

研究助成 成果報告書

層状物質を用いた安価かつ高性能の液体中の有害物質分離膜に関する基礎研究

東京理科大学 金 冨男

【研究の目的】

近年水環境の重要性が高まっている中、重金属イオンや放射線物質等有害な物質の分離技術が重要とされている。しかし、その分離技術はプラズマ、高電圧や貴金属を使う等、高額及び大規模の設備が必要である。水は世界に循環するため、このような状況は浄化施設の普及に妨げになる。従って、持続可能な未来の安全な水環境のため、安価かつ高効率な有害物質分離膜の開発が重要である。最近活発に研究されている層状物質は安価な原子で構成されていて、化学的に安定である。また、優れた電気/化学特性により様々な分野への応用が期待されている。本研究では層状物質の新たな応用先として、層状物質の層状構造を活用し、安価かつ高性能の液体中の有害物質(重金属イオン及び放射線物質等)の分離膜を開発に必要な基礎研究を行う。

多層層状物質の特性(層状構造、重金属と硫黄の反応性等)を効率的に利用するため、基板に対して垂直方向に層状構造を成長させた(V-MoS₂)薄膜を用いて、安価かつ高性能の液体中の有害物質分離膜の開発に必要な基礎研究を行うことを目標とする。

【研究の内容、成果】

本研究で下記の研究成果を得られたため、その詳細を説明する。

① ナノシートの配向性及びナノシートのサイズの制御

V-MoS₂ 膜内の MoS₂ ナノシートの間にあるナノ空間にイオンが通過するためには MoS₂ ナノシートの配向性や長さの制御が重要である。MoS₂の成膜は様々な方法の中、安価で簡便に均一な大面積を求めるため、Mo 金属を硫化する方法を試した。現在我々の研究グループではMoの硫化によるMoS₂の成膜の際に、MoS₂ナノシートの粒径や配向性等の結晶構造はMoに強く依存することを明らかにしている。本研究ではV-MoS₂成膜の前駆体であるMo薄膜の依存性や熱処理のプロセスを変えてその依存性を試した。図1に水素熱処理によるMo薄膜のXRDパタンの変化を示す。

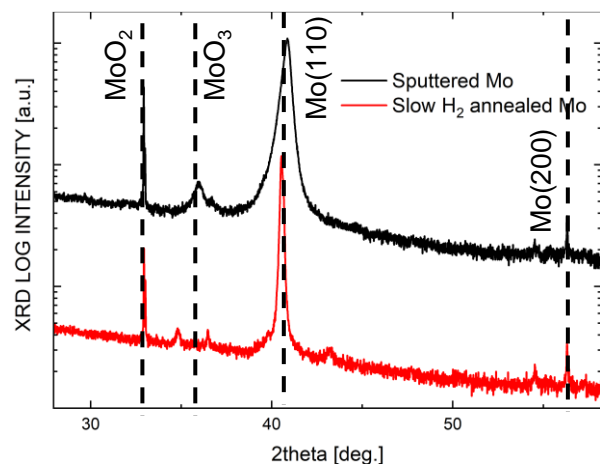


図1. Mo 薄膜の水素熱処理による回折変化

スパッタで成膜した Mo 金属薄膜と水素雰囲気中で熱

処理をした XRD 結果から、 41° の Mo(110) 回折の半値幅が大幅に減っているため、Mo 結晶の粒子サイズが非常に大きくなっている。また、3 次元構造を持つ MoO_3 がなくなり、その代わり 2 次元構造を持つ MoO_2 も形成されている。 MoO_3 はスパッタダメージによりシリコン酸化膜基盤と Mo 薄膜の間に形成されるが、水素の侵入により MoO_2 への還元が推測される。

