

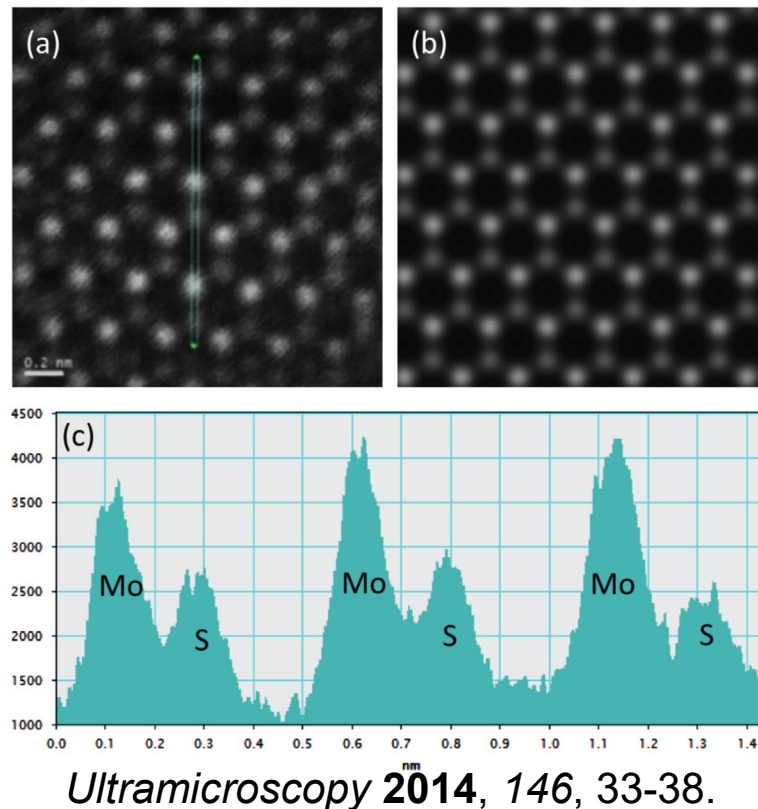
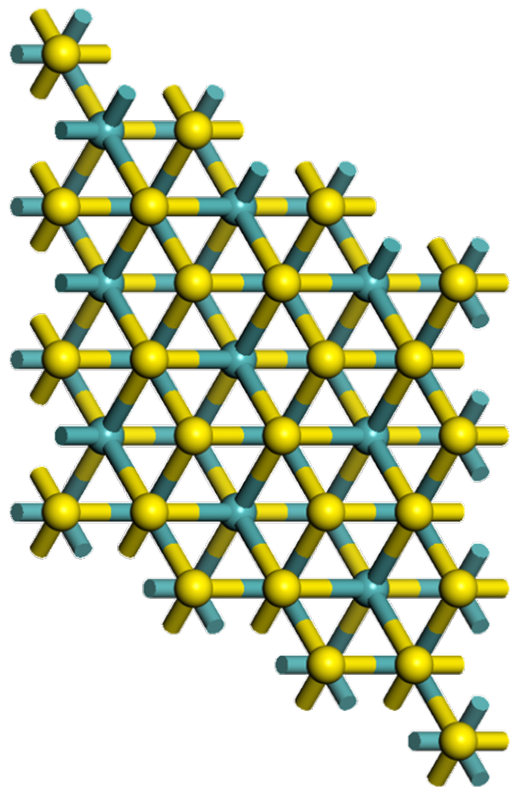
Chevrel型Mo₆S₈微粒子の開発 および水素化脱硫反応への応用

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所
准教授 石川 理史

2026年6月25日

結晶性モリブデン硫化物の現状と課題

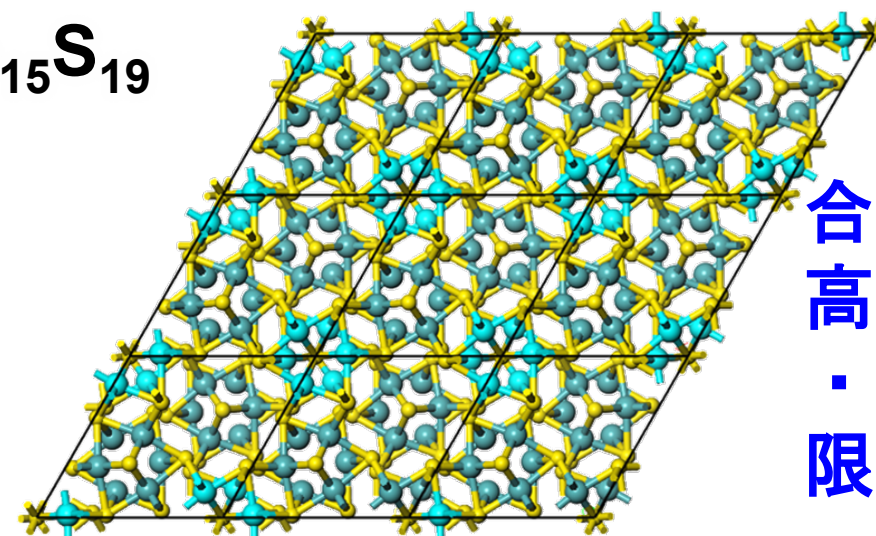
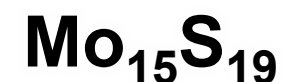
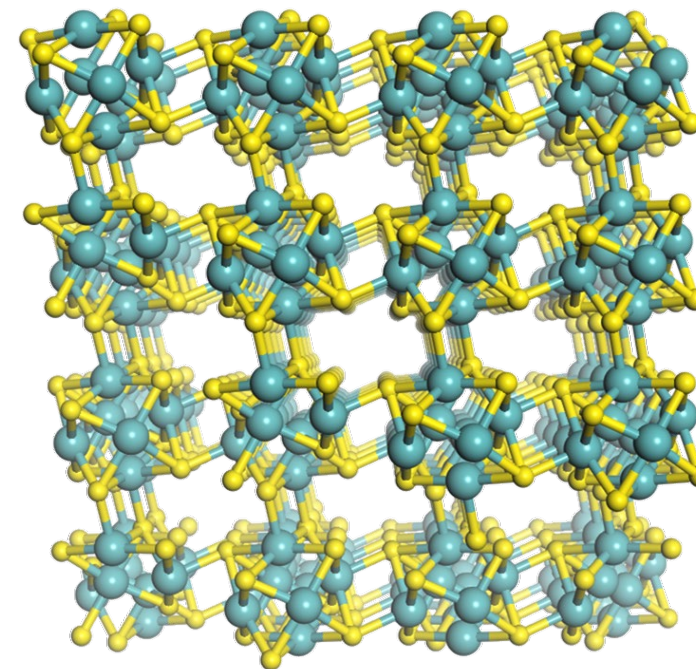
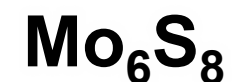
★ 二硫化モリブデン



