashi, I. Honma
2. 発表標題 Rapid fabrication of metallic MoS2 thin film by hydrothermal electrodeposition for electrocatalytic hydrogen evolution reaction
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔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
研究協力者	高橋 裕紀 (Takahashi Yuki)	東北大学・環境科学研究科・大学院生 (11301)	