岡山大学 OKAYAMA UNIVERSITY　国立大学法人 名古屋工業大学　名古屋大学 NAGOYA UNIVERSITY　金沢大学 KANAZAWA UNIVERSITY　慶應義塾大学 Keio University

PRESS RELEASE

岡山大学記者クラブ、名古屋教育記者会、石川県文教
記者クラブ、日刊工業新聞金沢支局、化学工業日報社、
文部科学記者会、科学記者会　　　　　　　御中

令和 7 年 12 月 12 日
岡　山　大　学
名古屋工業大学
名　古　屋　大　学
金　沢　大　学
慶 應 義 塾 大 学

二次元半導体ナノネットワーク構造の合成法開発に成功
～次世代の水素発生触媒の応用に期待～

◆発表のポイント

- 研究グループ独自のユニークな手法により、半導体材料の遷移金属ダイカルコゲナイド（TMDC）[1]のデンドライト[2]と呼ばれるナノスケールのネットワーク構造の合成に成功しました。
- 単層 TMDC と成長基板の界面を化学反応場とするナノリアクタを用いることで、ナノスケールのデンドライト構造の合成に成功しました。
- この手法の開発により、従来の貴金属フリーの水素発生触媒[3]の発展に大きく寄与します。

学術研究院環境生命自然科学学域の鈴木弘朗研究准教授と名古屋工業大学物理工学類の平田海斗助教、名古屋大学大学院工学研究科・金沢大学ナノ生命科学研究所（WPI-NanoLSI）の高橋康史教授、名古屋大学大学院工学研究科の徳永智春准教授、慶応義塾大学理工学部物理学科の藤井瞬助教、福岡工業大学の三澤賢明准教授の研究グループは、原子レベルに薄い半導体材料（遷移金属ダイカルコゲナイド、TMDC：Transition Metal Dichalcogenide）と成長基板との間に形成されるナノスケール空間を用いて、TMDC のデンドライトと呼ばれるナノスケールのネットワーク構造の合成とその水素発生（HER：Hydrogen Evolution Reaction）触媒能の実証に成功しました。この研究成果は、2025 年 12 月 4 日に独国 Wiley-VCH 発行の学術雑誌「*Small Structures*」に掲載されました。

TMDC は原子 3 つ分の厚みの半導体特性を持つ二次元物質で、機械的柔軟性に加え、優れた電気・光学特性を持つことから、電子デバイスや電気化学分野への応用が期待されています。このような原子層物質をデンドライトと呼ばれるナノスケールのネットワーク構造にすることで、電気化学機能の向上が期待できます。今回の研究では単層の TMDC ナノリボンを合成するユニークな手法を提案しました。本研究は、今後次世代ナノスケール光電子デバイスの開発やエネルギー問題の解決に大きく寄与します。

◆研究者からのひとこと

さまざまなバックグラウンドをもつ研究者と協力することで、材料のポテンシャルを引き出すことができました。私たちだけでは気が付くことができなかった新しい発見をできたことが大変嬉しかったです。今後も学際的な研究を推進していきます。


鈴木研究准教授

■発表内容

＜現状＞

脱炭素社会の実現に向けて再生可能エネルギー由来の“グリーン水素 [4] ”の需要が高まっています。HER 触媒は、水を効率的に水素へ変換する水電解技術に必要不可欠です。貴金属の白金（Pt）は代表的な HER 触媒ですが、高価で希少であるため、安価で高性能な代替材料が求められています。代替材料として、原子レベルの厚みを持つ二次元材料が期待されています。層状物質で、単層が原子 3 個分の厚みをもつ二次元半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド（TMDC）は、単層（厚みが約 0.7 nm）においても優れた機械的柔軟性、光学特性、電気特性を持ち合わせていることから、次世代の光電子デバイスやエネルギーデバイスへの応用が期待されています。特に、TMDC の端（エッジ）は高い HER 触媒能を示すことが明らかになっています。一方で、TMDC のシート構造におけるエッジ密度は低く、エッジ密度向上に向けて TMDC のナノスケールでの構造制御法が求められていました。