図 2(a) (b) より、硫化温度 1000°C で成長した $\text{MoS}_2(110)$ の結晶子径及び ω スキャンのピーク半値幅は、Mo(110) の条件によらず 800°C で成長した場合と比較して増大したことが確認された。また、図 2(b) より、これらの結果は、成長時に薄膜へ供給される熱エネルギーが増加することで、前駆体の結晶子径や配向性によらず、硫化により MoS_2 の成長が促進されたためと推測される。さらに、 $\text{MoS}_2(110)$ の結晶子径及び ω スキャンのピーク半値幅の変化量は、Mo(110) の条件による変化より硫化温度の上昇による変化が大きいと分かる。このことから、 $\text{MoS}_2(110)$ の成長に与える影響は、前駆体の前駆体の結晶子径や配向性より硫化温度の方がより支配的であると推測される。

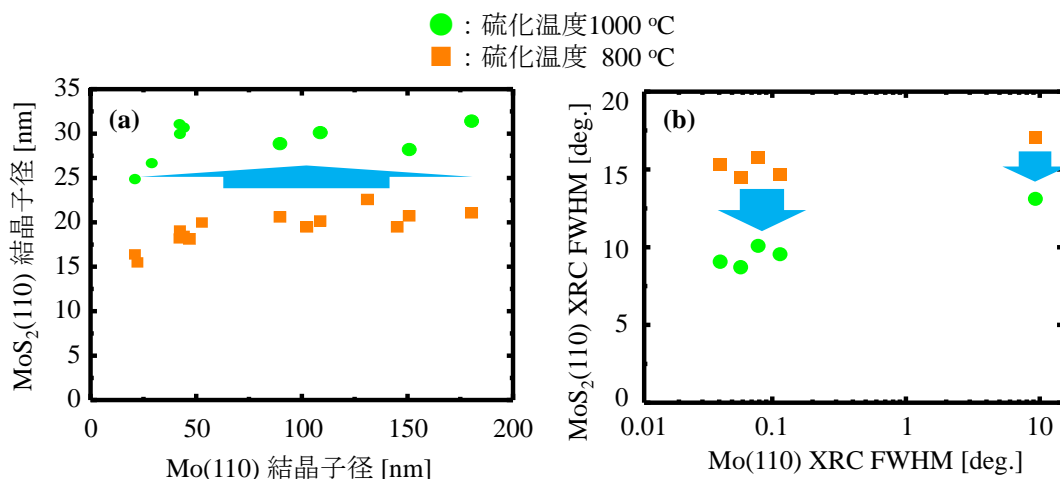


図 2。(a) 硫化温度 800°C 及び 1000°C の場合における Mo 前駆体の結晶子径及び (b) ω スキャンのピーク半値幅が MoS_2 に与える影響

以上より、Mo スパッタ膜の S 雰囲気下での同一温度での硫化において、Mo 前駆体の結晶子径が V- MoS_2 に与える影響の飽和が示唆された。また、V- MoS_2 の結晶性に与える影響としては、Mo の結晶性より硫化温度が支配的であることが確認された。

図 3 では配向性の変化による電気インピーダンス測定による評価を提案した。V- MoS_2 薄膜の左右に電極を蒸着しインピーダンス測定を行った。V- MoS_2 はノシートが基板に対して垂直になっているため、比較的の高い抵抗を見せているが、ランダムに成長されたのは電極間に平行な MoS_2 ナノシートの経路があるため、低い抵抗を見せている。

