

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656028

研究課題名(和文)半導体単層材料の大量生産プロセスの確立

研究課題名(英文)Mass production of semiconducting atomic-layer materials

研究代表者

藤田 武志(Fujita, Takeshi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90363382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：MoS₂とWS₂材料のリチウムインターカレーションを利用した化学剥離による単層材料の効率的な作製方法に取り組んだ。剥離された単層材料の構造解析を電子顕微鏡によって行い、MoS₂単層中に存在する金属相(1T)と半導体相(2H)の整合界面を明らかにした。WS₂単層材料には、超格子構造を有する金属相(1T')が存在し、迷路状の格子パターンを呈していることを明らかにした。また、剥離されたMoS₂とWS₂は共に、Ptに匹敵する高い水素発生触媒として機能することが明らかとなった。これは、金属相(1T)の寄与と超格子に由来する局所ひずみが活性点として寄与することが考えられた。

研究成果の概要(英文)：Chemical exfoliation of MoS₂ and WS₂ by using lithium intercalation has been investigated to make atomic-layer materials for efficient mass production. The structural analysis for exfoliated materials was performed by transmission electron microscope, and the coherent interface of metallic phase (1T) and semiconducting phase (2H) was clarified. In the WS₂ atomic-layer sample, the metallic superlattice phase (1T') showing the mazing lattice patterns was found. The exfoliated WS₂ and MoS₂ atomic-layer samples have high catalytic capability of hydrogen evolution reaction, compatible to that of Pt. This high catalytic activity comes from the conducting metallic phase (1T) and the active sites from local strain induced by the superlattice.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：単層材料 水素発生触媒 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

二硫化モリブデン(MoS₂)は一般に潤滑剤として使われている材料である。ナノサイズ化すると、光電気化学的水分離のための水素生成用触媒になることが知られている。最近、単層材料になると、直接型バンドギャップ 1.8eV を持っていることが明らかとなり、ポスト・グラフェンと考えられている。ただ、これまでのデバイスは、MoS₂ パルクとスコッチテープを使って、何度も剥離させて作った物であり、実用化には結びつけられていない。単層材料の大量生産技術が確立できれば、次世代のトランジスタ材料や高性能な水素生成用触媒として期待できる。

2. 研究の目的

本研究計画では、このようなエネルギーデバイス用電極材料として適した半導体粉末材料から化学的な手法を用いて、単層材料を効率的に大量生産できるプロセスを確立することである。

水分解を利用した水素生成用電極材として、プラチナを中心とする貴金属が一般的に用いられている。高価であることから他の材料への代替が期待されている。MoS₂ や WS₂ は Pt 系合金に匹敵する水素生成用触媒として有望であり、資源的にも問題ない。MoS₂ がナノ構造化した際、エッジ構造が触媒活性を示すことが知られており、単層化によって触媒活性を示す「ホットスポット」を多く増やすことで、高性能な水素生成用電極材が期待できる。

3. 研究の方法

層状結晶構造を有する半導体材料(MoS₂ など)を、有機溶媒で単層材料にする試みは一部行われている。しかし、単層になるのは少なく、数層程度にとどまり、効率的な製造方法は見つかっていない。本研究では、リチウムを試料に取り込むことで、リチウム層が層状に入り込んだ結晶を作製し、その後リチウム層を取り除くことで、効率よく単層化を実現する。リチウムを用いるのが本研究のアイデアである。リチウムを材料にいかによく吸着させるかが重要であり、リチウム有機溶液の選定や濃度を系統的に調査する必要がある。また、リチウムを脱着し洗浄する際、表面に付く有機物の汚染を最小限にすることが重要になってくる。

使用する電子顕微鏡(JEM-2100F)には、結像形レンズ(TEM 用)とプローブ形成レンズ(STEM 用)にそれぞれ球面収差補正レンズが付属している。TEM の格子分解能は 1.4 であり、STEM の空間分解能は 1.1 である。エネルギー分散型 X 線装置(EDS)やエネルギー損失分光装置(EELS)による併用が可能である。この電顕の特長として、低加速電圧でも使用できることが挙げられる。膜厚が薄いために通常の加速電圧では構造が壊れてしまう場合などは、加速電圧を下げて、空間分解能約 1 の高分解能を保持しつつ観察を行う。この顕微鏡はすでに本研究室に導入され稼

