

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05877

研究課題名(和文) 超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルによる汚染物質除去

研究課題名(英文) Catalytic properties of chalcogenide aerogels with high surface area

研究代表者

北沢 信章 (Kitazawa, Nobuaki)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群  
・教授

研究者番号：60272697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水分解によってクリーンなエネルギー源である水素を製造するための物質探索を行った。具体的には、金属カルコゲナイド錯体と金属イオンとの架橋反応を利用したゾルゲル法によって合成された非晶質カルコゲナイドの基礎的性質を明らかにした。合成された非晶質カルコゲナイドを用いた水分解電極を試作し、電気化学的特性を検討した結果、コバルト・モリブデン・硫黄から構成される非晶質カルコゲナイドは、水の電気分解による水素発生電極として有望であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出を抑制し、さらなる地球温暖化の進行を阻止するための物質探索は、社会的意義のある研究課題である。本研究において、貯蔵可能で二酸化炭素を排出しないエネルギー源である水素を水分解によって生成することが可能な非晶質カルコゲナイドの合成方法を確立し、その基礎的物性を明らかにしたことは、水分解触媒実用化への橋頭保となる学術的に意義のある研究成果であったと言える。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen is one of the most promising alternatives to coal, oil and natural gas for producing electrical energy. Significant research effort has been conducted on the synthesis and characterization of hydrogen evolution catalysts which possess the ability of electrochemical water splitting. In this study, cobalt molybdenum sulfides (Co-Mo-Sx) were prepared by a cross-linking reaction of cobalt (II) ions with tetrathiomolybdate ions and their electrochemical properties were investigated. Co-Mo-Sx electrodes exhibited good chemical stability and performance for hydrogen evolution reaction under strong base conditions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：液相合成 非晶質カルコゲナイド ゾルゲル法 電気化学的性質

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

材料科学の分野において、自然エネルギー再生や環境浄化を可能とする物質創製の学術的重要性について議論をはさむ余地はない。これまで研究代表者は、液相を経由した物質合成法の経験を生かし、金属カルコゲナイド錯体が金属イオンで架橋されたカルコゲナイドゲルと呼ばれる極めてユニークな物質を合成してきた。本研究課題では、さらに研究を進展させ、カルコゲナイドゲルの乾燥プロセスを制御して超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルを合成し、これまでは全く異なるタイプの吸着材や触媒を開発するという着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、材料プロセス制御によってカルコゲナイドゲルから超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルを開発し、吸着材としての超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルの可能性、ならびに水分解触媒としてのカルコゲナイドゲルの可能性について明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属イオンとテトラチオモリブデートイオンとの架橋反応によるカルコゲナイド湿潤ゲルの合成

はじめに、循環精製された窒素雰囲気下のグローブボックス内で所定量のカルコゲナイド錯体 ( $WS_4^{2-}$ ,  $MoS_4^{2-}$ ) と金属アセチルアセトナート (金属イオンとして  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  など) を共通溶媒 (ホルムアミド) に溶解させて均一ゾル調製した。得られたゾルを所定温度の恒温槽に静置して架橋反応を進行させた。ゾルを傾けて流動性の変化を一定時間ごとに確認し、流動性を失った時点をゲル化と定義した。さらに、ゲルを熟成させて架橋反応を進行させ、ゲルの収縮が認められた試料を以下の実験 (2) に供した。

#### (2) 材料プロセス制御による湿潤ゲルからの超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルの合成

カルコゲナイドエアロゲルのバルク体を合成するためには、乾燥時の溶媒蒸発に伴って発生する毛管力を抑制する必要がある。そこで、湿潤収縮ゲルに残存する溶媒であるホルムアミドを表面張力が小さな揮発性溶媒へと溶媒を交換する溶媒交換を行った。溶媒交換には、各種アルコール (メタノール、エタノール、*tert*-ブチルアルコール) およびシクロヘキサンを用いた。溶媒交換が可能であった試料に対して、室温・大気圧下での乾燥、または減圧下での凍結乾燥により、カルコゲナイドエアロゲルのバルク体合成を試みた。

