

## 研究成果報告書

所属機関 東京理科大学 理工学部電気電子情報工学科

職名

氏名

助教

金 冨男

### 研究テーマ

2次元ナノ材料を用いた水分解用触媒の実用化に関する技術の創出

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

本研究は2次元ナノ材料を用いた水分解用触媒の実用化に向けての課題の解決に関する研究である。持続可能な未来社会の実現のためには化石燃料を代替する新たなエネルギーの確保が重要である。水素はクリーンなエネルギー源であり、地球に最も豊富な水を分解して生成することが可能なので新たな代替エネルギー源として活発な研究が行われている。そのため、経済産業省は2030年まで従来エネルギー（ガソリンやLNG等）と同等程度の水素コストの実現を掲げている。しかし、水分解用触媒の研究では貴金属(Pt, Ru)が多く含まれているため、経済的実現は難しい。本研究の対象である $\text{MoS}_2$ は安価な原子、優れた耐久性など低コストでの水素触媒の実現ため必要な条件が揃っている材料である。 $\text{MoS}_2$ は2次元ナノ材料であるため層状構造を持っている。また、最近の研究では水分解反応が起こりやすい場所は2次元材料の平面ではなく終端の部分になっていることが明らかになっている。しかし、現在 $\text{MoS}_2$ に関する研究は剝離やCVDによる小さな破片を用いてその可能性を検討する研究は多く、大面積化などによる高性能化など実用化に向けての研究が必要である。本研究では実用化に向けて下記の課題を解決するため、縦軸方向に成長させた $\text{MoS}_2$  ( $\text{V-MoS}_2$ ) 薄膜を提案し、それを用いて安価な触媒技術を創出する。

#### 2. 研究成果および考察

##### ① 最適な $\text{V-MoS}_2$ 薄膜構造に関する研究

$\text{V-MoS}_2$ 薄膜を用いて $\text{H}_2$ 生成用触媒として評価をした。その中、実用化に向け大面積が要求されるため、硫化による $\text{MoS}_2$ 成膜に対する様々な条件を探る必要がある。本研究ではMoの部分硫化による触媒特性の変化を研究した。図1に硫化条件の変化による $\text{V-MoS}_2$ 厚さ制御に関して示す。気相蒸着方法において、硫黄の量を調整することで、硫黄の気体密度を変化させることができる。Moの部分硫化による $\text{V-MoS}_2$ の成膜において、表面の硫黄濃度の変化により硫黄の侵入深さの変化による10ナノ程度の $\text{V-MoS}_2$ 薄膜厚さが可能なことを確認した。図2に $\text{V-MoS}_2$ 薄膜厚さの変化による水素生成用触媒特性の変化を示す。 $\text{MoS}_2$ 薄膜では面のテラス部分ではなく終端の部分の活性化エネルギーが高いため、高い触媒特性を見せるとよそされている。本研究の $\text{V-MoS}_2$ 薄膜は表面に $\text{MoS}_2$ の終端しか存在しないため高い触媒特性を示すと期待される。しかし、触媒活性化地域以外は電荷移動の妨げになり、触媒に関する電気化学特性を劣化させる要因である。そのため、図2に示したように、 $\text{V-MoS}_2$ 薄膜の厚さの変化による触媒特性の変化の傾向から最適な $\text{V-MoS}_2$ 薄膜の厚さを提案した。

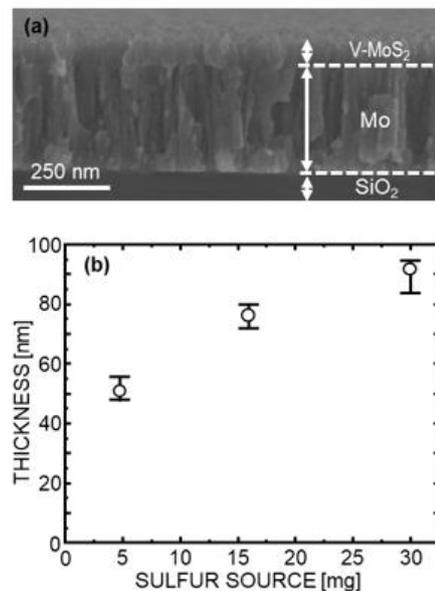


図1.  $\text{V-MoS}_2$ 薄膜のSEM写真及び成膜時の硫黄濃度による厚さ制御

##### ② $\text{V-MoS}_2$ のナノ構造の変化が触媒特性に伝わる影響

本研究では $\text{V-MoS}_2$ のナノ構造の変化による触媒特性への影響を調べるため、二端子電気化学インピーダンス (EIS) 測定による評価を行った。その結果を図3に示す。 $\text{MoS}_2$ は層状物質であるため、面外