- 潤滑剤
- 石油精製
- 2D半導体
- 電極材料
- 電池
- 光検出器

代表的なMo硫化物

★ 非MoS₂型結晶性 モリブデン硫化物

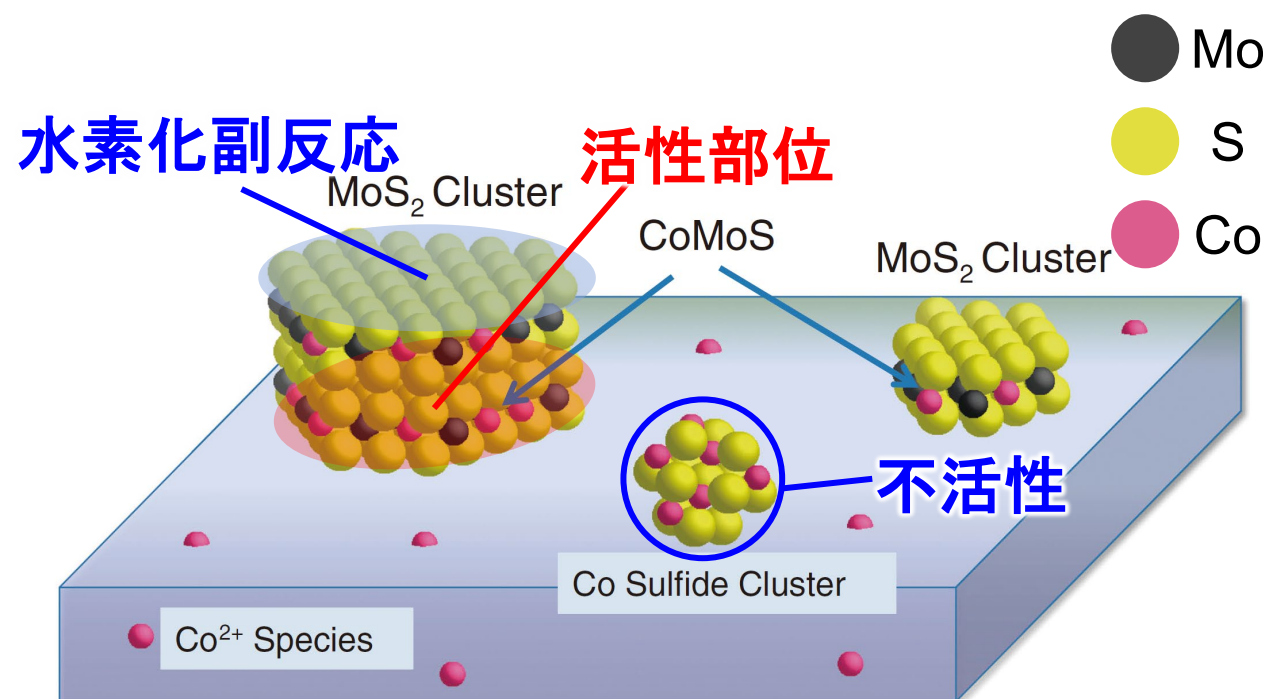


合成難度が
高く、合成
・応用例が
限られる

従来技術とその問題点 ～従来水素化脱硫反応用触媒～

★ 水素化脱硫反応

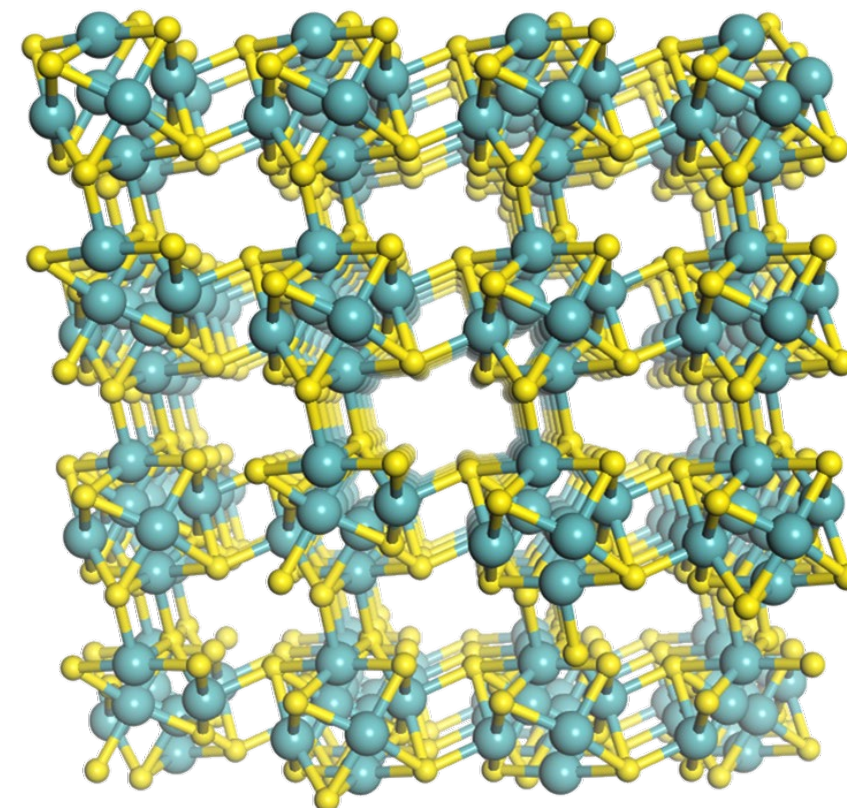
既存の水素化脱硫触媒 (Co or Ni / MoS_2)



Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 87, 20-58.

構造の一部でのみ反応が進行
→ 触媒活性点数が制限

★ Chevrel型Mo硫化物



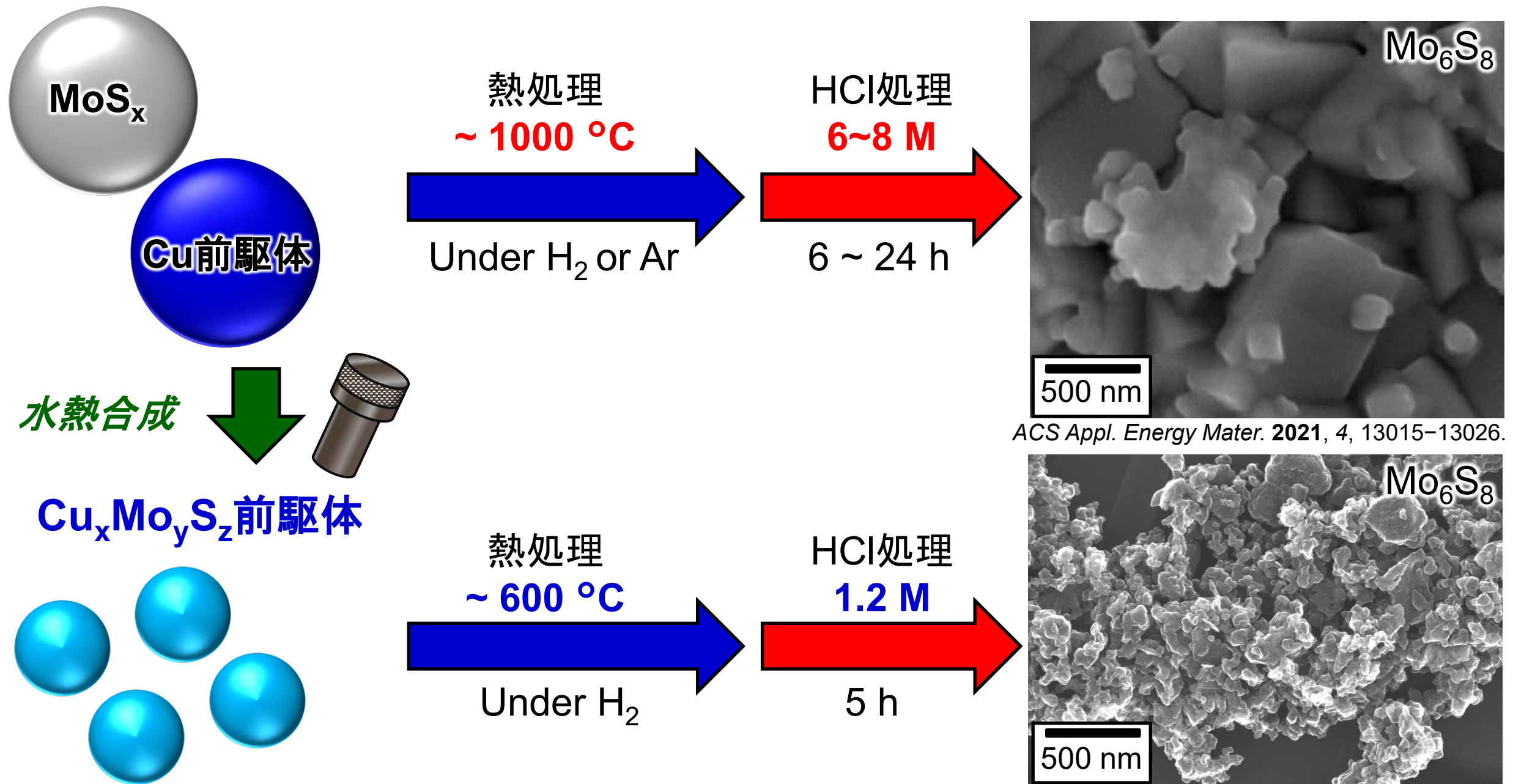
- ・ 超伝導体
- ・ 電極触媒
- ・ 熱電変換

合成に高温・長時間の熱処理が必要

→ 結晶サイズ(大)
表面積(小)

触媒に関する応用は限定的

Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の開発



新技術の特徴・従来技術との比較

Regent	Procedure	Temperature (°C)	Atmosphere	Time (h)	Crystal size (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Ref.
Mo ₂ S ₃ , Mo, CuS	Solid-state reaction	1000 – 1200	Evacuated	24 – 48	n.d.	0.09	(1)
(NH ₄) ₂ MoS ₄ , CuCl ₂ , DMF, ether	Precipitation followed by reduction	1000	H ₂	4	1000 – 1500	(6.9)	(2), (3), (4)
(NH ₄) ₂ MoS ₄ , CuCl ₂ ·2H ₂ O	Solid-state reaction	700	H ₂	89	n.d.	5.8	(5), (6)
MoS ₂ , Mo, CuS, KCl	Molten salt	850	Ar	60	(240 – 750)	n.d.	(7), (8)
Mo, S, Cu	Self-propagating high-temperature synthesis	1000	Ar	0.3	4000 – 12000	n.d.	(9)
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O, citric acid, ethylene glycol	Pechini process	450 → 600 → 650	Air → 9%H ₂ S/H ₂ → H ₂	3 → 2 → 4	n.d.	n.d.	(10)
MoS ₂ , Cu, Mo, I ₂	Solid-state reaction with iodine	800	Ar	24	(Lateral length: Several micrometers) (Thickness: tens of nanometers)	(18.3)	(11)
MoS ₂ , Mo, FeS	Solid-state reaction of ball-milled solid	1000	Ar	10	10 – 100	1.9 (8.3)	(12)
MoS ₂ , Mo, Cu	Solid-state reaction of ball-milled solid	1000 – 1050	Ar	8 – 24	15000 (500)	n.d.	(13), (14)
Cu(NH ₄)MoS ₄ , C ₉ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₃ S	Solvothermal followed by reduction	700	5% H ₂ /Ar	60	50 – 100	n.d.	(15)
(NH ₄) ₂ MoS ₄ , CuSO ₄ ·5H ₂ O, H ₂ O	Hydrothermal followed by reduction	600	H ₂	30	59.7 (42.1)	12.6	This work
		650		18		12.3	
		700		12		12.0 (26.7)	
		750		3		10.4	
		800		0.5		11.1	
		850		0.2		10.1	

商用試薬・水のみを使用

Value in bracket indicates the BET surface area as Mo₆S₈

1. *J. Catal.* **1985**, 93, 375-387.

2. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4286-4288.

3. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, A593-A598.

4. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4926-4929.

5. *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 519-526.

6. *J. Clust. Sci.* **2013**, 24, 559-574.

7. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1879-1882.

8. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, 34, 3033-3038.

9. *J. Solid State Chem.* **2012**, 188, 50-58

10. *Solid State Sci.* **2012**, 14, 719-724.

11. *ACS Nano* **2020**, 14, 1102-1110.

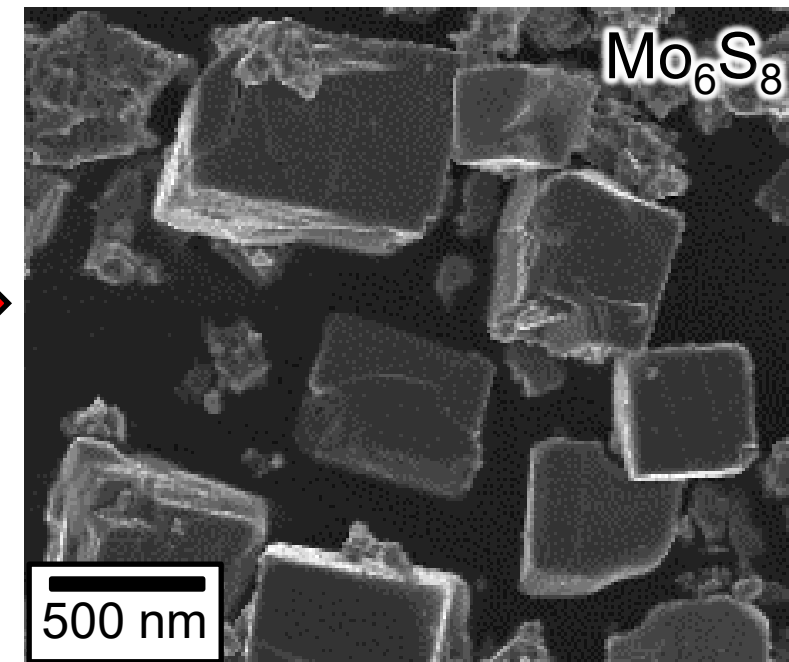
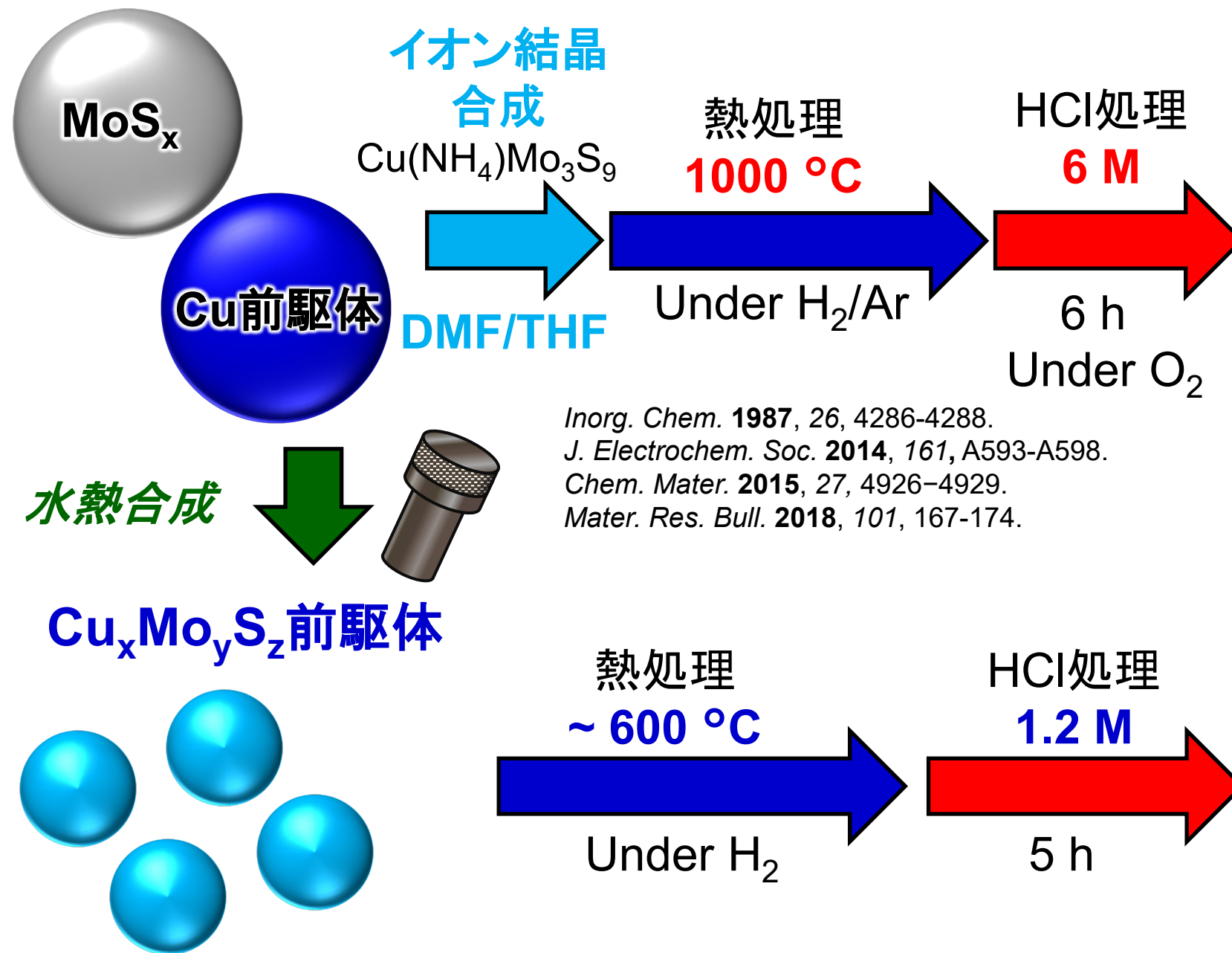
12. *ACS Nano* **2021**, 15, 16887-16895.

13. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 59048-59055.

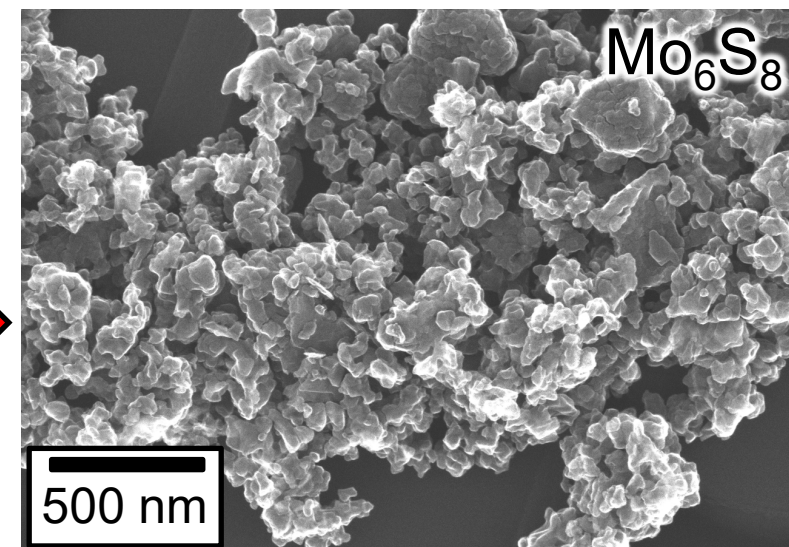
14. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2024**, 57, 485503.

15. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 2030-2036

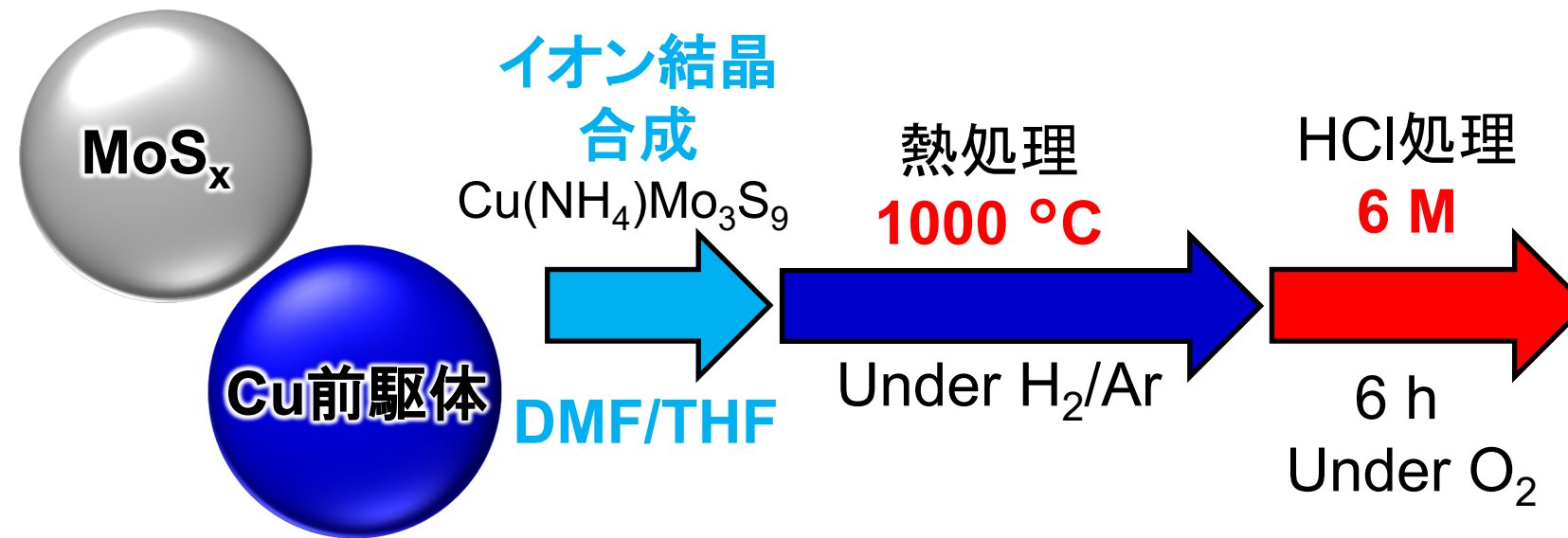
新技術の特徴・従来技術との比較



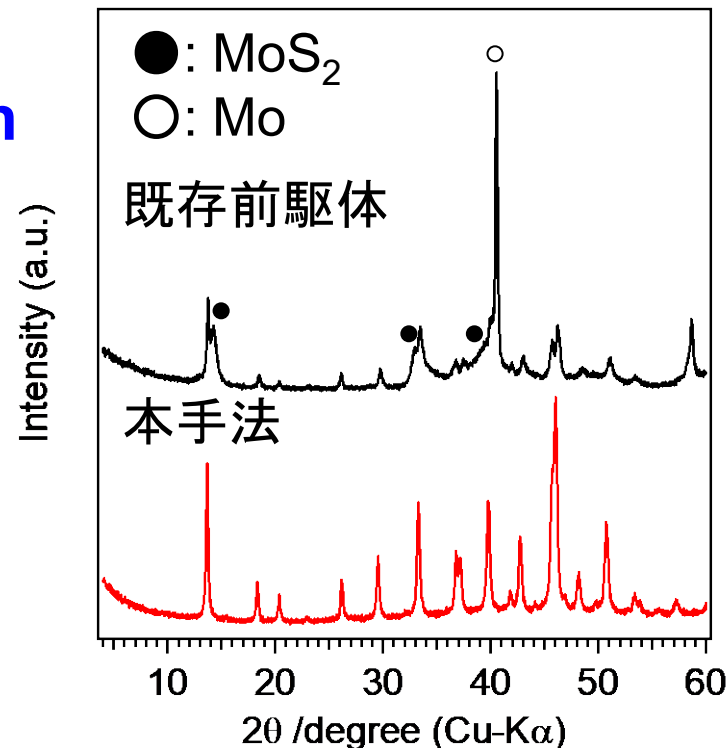
Chem. Mater. **2014**, 26, 4904-4907.



新技術の特徴・従来技術との比較



熱処理
700 °C, 12 h
Under H₂



既存の前駆体イオン結晶を熱処理

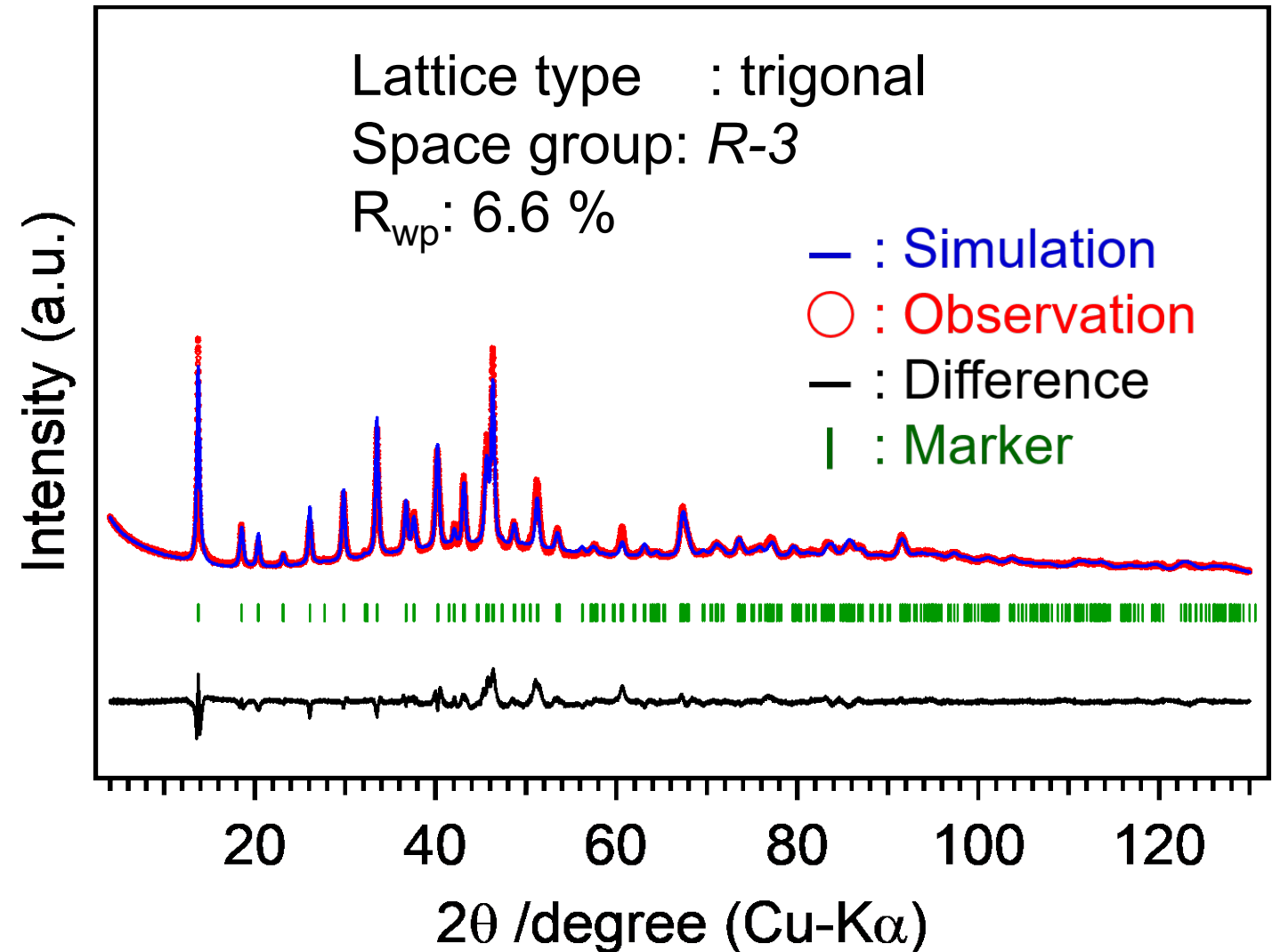
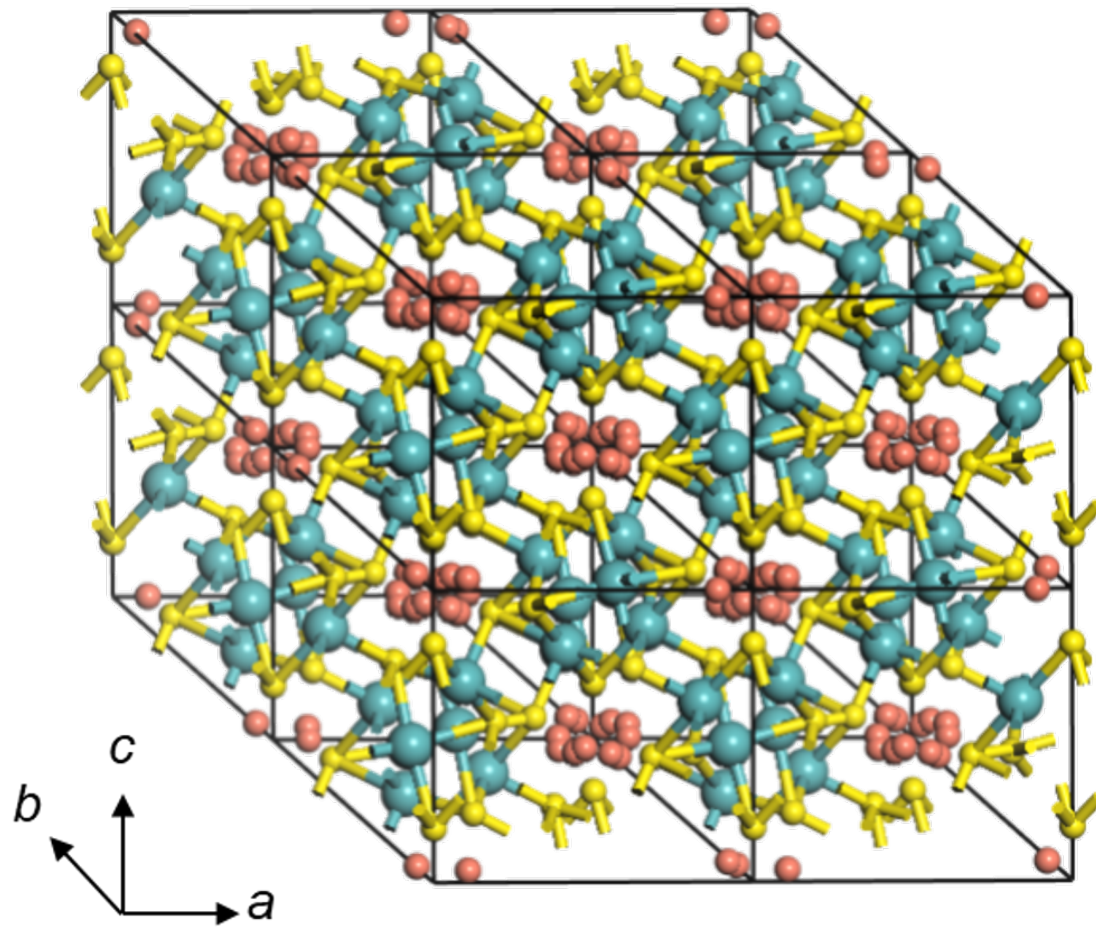
- Chevrel型Cu₂Mo₆S₈以外にMoS₂およびMoが形成
- 前駆体の結晶サイズ・組成が不均質