＜研究成果の内容＞

本研究では、TMDC シートの HER 触媒能を向上させるために、ナノスケールのデンドライト（または樹枝状晶）と呼ばれる構造に注目しました。デンドライト構造は雪の結晶でよく知られる構造で、フラクタル [5] と呼ばれる幾何学的な特徴を持ちます。デンドライト構造は通常の TMDC 結晶に比べてエッジ密度が高いため、TMDC をデンドライト構造に成長することで、HER 触媒活性サイト密度を向上させることができます。また、デンドライト構造を微細化するほどエッジ密度が向上するという特徴を有しています。

単層 TMDC を合成する手法として、気相-液相-固相（VLS：Vapor-Liquid-Solid）成長 [6] を元にした化学気相成長（CVD）[7] 法を用いました。本合成手法により、数百 μm サイズの単層 WS_2 の合成に成功しました（図 1a）。また単層 WS_2 の結晶内に微細構造を持つ二層ドメインが成長していることが分かりました（図 1b）。走査透過型電子顕微鏡（STEM：Scanning Transmission Electron Microscope）[8] を用いて原子スケールでの構造解析を行ったところ、100 nm 程度の幅を持つ短冊状の WS_2（ナノリボン [9] 構造）が連結したネットワーク構造を有していることが明らかになりました（図 1c）。さらにナノリボンのエッジがジグザグ形状を持ち（図 1d）、それらが原子レベルでシャープであることが明らかになりました（図 1e）。さらに単層 WS_2 との積層構造の断面を STEM で測定したところ、デンドライトのエッジが上部ではなく、下部に存在することが明らかになりました（図 1f）。この結果は、デンドライト構造が単層 WS_2 と基板の界面に成長していることを示しています。

次に、デンドライト構造の局所的な触媒活性を、独自開発した世界最高の分解能を持つ走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM：Scanning Electrochemical Cell Microscopy）[10] と呼ばれる手法を用いて測定しました。SECCM ではナノスケールの先端部に開口を有するガラスピペット（ナノピペット）をサンプル表面で走査することによって、超高分解能で触媒活性を評価することができます。HER では還元電流の絶対値が大きいほど触媒活性が高いことを示します。まず WS_2 結晶の表側を測定した結果、デンドライト上では還元電流の増大（絶対値の増加）は見られませんでした（図 2a,b）。

一方、WS_2 結晶を裏返して裏側を測定したところ、デンドライトのエッジ部分で還元電流の絶対値が増大し、HER 触媒活性の向上が確認されました（図 2c,d）。この結果は、デンドライトが単層 WS_2 と基板の界面に成長しているという予測と一致するものです。

さらに、デンドライトの積層構造を詳細に解析しました。二層 WS_2 の積層構造には主に 2H と 3R と呼ばれる二つのタイプがあります。これらは結晶の対称性の違いによって区別され、第二次高調波発生（SHG：Second Harmonic Generation）[11] と呼ばれる非線形光学効果 [12] を用いることによって、判別することができます。単層 WS_2 に対して、大面積の SHG マップを測定したところ、デンドライト上で SHG 強度が高い箇所と低い箇所が混在していることが明らかになりました（図 3a-c）。これらは 2H と 3R 積層のデンドライトが混在していることを示しており、また STEM 測定においてもこれらの積層構造が確認されました（図 3d-g）。

最後に、デンドライトの界面成長のメカニズムを実験と理論計算から検討しました（図 4）。まず、タングステンの原料（Na-W-O モルテン）が WS_2-SiO_2 界面に供給されるメカニズムを検討しました。さまざまな合成条件を検討した結果、タングステン原料が単層 WS_2 成長の過程で WS_2-SiO_2 界面に取り残され閉じ込められることが分かりました。また SiO_2 がタングステン原料との反応によりエッチングされ、核生成サイトとして働くことが示唆されました。硫黄原料供給のメカニズムも検討しました。合成温度に対する系統的な実験と、硫黄原子の SiO_2 と WS_2 表面における拡散エネルギー [13] および界面へのインターカレーションエネルギー [14] の密度汎関数理論（DFT: Density Functional Theory）計算 [15] から、硫黄原子の SiO_2 上での表面拡散がデンドライト成長の律速過程 [16]（表面拡散律速 [17]）になっていることが示唆されました。この表面拡散律速がデンドライト成長を引き起こす要因になっていることを突き止めました。