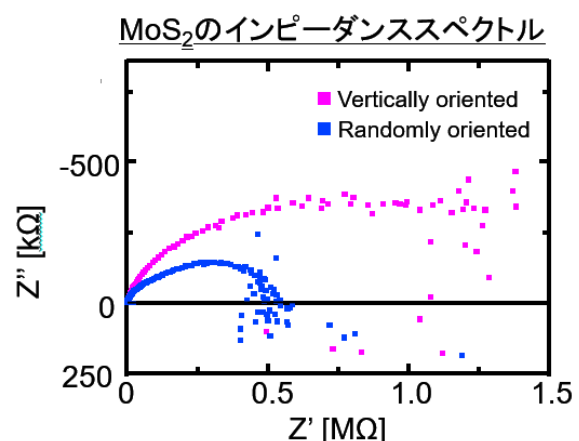


図 3。異なる配向性によるインピーダンスの比較

② Mo 金属薄膜上の MoS₂ 成長メカニズムの提案

Mo 金属上の MoS₂ 成長メカニズムについては未解明な部分が多く、薄膜の制御が困難である。我々はガス形の硫黄原料を投入することで、Mo 金属上の MoS₂ 制御に必要な情報を得た。図 3 に膜厚 800 nm で Mo を堆積した基板に対し異なる流量の C₂H₆S₂ を供給した薄膜の θ -2 θ パターンを示す。その中の P-MoS₂ と V-MoS₂ の TEM 写真を図 4 に示す。C₂H₆S₂ を 30 SCCM 給した場合は、P-MoS₂ の面外配向を示す MoS₂(002) の回折ピークが見られ、V-MoS₂ の成長を示す MoS₂(110) の回折が確認されなかったことから、P-MoS₂ が成長したと推測される。また、1000 SCCM 以上供給した際は MoS₂(110) が優勢となったことから、V-MoS₂ が優先的に成長したと推測される。これは、原料の供給量が増加したことにより Mo への硫黄の拡散が促進され、基板に対し垂直な方向への硫黄の拡散と MoS₂ の成長が進行したためと推測される。