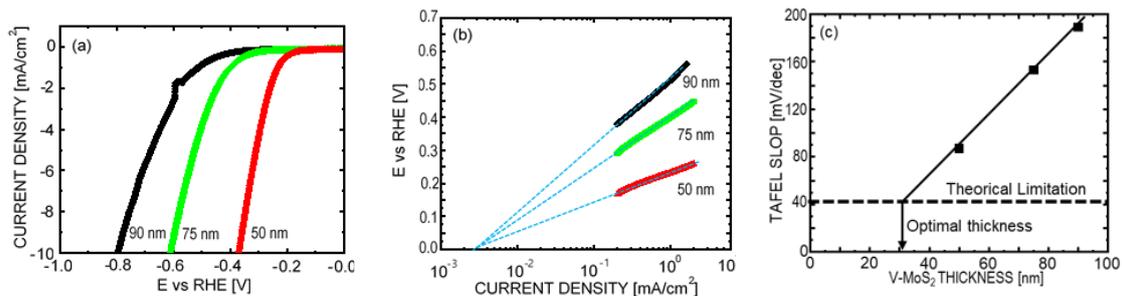


図2. V-MoS<sub>2</sub>薄膜厚さの変化による水素生成用触媒特性の変化

方向電荷移動度は面内方向より1%以下であるため、薄膜の配向性の制御やそれによる触媒特性の変化を検証する必要がある。そのため、本研究ではEIS測定を用いて、V-MoS<sub>2</sub>薄膜のナノ構造（配向性）の変化による触媒特性の評価を行った。サンプルはRamanやXRD結果から基盤に対して垂直方向にMoS<sub>2</sub>ナノシートが成長している薄膜と基盤に対して平行方向に成長したMoS<sub>2</sub>薄膜を評価しナノ構造を特定した。MoS<sub>2</sub>の配向性はRaman強度比( $E_{2g}^1/A_{1g}$ )から推測できる。 $E_{2g}^1/A_{1g}$ が低いほど配向性が基盤に対して垂直方向にMoS<sub>2</sub>ナノシートが成長している。その結果、Raman強度比( $E_{2g}^1/A_{1g}$ )減少に伴う電子移動係数の増加を確認した。従って、より良い触媒特性を確認するためには厚さ以外に、配向性の制御も重要なことだと推測できる。

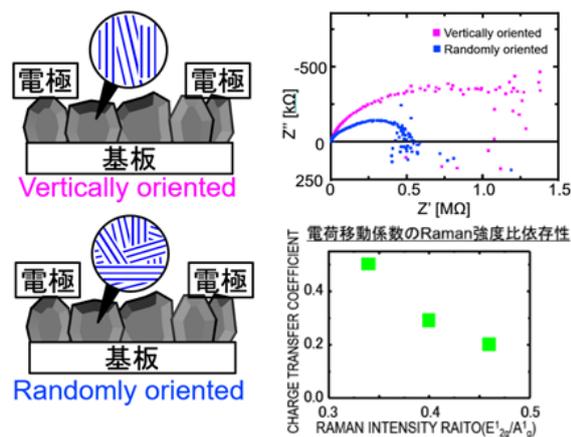


図3. V-MoS<sub>2</sub>薄膜厚さの変化による水素生成用触媒特性の変化

### ③高い配向性を持つV-MoS<sub>2</sub>薄膜の制御

本研究では、前駆体の膜厚が前駆体及び硫化後のMoS<sub>2</sub>の配向性に与える影響を検討した。c面Sapphire基板上に、DCスパッタ法によりMo前駆体を異なる膜厚で基板温度800℃で成膜した。MoS<sub>2</sub>は前駆体を基板温度800℃で硫化処理によって成長させた。得られた試料に対してXRDを用いて、薄膜の配向性などを評価した。図4に膜厚(a) 60, (b) 200 nmのMo前駆体を硫化した薄膜の $\theta$ -2 $\theta$ パターンを示す。図4(左)ではMoS<sub>2</sub>(110)とMo(110)の回折ピークが確認された。Moは硫化の際にSとの反応が薄膜表面から進行することから、前駆体上部が部分的に硫化されたと推測される。対して、図4(右)ではMoS<sub>2</sub>(110)回折ピークのみ確認されたことから、前駆体が基板表面付近まで硫化されたと推測される。図4右にこれらのMoS<sub>2</sub>(110)回折に対するXRCパターンを示す。図4右(a)は図4右(b)に比べ半値幅が減少したことから、MoS<sub>2</sub>(110)の配向性が向上したと推測される。この結果は、基板からより離れた、応力の影響が少ない領域の前駆体が硫化されたためと考えられる。