働している。X 線解析だけではわかりにくい単層構造について透過電子顕微鏡によって実空間で確認する。

水素生成用触媒評価には、硫酸溶液中での電気化学的水分解反応(H₂O→H₂+1/2O₂)によって評価する。標準の3極セルを用いて行う。ポテンシヨ・ガルバナスタット装置で電流-電位曲線を測定し、立ち上がり電位や Tafel 曲線より評価する。

4. 研究成果

(1) MoS₂ 単層における半導体相(2H) / 金属相(1T)の透過電子顕微鏡による観察

MoS₂ の安定な結晶構造は半導体相(2H)である。MoS₂ を Li インターカレーションによって Li_xMoS₂ を作成した後、水と反応させることで層間の Li が水に溶出され、これによって MoS₂ 単層材料が大量に作製できることがわかった。この時、金属層(1T)が主相であることが走査電子顕微鏡(STEM)により判明した。この試料を 300C で焼鈍すると一部で半導体層(2H)相になり、1T と 2H 相の混相になり、その界面は整合であることがわかった。下に高分解能 STEM 像を図 1 に示す。

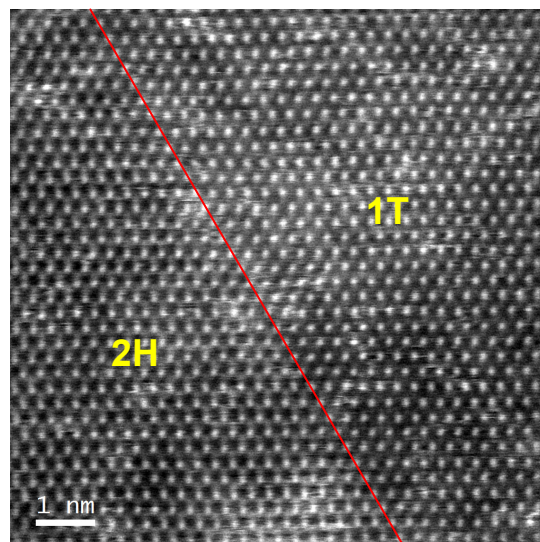


図 1 2H/1T の整合界面の高分解能 STEM 像

これから、半導体と金属相が整合であることから電子伝導のロスが少ないためこの界面を利用したデバイスの開発が期待できる。また、化学剥離された単層の ripple 構造を、試料傾斜させて系統的に電子線回折パターンを取得することで評価した。この結果を図 2 にしめす。

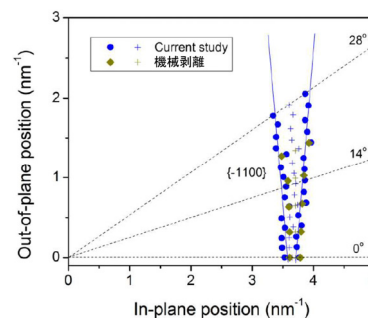


図 2 Ripple 構造の角度評価

これから、すでに報告されていた機械剥離された MoS_2 の ripple 構造とほぼ同じであり、その角度は 8-13 度であると見積もることができた。

(2) WS_2 単層材料の作成と水素生成用触媒評価 80 のブチルリチウム溶液を使うことで、効率的に Li_xWS_2 が作製され、水と反応させることで WS_2 単層材料が大量に作製できた。特徴的なのは、超格子金属相 (1T') が迷路状になって STEM 像から観察されることである。STEM 像を図 3 に示す。

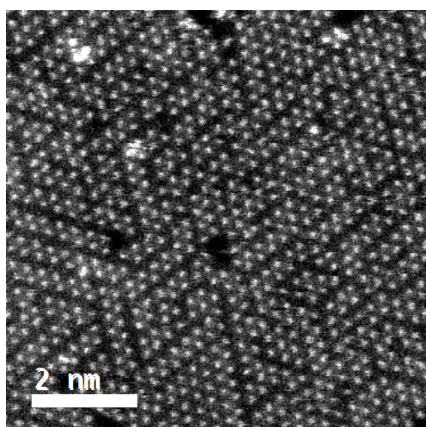


図 3 WS_2 単層材の 1T' 相の STEM 像

この超格子間の溝は「ひずみ」と考えることができ、これによって水素吸着の自由エネルギーが下がり、水素発生触媒としての性能が向上する。図 4 は水素の自由エネルギーを第一原理計算から計算したものである。