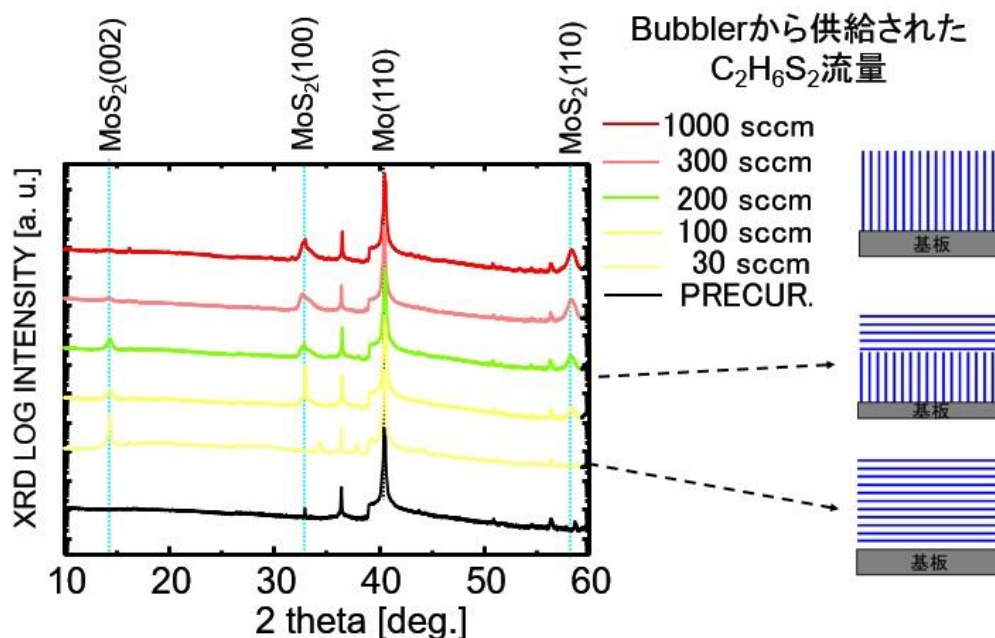


図 4. 異なる流量の C₂H₆S₂ を供給による MoS₂ ナノ構造の変化

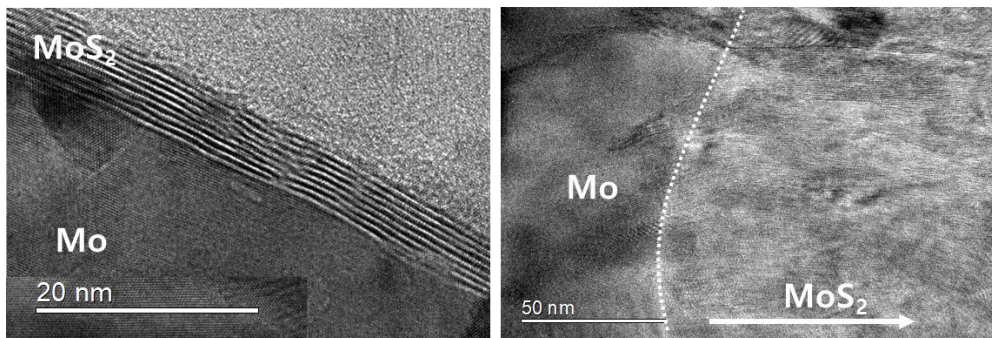


図 5. P-MoS₂ (左) V-MoS₂ (右) の TEM 写真

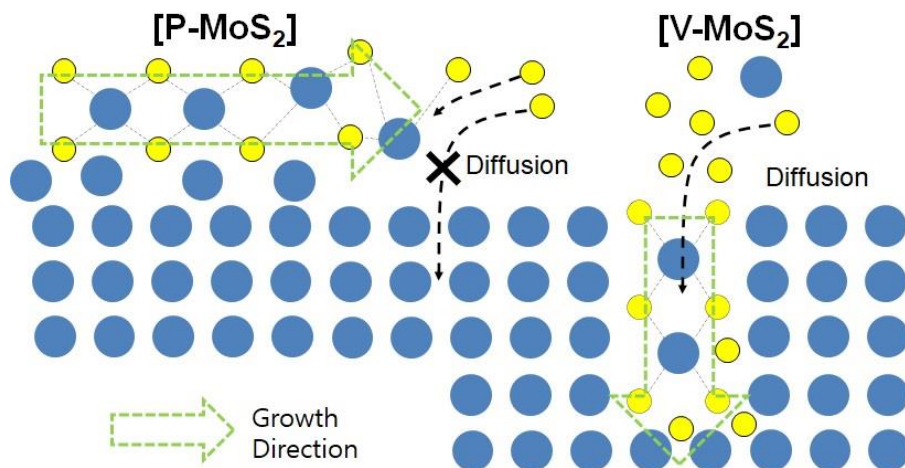


図6. Mo 金属薄膜上の MoS₂ 成長メカニズムの模式図

③ イオン吸収による電気特性の変化

MoS₂ に原子が入られること示すため、原子が MoS₂ のナノシートに入ることによって起こるインターカレーションによる伝導性の変化を調べた。シリコン酸化膜上に V-MoS₂ 薄膜を蒸着し、ソースとドレイン電極を EB 蒸着で形成した。NaOH と KOH でアニオンだけが水溶液を用意した。そのトランジスタ特性を図7に示す。異なるプラスゲート電圧領域では同 OH⁻ が注入されドレイン電流の差はなかったが、マイナスゲート電圧領域では異なるカチオンのイオン半径が大きい Na⁺ がより高い伝導度を示した。今回の結果からイオンのイオン半径が一番小さい Li イオン以来にそれより大きい Na イオンまで MoS₂ ナノシートの間に入ることができる実験データを得ることができた。