### ③高い配向性を持つV-MoS<sub>2</sub>薄膜の制御

本研究では、前駆体の膜厚が前駆体及び硫化後のMoS<sub>2</sub>の配向性に与える影響を検討した。c面Sapphire基板上に、DCスパッタ法によりMo前駆体を異なる膜厚で基板温度800℃で成膜した。MoS<sub>2</sub>は前駆体を基板温度800℃で硫化処理によって成長させた。得られた試料に対してXRDを用いて、薄膜の配向性などを評価した。図4に膜厚(a) 60, (b) 200 nmのMo前駆体を硫化した薄膜の $\theta$ -2 $\theta$ パターンを示す。図4(左)ではMoS<sub>2</sub>(110)とMo(110)の回折ピークが確認された。Moは硫化の際にSとの反応が薄膜表面から進行することから、前駆体上部が部分的に硫化されたと推測される。対して、図4(右)ではMoS<sub>2</sub>(110)回折ピークのみ確認されたことから、前駆体が基板表面付近まで硫化されたと推測される。図4右にこれらのMoS<sub>2</sub>(110)回折に対するXRCパターンを示す。図4右(a)は図4右(b)に比べ半値幅が減少したことから、MoS<sub>2</sub>(110)の配向性が向上したと推測される。この結果は、基板からより離れた、応力の影響が少ない領域の前駆体が硫化されたためと考えられる。

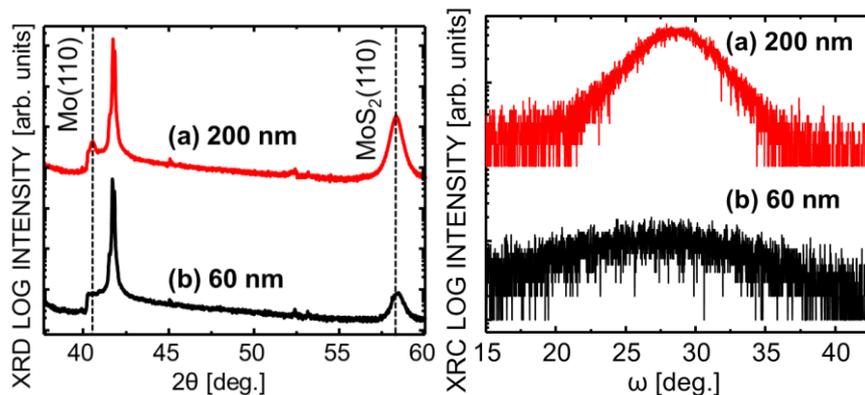


図4. 薄膜 (a), (b)のMoS<sub>2</sub>(110)に対するXRCパターン

### 3. 将来展望

本研究では安価かつ高性能の水素生成用触媒V-MoS<sub>2</sub>の開発に必要な基盤技術として、V-MoS<sub>2</sub>薄膜厚さやナノ構造の制御及びそれによる触媒特性の変化を調べた。この結果は大面積化するため必要は金属Moの硫化によるV-MoS<sub>2</sub>薄膜の成膜に対して、重要な情報となると考えられる。本研究を基盤に現在、企業との共同研究を準備している。そのため、大面積へのMoS<sub>2</sub>成膜装置の開発などよりより工業への応用に必要な技術に関する研究が必要である。

### 4. 研究発表

#### 【論文】

Joonam Kim, Kazuki TAKAHASHI, Takato TAKAETSU, and Takenobu FUNATSU, “Characterization of Vertically Aligned MoS<sub>2</sub> thin film on Mo Electrode for Hydrogen Evolution Catalyst”, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol.100, p.283 (2021). <https://doi.org/10.3775/jie.100.283>

#### 【学会発表】

- ① 高橋 和樹、佐藤 公輝、松島 聖人、金 冨男、杉山 睦、 “Vertically aligned MoS<sub>2</sub>を用いた水分解によるH<sub>2</sub>生成の検討”, 令和3年 応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会(2021)
- ② 内田 悠登、松島 聖人、佐藤 公輝、高橋 和樹、金 冨男、杉山 睦、 “液体センサへ向けたMoS<sub>2</sub>薄膜のナノ構造制御の検討”, 令和3年 応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会(2021).
- ③ 高橋 和樹 佐藤 公輝、松島 聖人、金 冨男、杉山 睦、 “電気化学インピーダンス法によるvertically aligned MoS<sub>2</sub>の結晶配向性が電気化学特性に与える影響の検討”, 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021).
- ④ 松島 聖人 高橋 和樹、金 冨男、杉山 睦、 “高配向vertically aligned MoS<sub>2</sub>薄膜の成膜に向けた前駆体の結晶性及び硫化条件の検討”, 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021).
- ⑤ 金 冨男、船津 岳伸、杉山 睦、 “Vertically aligned MoS<sub>2</sub>薄膜を用いたトランジスタ型液体センサデバイス試作” 第68回応用物理学会春季学術講演会 (2021).
- ⑥ 高橋 和樹、高江洲 貴斗、船津 岳伸、金 冨男、杉山 睦、 “Vertically aligned MoS<sub>2</sub>を用いたH<sub>2</sub>生成触媒の高性能化に向けた硫化条件の検討”, 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会.
- ⑦ 佐藤公輝、高江洲貴斗、船津岳伸、金冨男、杉山睦、 “高移動度・高光吸収材料に向けたVertically aligned MoS<sub>2</sub>の成膜“, 応用物理学会多元系機能性材料研究会 2020年度年末講演会.