＜社会的な意義＞

グリーン水素技術に向けた HER 触媒の開発はエネルギー問題の解決のための急務の課題です。今回の TMDC のエッジを HER 触媒に用いるアプローチは、貴金属を用いない低コストな水素製造法の開発につながります。また TMDC は次世代のウェアラブルセンサーや発光素子、発電素子などへの応用が期待されている材料です。TMDC のナノ構造や積層構造を制御する技術は応用に向けて極めて重要です。本研究が、エネルギー問題の解決や次世代のナノスケール光電子デバイスの実現に貢献できると期待できます。

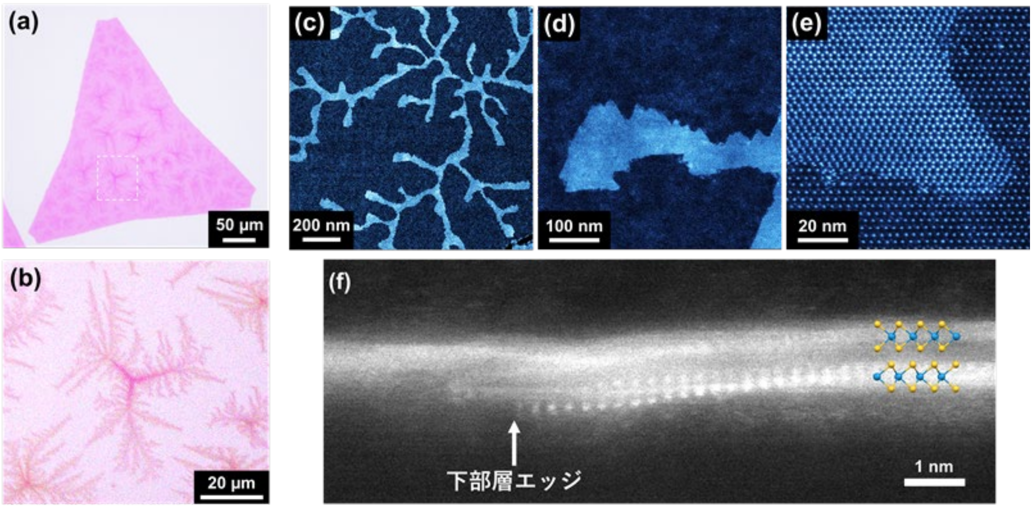

図 1. (a,b) デンドライトが成長した単層 WS_2 単結晶の光学顕微鏡像。(c-e) WS2 デンドライトの高分解 STEM 像。(f) デンドライト成長箇所の断面 STEM 像。