#### (3) 二段階水熱法による金属水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物からの非晶質カルコゲナイドの合成

多孔質基板表面上に直接、非晶質カルコゲナイドを堆積させる方法を検討した。あらかじめ水熱法によって各種基板上 (ニッケルメッシュおよびフッ素ドーブ酸化スズ基板) に成長させた酸化亜鉛、酸化チタン、オキシ水酸化鉄および水酸化コバルトをテトラチオモリブデン酸アンモニウム水溶液で水熱処理する二段階水熱合成法によって、非晶質カルコゲナイドを直接堆積させる方法を試みた。

#### (4) 合成された試料の基礎的性質

合成された試料の微構造は、デジタル光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。試料の化学組成は、エネルギー分散型 X 線分光によって求めた。試料の結晶性は X 線回折法およびラマン分光法によって検討した。試料の化学結合状態は X 線光電子分光法によって評価した。

#### (5) カルコゲナイド水分解電極の電気化学的特性

カルコゲナイド水分解電極は、3.-(2) で得られた乾燥後の試料をペースト状にし、スキージ法によってフッ素ドーブ酸化スズ基板に塗布して作製した。3.-(3) で得られた試料は、そのまま電極に供した。電極の熱処理は、窒素ガス雰囲気中および真空中で行った。得られた水分解電極の電気化学的特性は、一般的な三電極法で評価した。作用電極は作製した試料電極、参照電極は飽和 KCl 銀塩化銀電極、対向電極は白金シート電極を用いた。また電解液は、所定濃度に調製した硫酸ナトリウム水溶液、硫酸水溶液および水酸化カリウム水溶液を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属イオンとテトラチオモリブデートイオンとの架橋反応による新規カルコゲナイド湿潤バルクゲルの合成

新規カルコゲナイド湿潤バルクゲル体の合成では、カルコゲナイド錯体としてテトラチオモリブデンイオンを用い、金属イオンとして銅二価イオン、コバルト二価イオン、ニッケル二価イオン、スズ二価イオン、およびスズ四価イオンを共通溶媒であるホルムアミドに溶解させると黒色を呈した均一ゾルが生成することを見出した。これらの均一ゾルを熟成させると、金属イオンがコバルト二価イオンおよびスズ二価イオンの場合において、カルコゲナイド錯体との架橋反応の進行に伴うゲル化とゲルの収縮が生じ、均一な黒色の湿潤バルクゲル体が合成された。

## (2) 材料プロセス制御による湿潤ゲルからの超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルの合成

溶媒交換法によるカルコゲナイド多孔体の合成では、湿潤バルクゲル体中の残存溶媒を表面張力が小さい揮発性溶媒に溶媒交換した後に乾燥する方法を検討した。溶媒としてメタノール、エタノールおよび *tert*-ブチルアルコールを用いた場合、湿潤バルクゲル体中の残存溶媒であるホルムアミドと溶媒交換することが可能であった。一方、シクロヘキサンを用いた場合には、湿潤ゲルが溶媒中に溶け出したため、本系においては溶媒交換ができなかった。

メタノールおよびエタノールで溶媒交換を行った試料を室温・大気中で乾燥させた場合には、溶媒の蒸発に伴ってゲルの収縮も同時に進行したため、キセロゲル体として試料が合成された。一方、*tert*-ブチルアルコールで溶媒交換を行った試料を凍結乾燥法で乾燥させた場合は、微粉末として試料が合成された (図1)。

本研究課題の期間中では、湿潤ゲルからの超高比表面積カルコゲナイドエアロゲルのバルク体を合成することができなかったため、粉末状の試料を用いた触媒応用と、以下の(3)で述べる新しいプロセスによる非晶質カルコゲナイドの合成を行った。