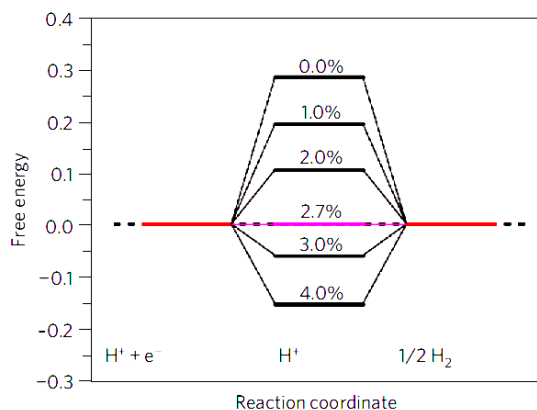


図 4 水素発生 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$) の自由エネルギーをひずみ量でまとめたもの

STEM 像で観察されるひずみ量は 2.7% と同程度であり、ひずみが 2.7% のところで自由エネルギーが 0 になるので、反応障壁が少なく、済み、触媒としての活性が向上することがわかる。

次に、0.5M H_2SO_4 溶液中での水素発生触媒特性試験を行った。図 5 にその極性曲線結果を示す。比較のために Pt, 2~3 層の WS_2 , 300C で焼鈍したもの、バルク材を示している。バルク材では臨界開始電圧が高いが、単層材料になると Pt に匹敵するほどの臨界電圧 100mV

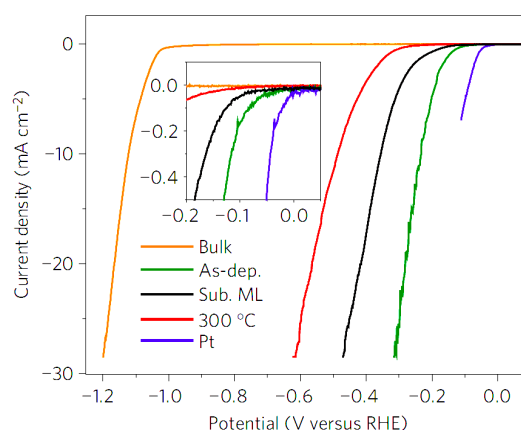


図 5 WS_2 単層材料の水素発生反応の極性曲線

まで下がるのが分かる。300C に焼鈍すると 300mV まで上がり特性は落ちる。これば、導入されていたひずみが解消され、金属相 1T 構造が半導体相 2H 構造へ変化したためだと考えられる。図 6 に Tafel プロットから傾きを評価した。

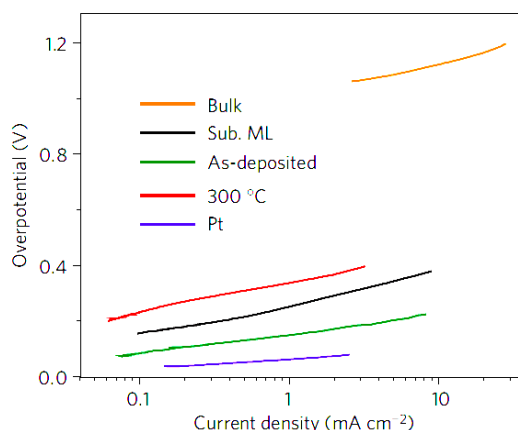


図 6 図 5 からもとめた Tafel プロット

単層材料の Tafel プロットの傾きは 60mV/dec であり、報告されている MoS_2 ナノ粒子の値と同程度であった。また、TOF を評価したところ 0.043 s^{-1} であり、 MoS_2 での報告値 0.02 s^{-1} と同程度であった。

これまで、 MoS_2 系の材料は原子端が活性であり、原始端を増やすためのさまざまな取り組みがなされてきた (ナノ粒子化など)。しかし、本プロセスで作製した WS_2 では面内に活性点が存在するため、平面状態で使用でき、グラフェンなどと複合化させることで透明電極へ展開できる。

(3) MoS_2 金属相の単層材料の水素生成用触媒評価

MoS_2 も WS_2 と同様に Li インターカレーションによって超格子金属相 (1T') が生成される (図 7)。前述の WS_2 の場合と同様に水素発生反応の極性曲線 (図 8) とその Tafel プロット (図 9) を評価した。測定条件は WS_2 と同様である。