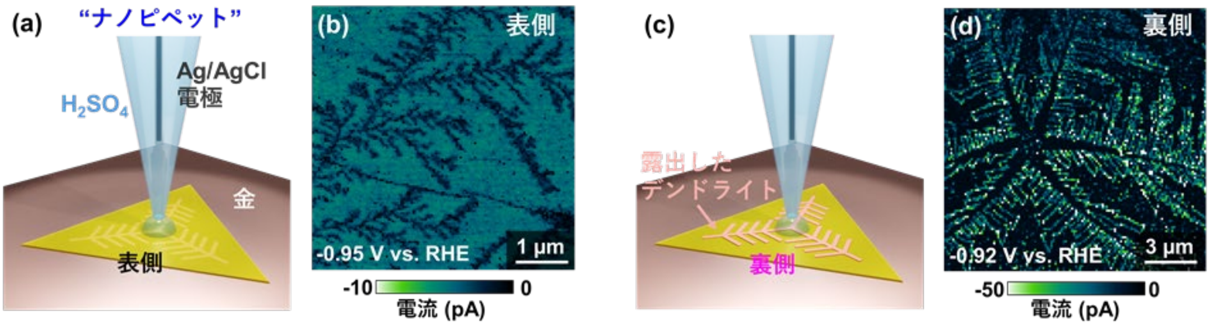

図 2. (a,c) WS_2 結晶の(a,b) 表側と(c,d) 裏側の(a,c) SECCM 測定の模式図と(b,d) 電流マップ。

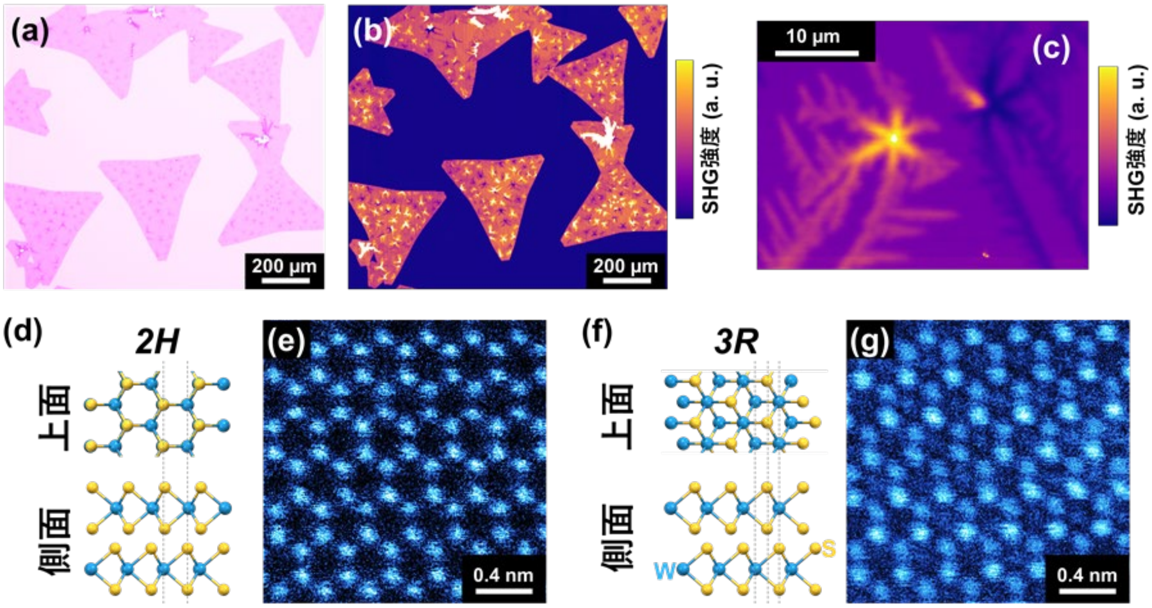

図 3. WS_2 結晶の(a) 光学顕微鏡と(b) 大面積 SHG マップ。(c) 異なる SHG 強度をもつ二つのデンドライトの SHG マップ。2H および 3R 積層した二層 WS_2 の(d,f) 結晶モデルと(e,g) 高分解 STEM 像。

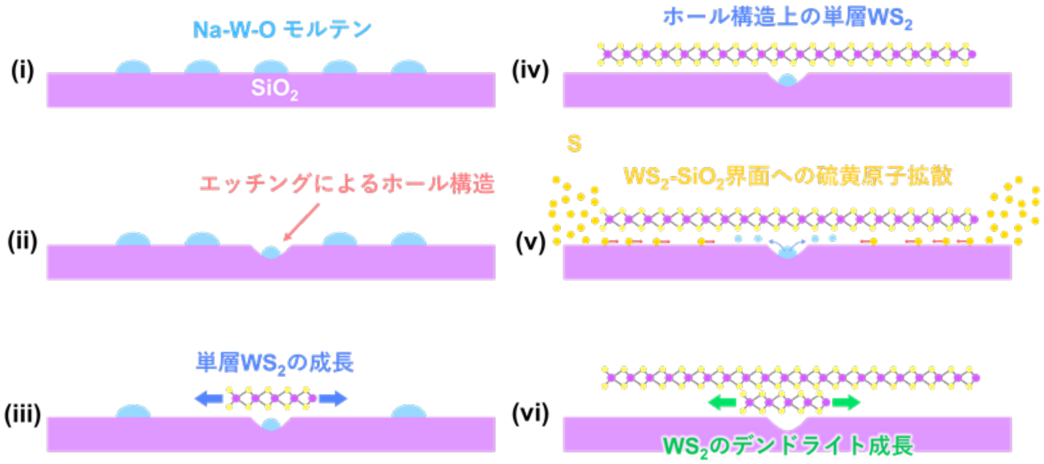

図 4. WS_2 デンドライトの界面成長のモデル。

■論文情報

論 文 名：Dendritic WS_2 Nanoribbon Networks Grown in Interfacial Confinement Space: Edge-Rich Architectures for Enhanced Hydrogen Evolution

掲 載 誌：*Small Structures*

著　　者：Hiroo Suzuki*†, Kaito Hirata†, Yuta Takahashi, Shun Fujii, Masaaki Misawa, Tomoharu Tokunaga, Ichiro Nakaya, Yutaro Senda, Yasuhiko Hayashi, Yasufumi Takahashi*（*責任著者、†共同筆頭著者）