図1 (a) カルコゲナイド錯体溶液、(b) ゲル化後のカルコゲナイドゲル、(c) 収縮ゲル、(d) 凍結乾燥法で得られた非晶質カルコゲナイド微粒子

## (3) 二段階水熱法による金属水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物からの非晶質カルコゲナイドの合成

二段階水熱法による基板上への非晶質カルコゲナイド電極の直接合成では、水分解特性を示す非晶質カルコゲナイドを基板上に直接堆積させる手法として、二段階水熱合成法の可能性について検討した。本手法は、はじめに水熱法によって透明導電膜付きガラス基板やニッケルメッシュ基板表面にオキシ水酸化鉄、コバルト水酸化物、チタン酸化物等のナノ構造体を堆積させた後、引き続き、テトラチオモリブデンアンモニウム水溶液中で水熱処理を行い、陰イオン交換法によって非晶質カルコゲナイドナノ構造体を合成するものである。その結果、透明導電膜付きガラス基板上的 $\beta$ -FeOOH ナノワイヤー集合体およびニッケルメッシュ上の水酸化コバルトから、それぞれ Fe-Mo-S 系および Co-Mo-S 系非晶質カルコゲナイドの合成が確認された (図2)。

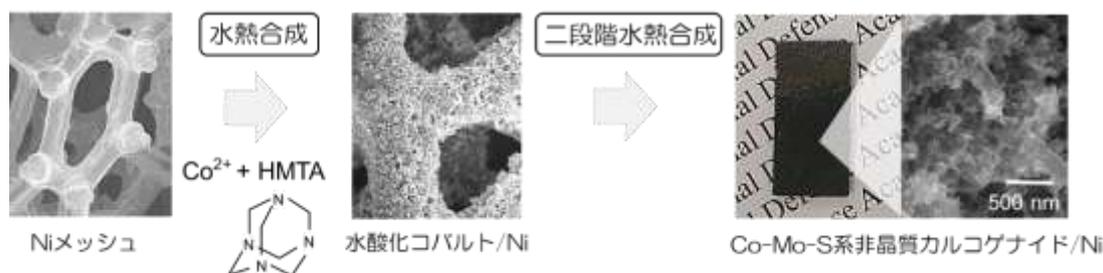


図2 水熱法によるニッケルメッシュ表面への水酸化コバルトの堆積と二段階水熱合成による水酸化コバルトからの非晶質 Co-Mo-S 系カルコゲナイド/ニッケルメッシュ複合体の合成

## (4) 非晶質カルコゲナイド電極の電気化学的特性

4.- (2) で合成された Co-Mo-S 系カルコゲナイド微粒子からなるペーストを塗布し、窒素雰囲気中で熱処理することにより得られたカルコゲナイド電極の電気化学的特性について検討した。本研究では、水分解の活性を水素過電圧で評価した。その結果、非晶質の Co-Mo-S 系カルコゲナイドの水分解活性が結晶性の Co-Mo-S 系カルコゲナイドよりも高いことが見出された。特に、強塩基性条件下では白金に匹敵する低い水素過電圧を示した (図3)。また、Co-Mo-S 系カルコゲナイド電極の化学的耐久性は、試料電極を熱処理することにより向上させることが可能であった。しかしながら、本研究課題では非晶質 Co-Mo-S 系カルコゲナイドの水分解活性点を明らかにすることはできなかった。

4.- (3) で述べた二段階水熱法でニッケルメッシュ上に堆積させた Co-Mo-S 系カルコゲナイドを窒素および真空中で熱処理することにより得られたカルコゲナイド電極の電気化学的特性について検討した。窒素雰囲気中で熱処理した試料電極では、熱処理温度が上昇すると水分解の活性が低下した。ラマン分光測定から、熱処理によって水分解活性が低下した試料電極では、結晶化が生じていることが認められた。この結果は、ペーストの塗布法で作製した電極と同じ傾向であった。一方、真空中で熱処理した試料電極では、窒素雰囲気中で熱処理した試料電極と同様に、熱処理温度の上昇とともに結晶化の進行と水分解活性が低下したが、さらに熱処理温度を上昇