本手法で合成した前駆体を熱処理

- 高純度なChevrel型Cu₂Mo₆S₈構造が形成
- 結晶サイズ・組成が均質な微粒子

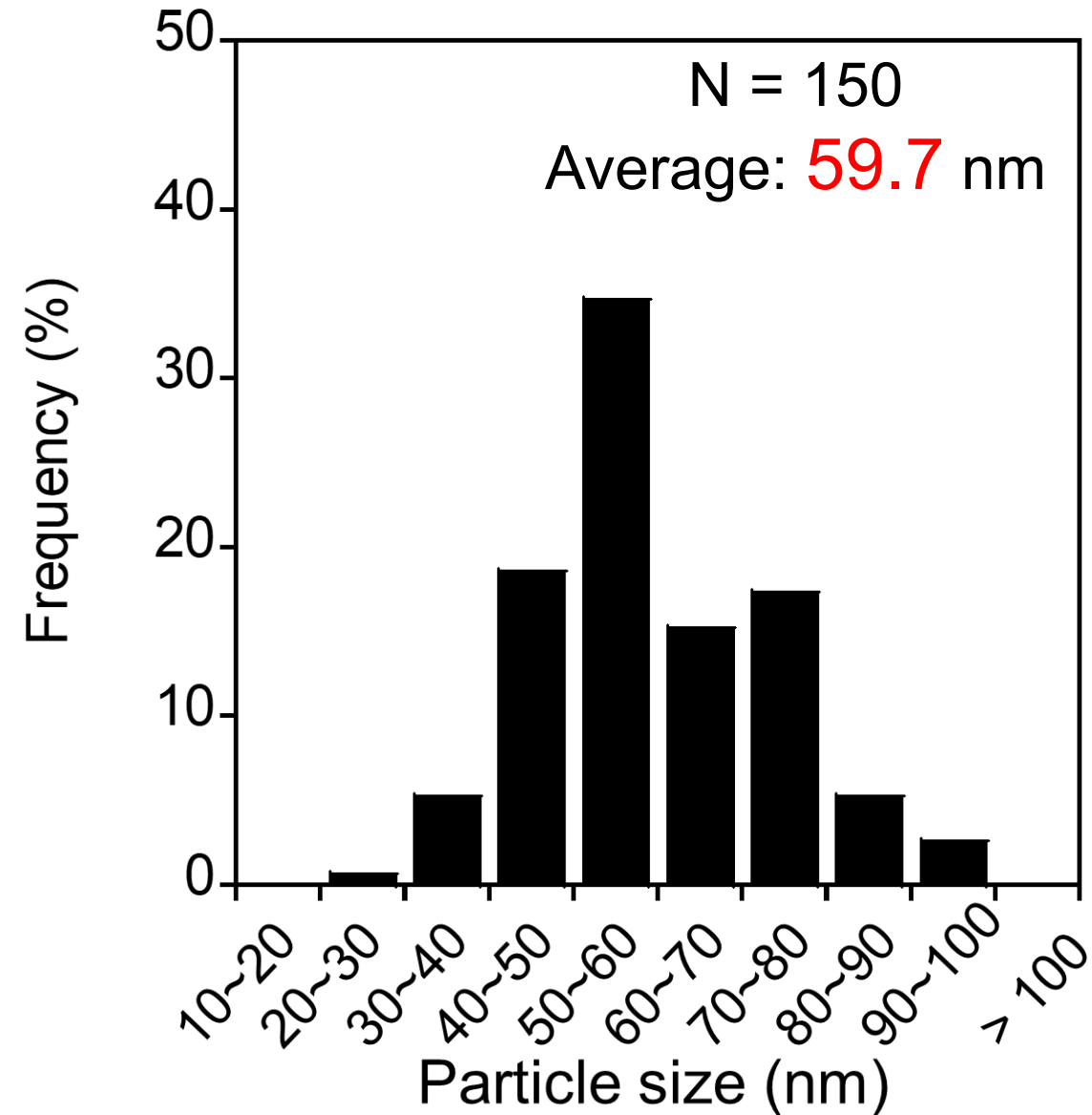
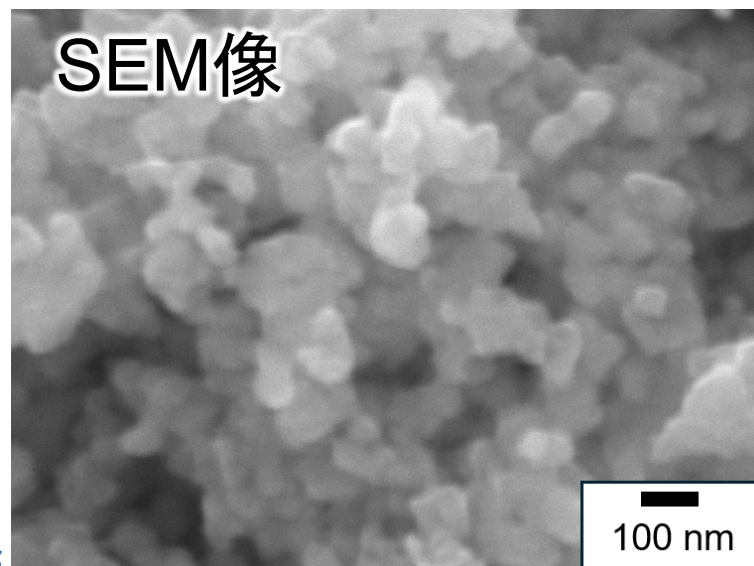
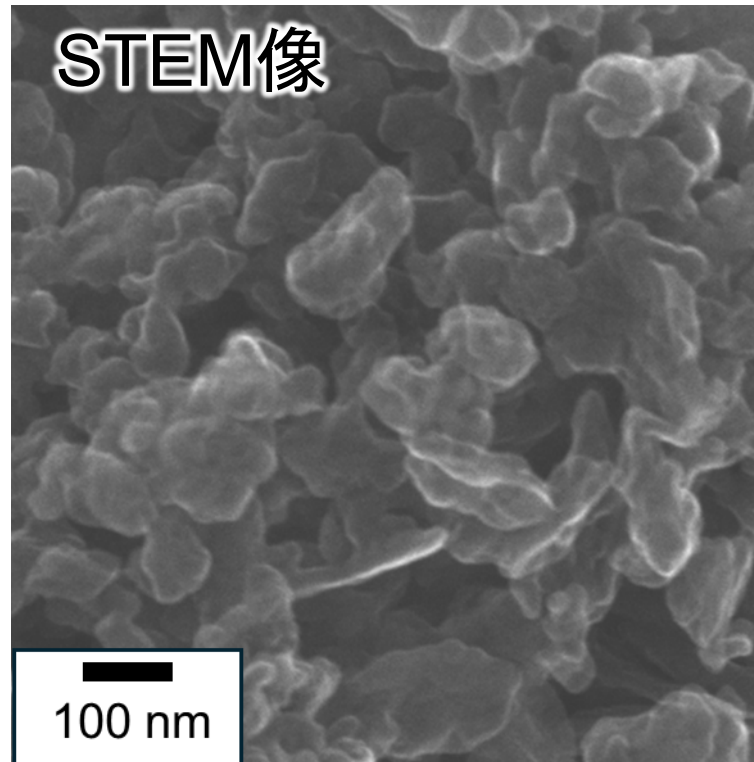
Chevrel型 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 微粒子の純度・結晶サイズ