D O I：https://doi.org/10.1002/sstr.202500542

U R L：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sstr.202500542

■研究資金

本研究は、JSPS 科研費（Grant No. JP25K01624, JP23K13633, JP24K00817, JP24H01197, JP24H01189, JP24H00478, JP24H01202, and JP24K17708）、JST 創発的研究支援事業（Grant No. JPMJFR203K and JPMJFR245U）、JST ACT-X (Grant No. JPMJAX23DH)、松籟科学技術振興財団研究助成、ヒロセ財団研究助成、花王 芸術・科学財団 花王科学奨励賞、中部電気利用基礎研究振興財団研究助成、慶応大学次世代研究プロジェクト推進プログラム、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXP1225NU0058）、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム（WPI）の支援を受けて実施しました。

■補足・用語説明

1. 遷移金属ダイカルコゲナイド（TMDC：Transition metal dichalcogenide）：遷移金属原子（M）とカルコゲン原子（X）から成り、MX_2 と表せられる、単層が 1 nm 以下の原子 3 つ分の厚みを持つ層状物質です。代表的な TMDC には WS_2 や MoS_2 などが挙げられます。

2. デンドライト: 結晶が成長する際に樹枝状に伸びる形状のこと。

3. 水素発生（HER：Hydrogen Evolution Reaction）触媒: 水の電気分解などの過程で、水素（H_2）を効率よく発生させる化学反応（HER）を助ける物質。触媒は反応の速度を高め、必要な電圧を低下させる役割をもっています。

4. グリーン水素: 再生可能エネルギー（太陽光や風力など）を使ってつくられる、二酸化炭素を排出しない水素のことです。脱炭素社会の切り札として注目されています。

5. フラクタル: 一部分を拡大しても全体と似た形が繰り返し現れるパターンのことです。雪の結晶や木の枝などに見られる特徴的な形をしています。

6. 気相-液相-固相（VLS：Vapor-Liquid-Solid）成長: 液相状態の液体原料が気相原料と反応して固相の材料が成長することです。

7. 化学気相成長（CVD）法: 気相から原料を供給し、高温で化学反応を起こすことにより、さまざまな物質の薄膜を形成する技術です。一般的には半導体集積回路を製造する工程で用いられます。

8. 走査透過型電子顕微鏡（STEM：Scanning Transmission Electron Microscope）：電子線を細く絞って試料を走査し、透過してきた電子を検出して像をつくる顕微鏡です。原子レベルの構造まで観察できます。

9. ナノリボン: 原子層物質をナノスケール幅の短冊構造にした一次元物質の総称です。

10. 走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM：Scanning Electrochemical Cell Microscopy）：電解液を充填したガラスナノピペットの先端と試料との間にナノスケールのメニスカス上の電気化学セルを形成し、局所的な電気化学反応（電流や反応速度）を計測しながら操作する手法です。材料や電極の触媒活性をマッピングできます。

11. 第二次高調波発生（SHG：Second Harmonic Generation）：特定の結晶や物質に光を当てると、元の光の波長の半分の光が新たに出てくる現象です。結晶の構造や非対称性を調べるための光学的な手法として使われます。

12. 非線形光学効果: 強い光を物質に当てると、光の振る舞いが単純に比例しなくなる現象のことです。例えば、光の色が変わったり、光の強さに応じて反射や屈折の仕方が変わったりします。

13. 表面拡散エネルギー: ある物質が基板表面上で移動するために乗り越えなければならないエネルギー障壁のことです。

14. インターカレーションエネルギー: 物質の層の間に別の原子や分子が入り込むときのエネルギーのことです。
15. 密度汎関数理論（DFT: Density Functional Theory）計算: 材料の物性を予測するための計算手法の一種です。電子密度からエネルギーなどの物性を予測する理論に基づいています。

16. 律速過程: いくつかの素反応過程から構成される化学反応内で、全体としての反応の速度に最も大きく影響する素反応過程のことです。

17. 表面拡散律速: 化学反応において、ある原料が基板表面を拡散する過程が反応全体の律速過程になっている状態のことです。

岡山大学は持続可能な開発目標（SDGs）を支援しています。