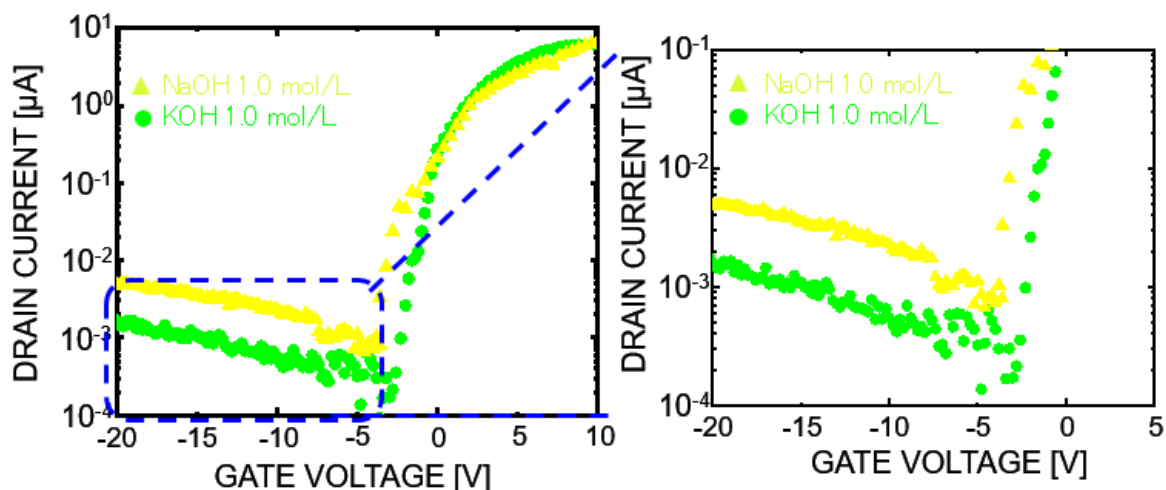


図7. NaOH と KOH 水溶液をソースとドレイン間載せた時のトランジスタ特性

【今後の研究の方向、課題】

フィルタとして評価をする際に以下の課題があった。

1. V-MoS₂ 薄膜の低い耐久性

V-MoS₂ 薄膜の厚さが 150 nm 程度の耐久性が低く、水圧に耐えられない。他のメンブレンフィルタと組み合わせても非常に薄い膜によってすぐ破れてしまう。

2. V-MoS₂ 薄膜の表面の位相形成

V-MoS₂ の成膜し、表面 50nm 以下の部分に P-MoS₂ が形成されている。そのため、表面の P-MoS₂ が部分のエッチングに関する研究が必要である。

3. 低いイオン通過率

有害物質である重金属は MoS₂ 表面の硫黄と結合エネルギーが低いため、ナノシートの間を通過するより吸着する可能性が高い。そのため MoS₂ と金属イオンとの結合について研究が必要である。また、イオン原子の通過は拡散により、ドライブ力が十分ではないため、電界をかけて重金属原子を吸収するようなフィルタとして活用できると考えられる。

今回の支援を受けて、V-MoS₂ 薄膜の成長メカニズムの解明、薄膜のナノ構造の制御やフィルタとしての潜在力を調べる貴重な研究ができて大変力になった。この研究の次回は農業分野に生かして、土地や水に含まれている重金属原子吸収用フィルタとして開発の礎石になると期待している。

【成果の発表、論文等】

[国内学会発表]

1. Mo 前駆体の膜厚及び配向性が硫化後の MoS₂ の配向性に与える影響の検討, 佐藤 公輝、松島 聖人、高橋 和樹、金 冨男, 2022 年 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 於東北大学

2. Harvesting Time-Dependent Electromagnetic Energy from Triboelectric Generation, 金 冨男、滝田 隆仁、周 青陽、長澤 倫太郎、原 航平、生野 孝, 2022 年 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 於東北大学

3. Investigation of growth dependency of MoS₂ from Mo thin film to Enhance nanosheet orientation of vertically aligned MoS₂, 2022 MRS-J, 産業貿易センター

[論文]

1. Growth control of the direction of MoS₂ nanosheet on Molybdenum metal substrate using bubbler in Chemical vapor deposition, Sci. Rep. revising. (2023)
2. Impedance characteristics for variation of MoS₂ nanostructures, Japan journal of applied physics. Revising (2023)