Rietveld解析



不純物に起因する回折は観測されなかった

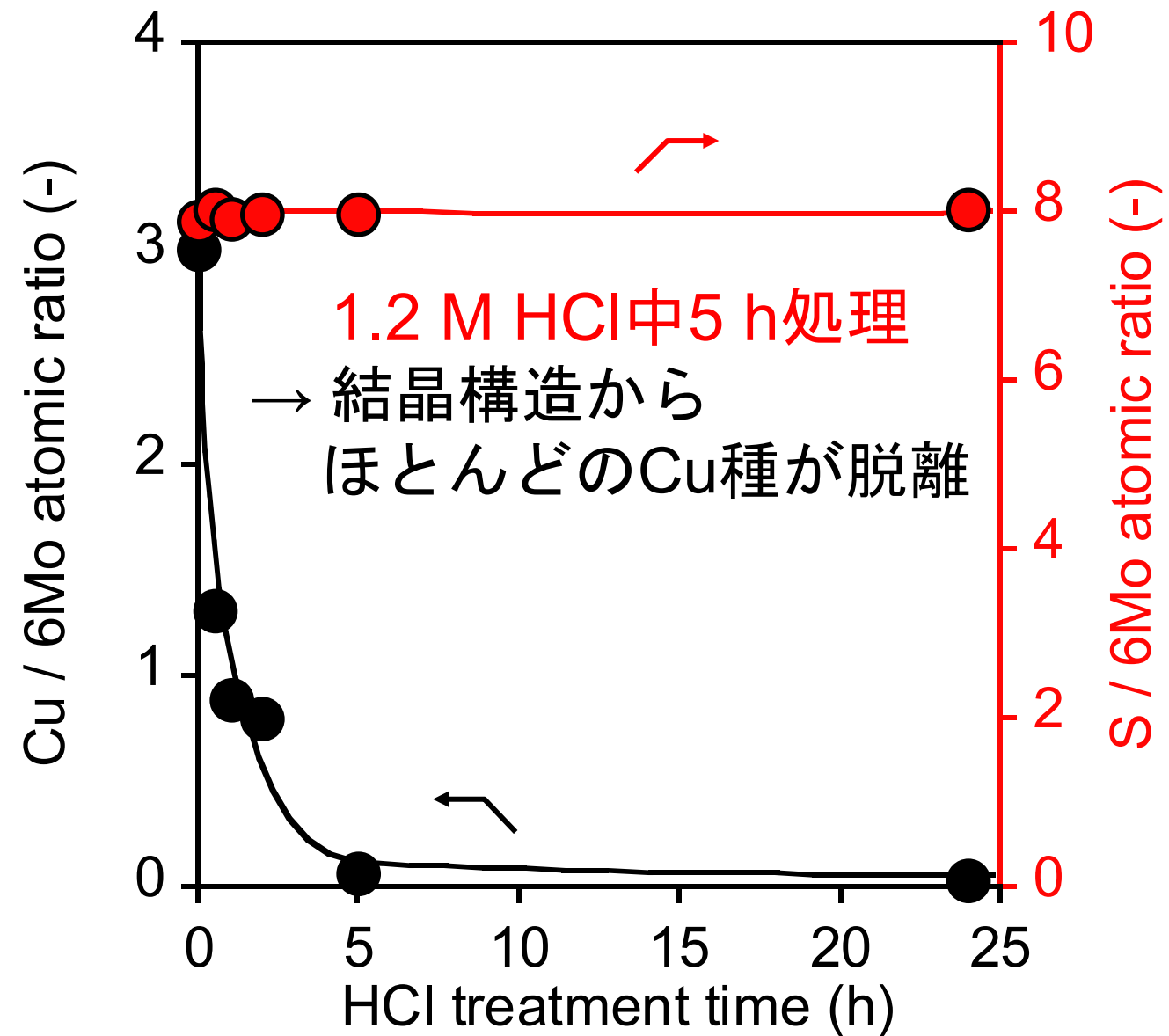
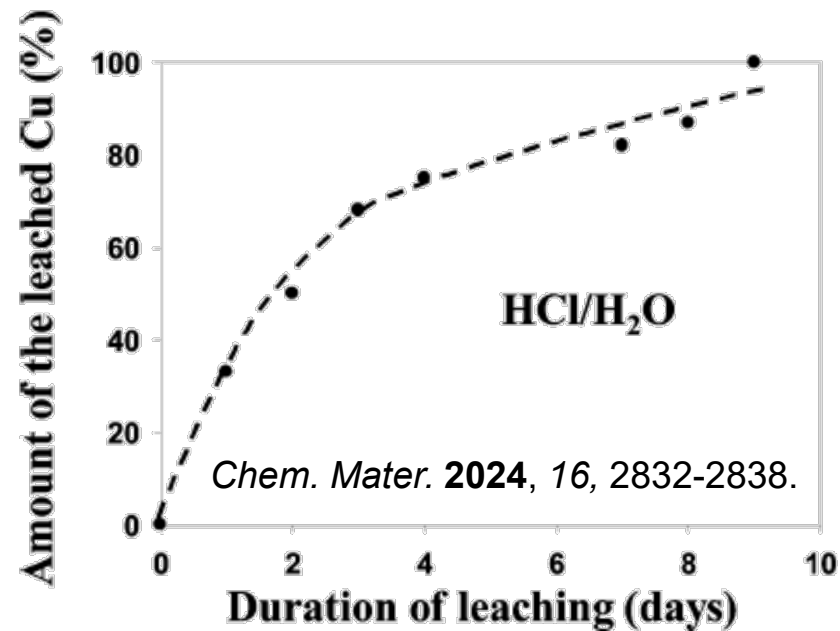
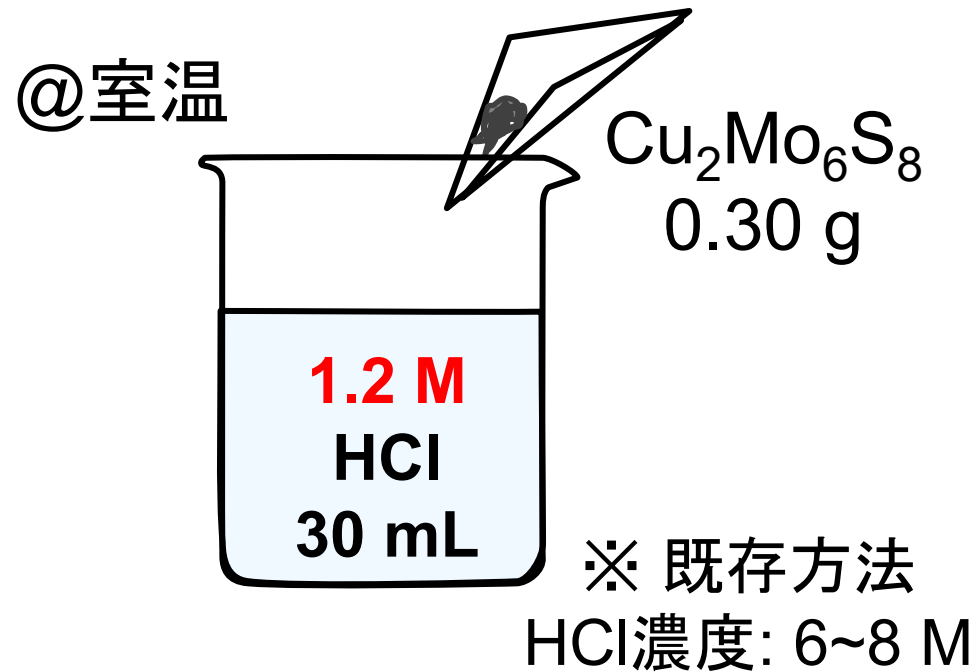
Chevrel型 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 微粒子の純度・結晶サイズ



理論表面積 : $17.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
実測表面積 : $12.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