させると、いったん低下した水分解活性は再び向上した。これは、結晶化した Co-Mo-S 系カルコゲナイドでは、水素化脱硫触媒で活性点とされる硫黄の欠損部分が水分解触媒においても活性点として作用することを示唆している。

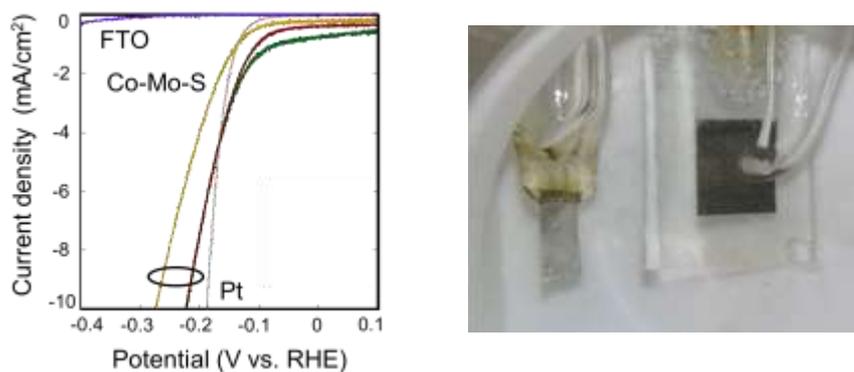


図3 強塩基性下における Co-Mo-S 系カルコゲナイド電極の電位-電流曲線 (左)、カルコゲナイド電極からの水素発生の様子 (右)

#### (5) 今後の課題と展開

本研究課題では、金属イオンとテトラチオモリブデートイオンとの架橋反応により Co-Mo-S 系カルコゲナイドの湿潤バルクゲル体を合成することが可能であった。しかしながら、バルクエアロゲル体を得るためには、溶媒交換のための溶媒種のさらなる探索や超臨界乾燥などの材料プロセスの制御が今後の課題とされた。また、バルクエアロゲル体の応用としては、吸着剤よりもクリーンなエネルギーを製造するための水素化脱硫触媒のほうが適しているものと考えられた。

Co-Mo-S 系カルコゲナイドの水分解触媒応用については、非晶質カルコゲナイドの「どこ」が水分解活性点として機能するのか、という最も重要な学術的課題も未解明のままである。この課題についても研究を進めていくことで、優れた水分解触媒が創製されるものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Aono, N. Kitazawa	4. 巻 109
2. 論文標題 Growth and photo-electrochemical properties of rutile TiO <sub>2</sub> nanowire arrays	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)	6. 最初と最後の頁 268-274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI 10.3139/146.111734	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 渡部祥平、青野祐美、北沢信章
2. 発表標題 溶液法によるCo-Mo-S系カルコゲナイドの合成と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部祥平、青野祐美、北沢信章
2. 発表標題 液相法で合成されたCo-Mo-S系カルコゲナイドの合成と電気化学特性
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Watabe, M. Aono, Y. Watanabe, N. Kitazawa
2. 発表標題 Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Iron Oxide Nanowire Arrays
3. 学会等名 The 10th International Conference on the Science and Technology of Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡部祥平, 青野祐美, 渡邊芳久, 北沢信章
2. 発表標題 溶液法によるCoMoS4の合成と物性
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 北沢信章
2. 発表標題 金属イオンとテトラチオモリブデートイオンとの架橋反応によるカルコゲナイドゲルの合成と電気化学的性質
3. 学会等名 日本セラミックス協会第58回基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuaki Kitazawa
2. 発表標題 Electrochemical properties of Co-Mo-S chalcogenides prepared by a cross-linking reaction of cobalt (II) ions with tetrathiomolybdate ions
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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	渡部 祥平  (Watabe Shohei)		