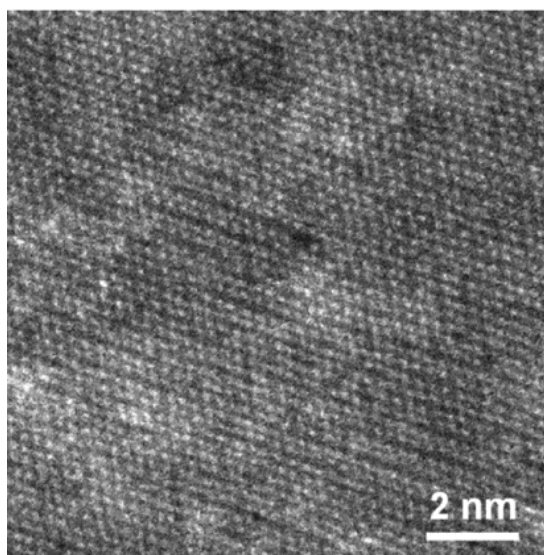


図7 MoS₂単層材の1T'相のSTEM像

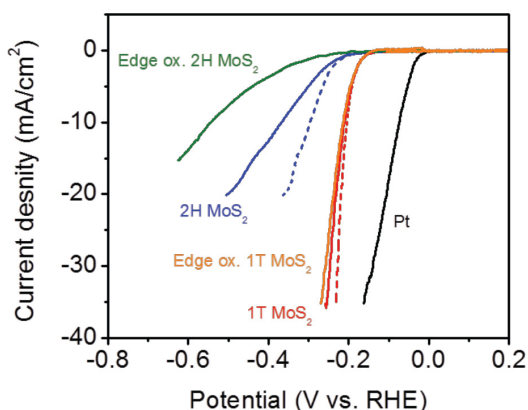


図8 MoS₂単層材料の水素発生反応の極性曲線

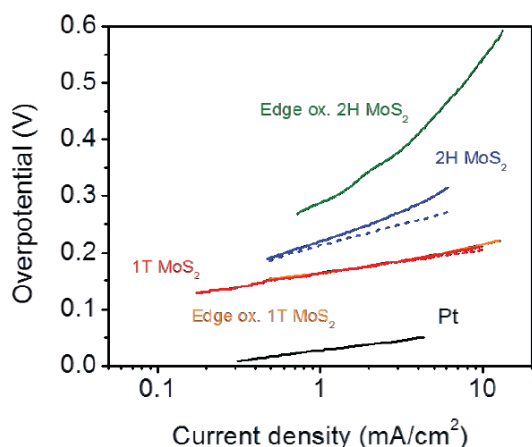


図9 図8からもとめたTafelプロット

比較試料として、原子端を酸化させた試料 (Edge ox.) を見てみると、酸化していない単層材料と同様な傾向であった。したがって、活性点は原子端ではなくて面内にあることがわかった。また、焼鈍して半導体 2H 構造にすると活性が下がった。2H 構造のものは、原子端が活性中心であるため、酸化させるとかなり活性が落ちているのが分かる (Edge ox.

2H)。1T 単層材料の Tafel プロットの傾きは、40mV/dec であり WS₂ よりも低い値であり、より触媒特性が優れていた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Y. Ito, Y. Tanabe, H. J. Qiu, K. Sugawara, S. Heguri, N. H. Tu, K. K. Huynh, T. Fujita, T. Takahashi, K. Tanigaki, M. W. Chen, High-Quality Three-dimensional Nanoporous Graphene, *Angewandte Chemie International Edition* **126** (2014) 4922-4926. 査読有

DOI: 10.1002/ange.201402662

D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. W. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Nano Letters* **13** (2013) 6222-6227. 査読有

DOI: 10.1021/nl403661s

D. Voiry, H. Yamaguchi, J. W. Li, R. Silve, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. W. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, and M. Chhowalla, Enhanced Catalytic Activity in Strained Chemically Exfoliated WS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution, *Nature Materials* **12** (2013) 850-855. 査読有

DOI: 10.1038/nmat3700

G. Eda*, T. Fujita*, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. W. Chen, and M. Chhowalla, Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS₂, *ACS Nano*, **6** (2012) 7311-7317. (* = equal contribution) 査読有

DOI: 10.1021/nn302422x

[学会発表](計1件)

藤田 武志、陳 明偉、Damien Voiry、山口尚登、Manish Chhowalla、江田 剛輝、化学的剥離による WS₂ ナノシートの作製と水素発生反応触媒特性、2014 年日本金属学会第 154 回春期大会 3/21-23(2014) 発表 3/22 東京工業大学 大岡山キャンパス。

[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

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/research/researcher/fujita_t.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤田 武志 (FUJITA, Takeshi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・准教授

研究者番号 : 90363382