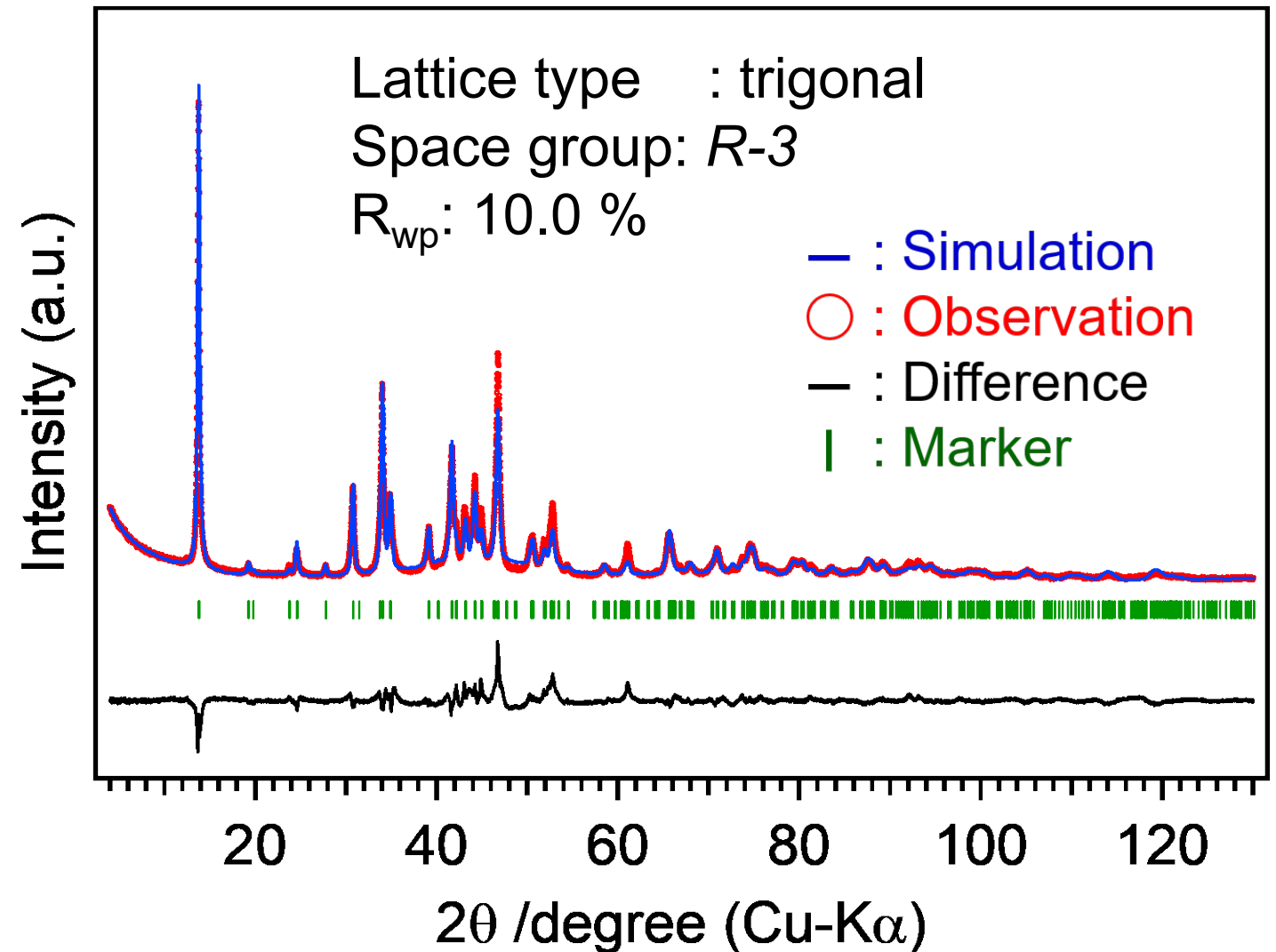
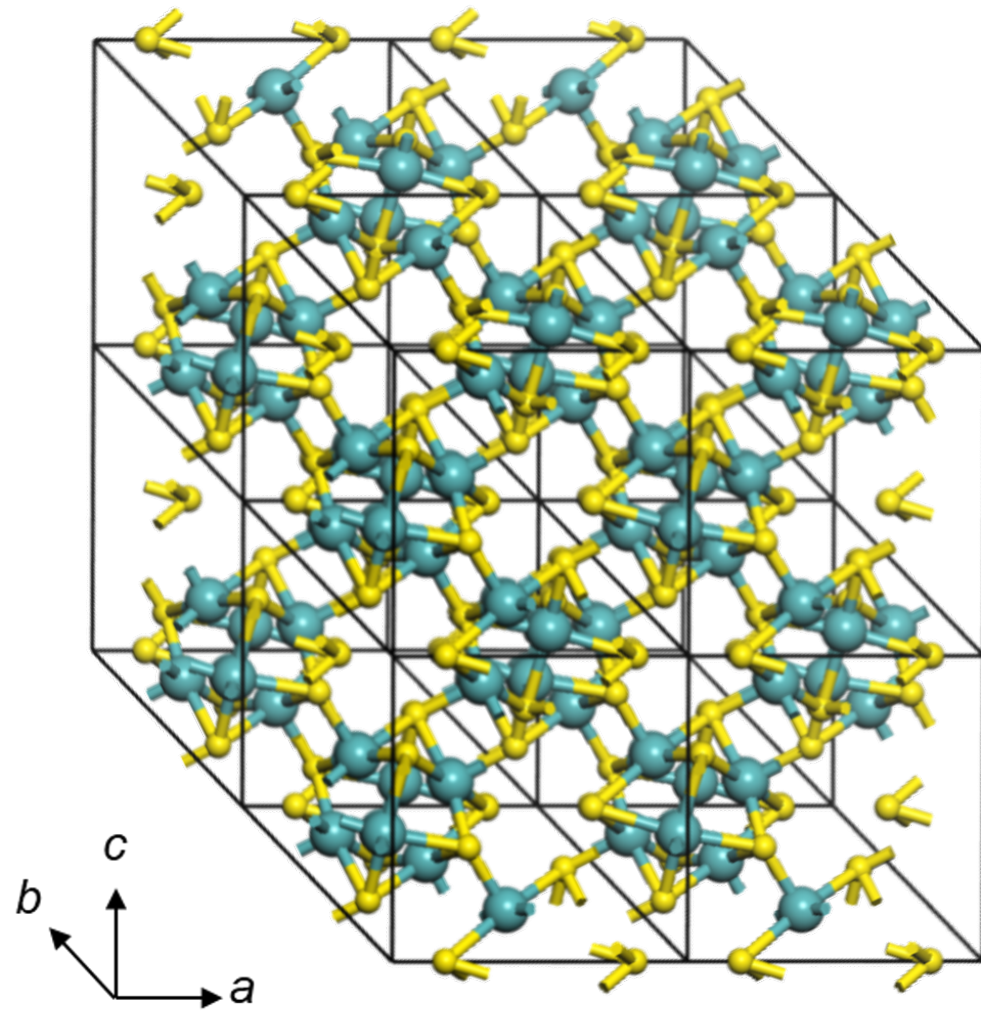
**均一サイズの
ナノ結晶**

Chevrel型 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ からのCu種除去



Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の純度・結晶サイズ

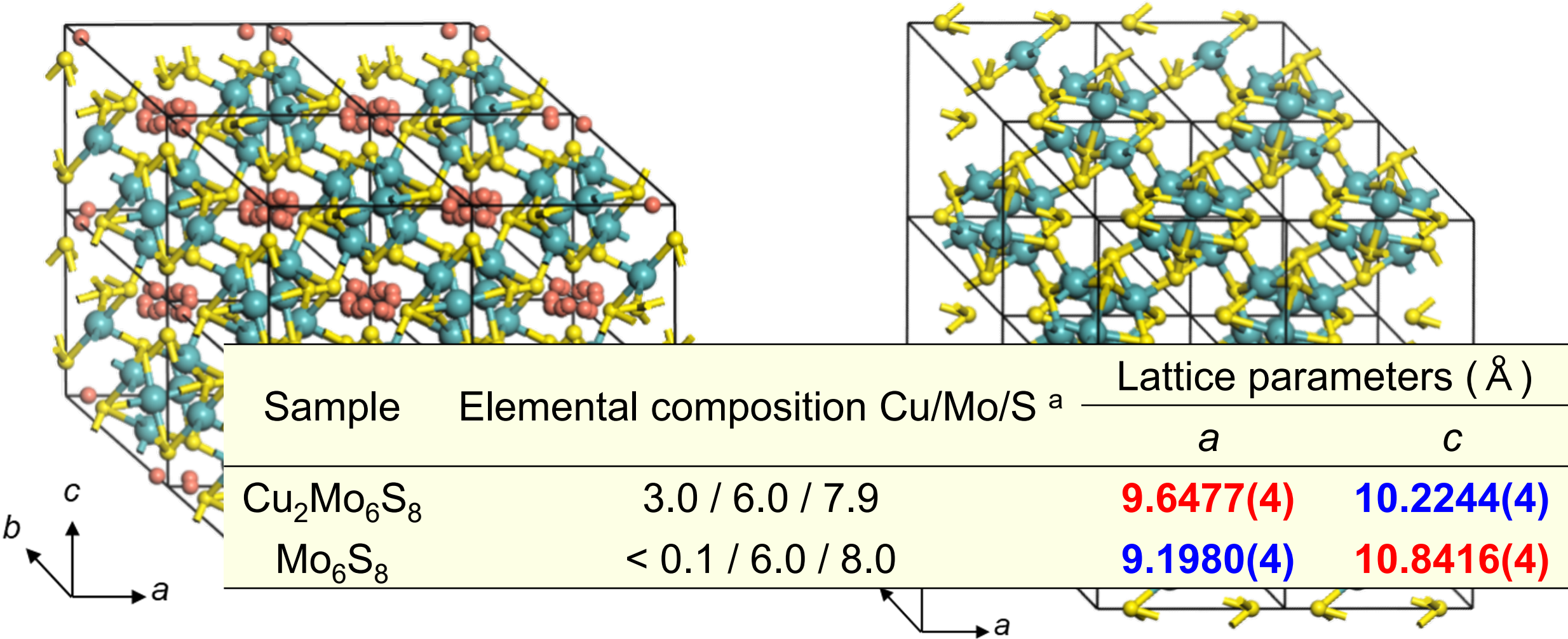
Rietveld解析



不純物に起因する回折は観測されなかった

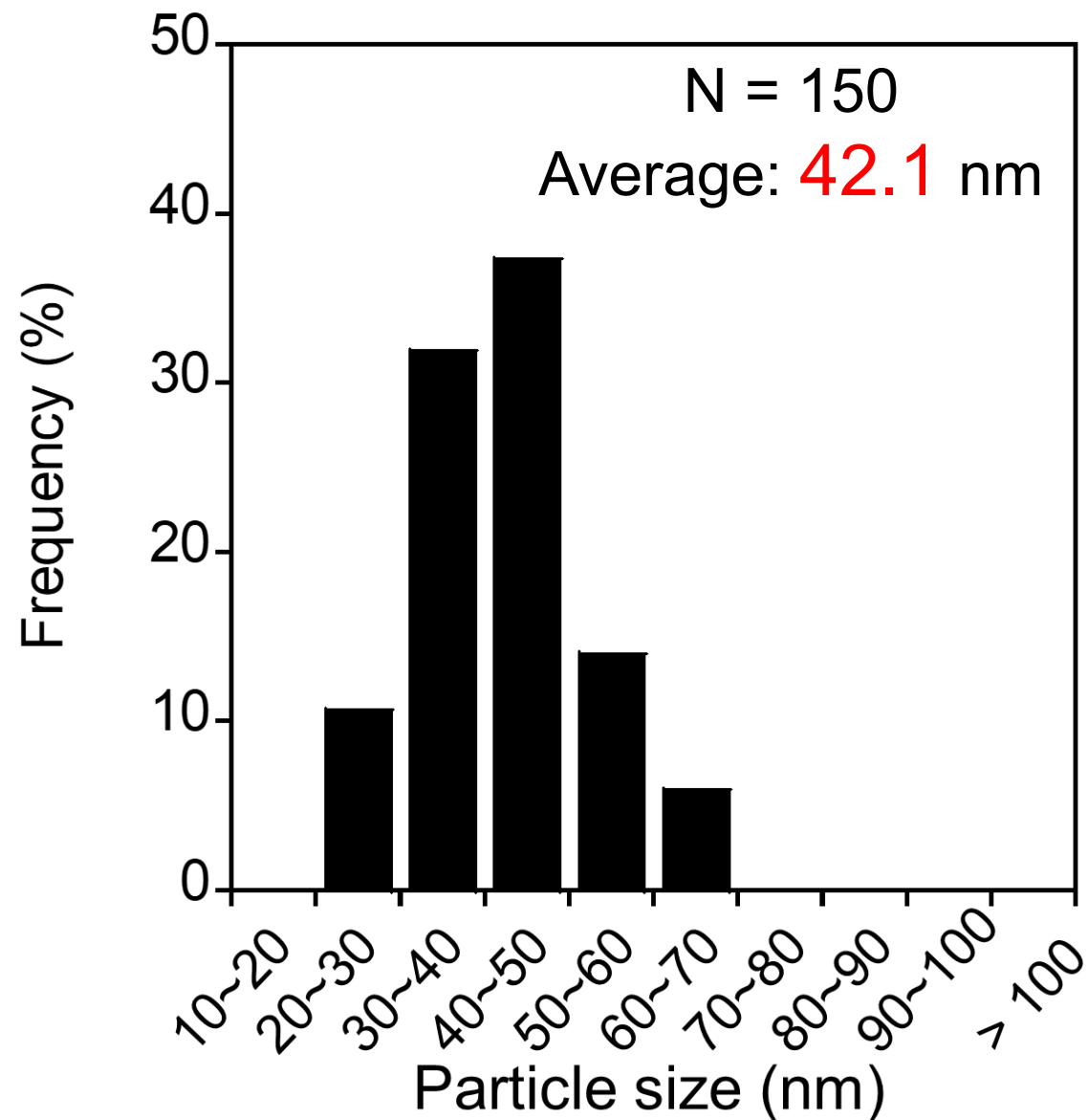
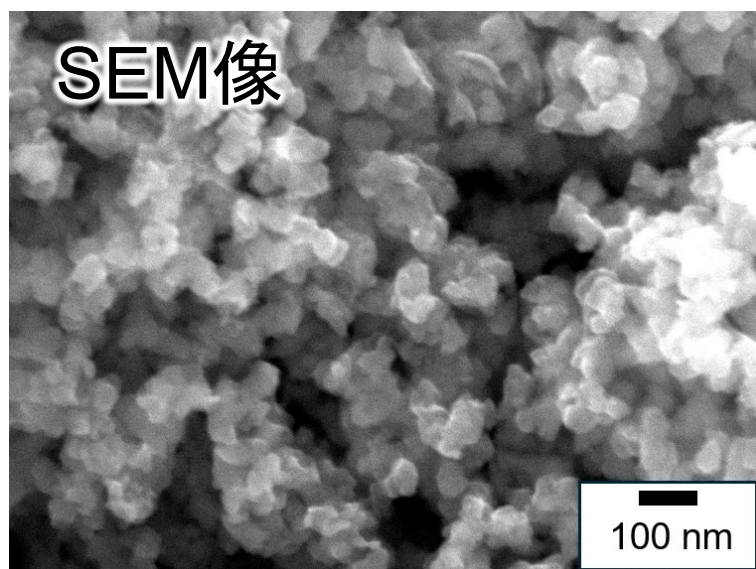
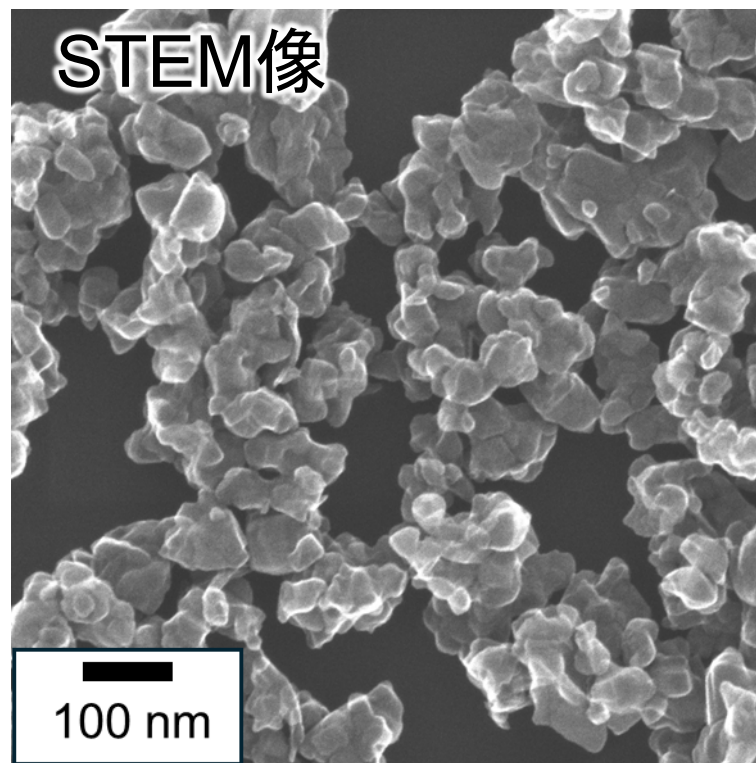
Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の純度・結晶サイズ

Rietveld解析



Cuの脱離により格子定数が大きく変化
Mo/S比はChevrel型 Mo_6S_8 の理論値と合致 (ICP, CHNS分析)

Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の純度・結晶サイズ

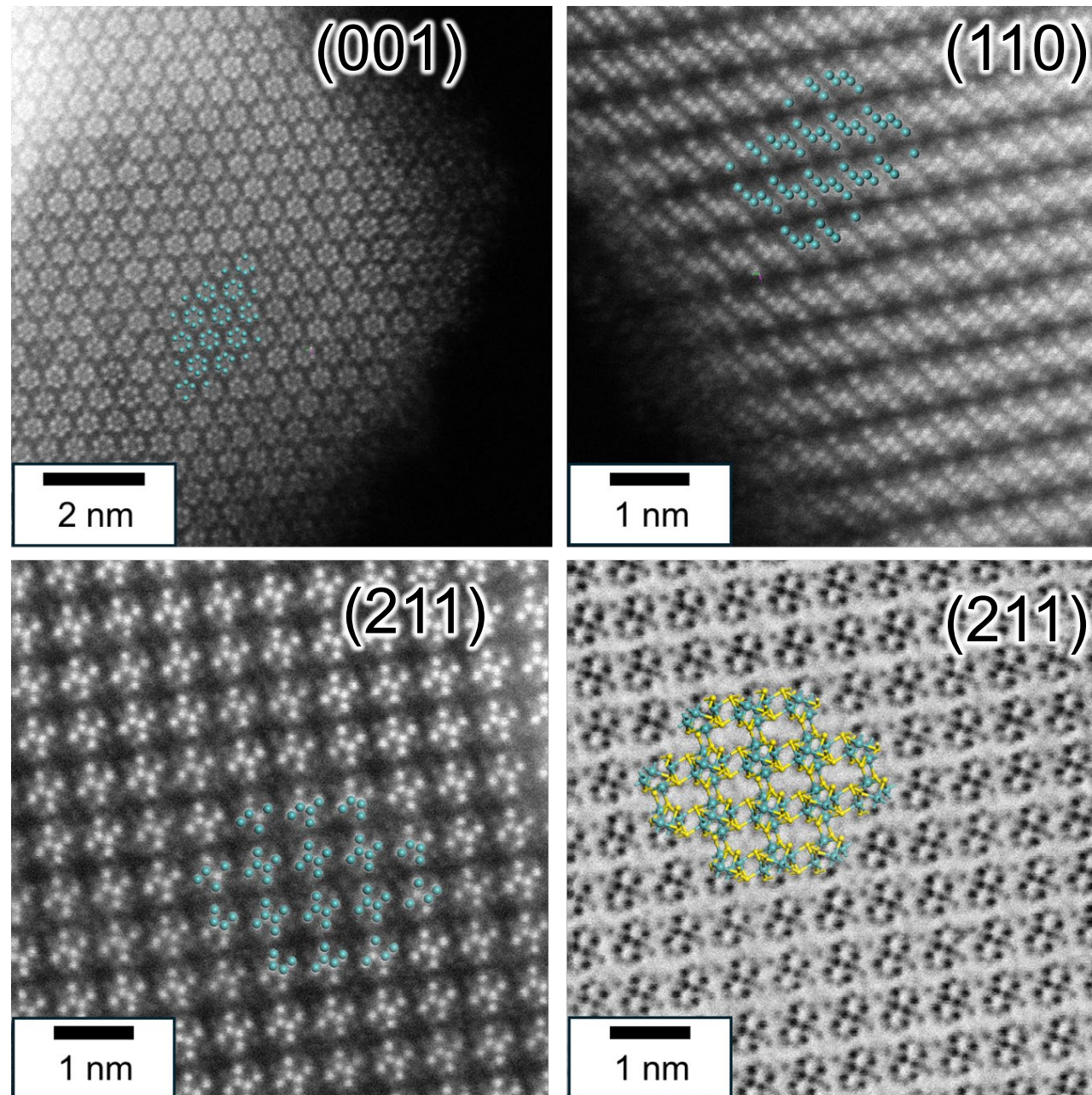


理論表面積 : $27.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

実測表面積 : $26.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

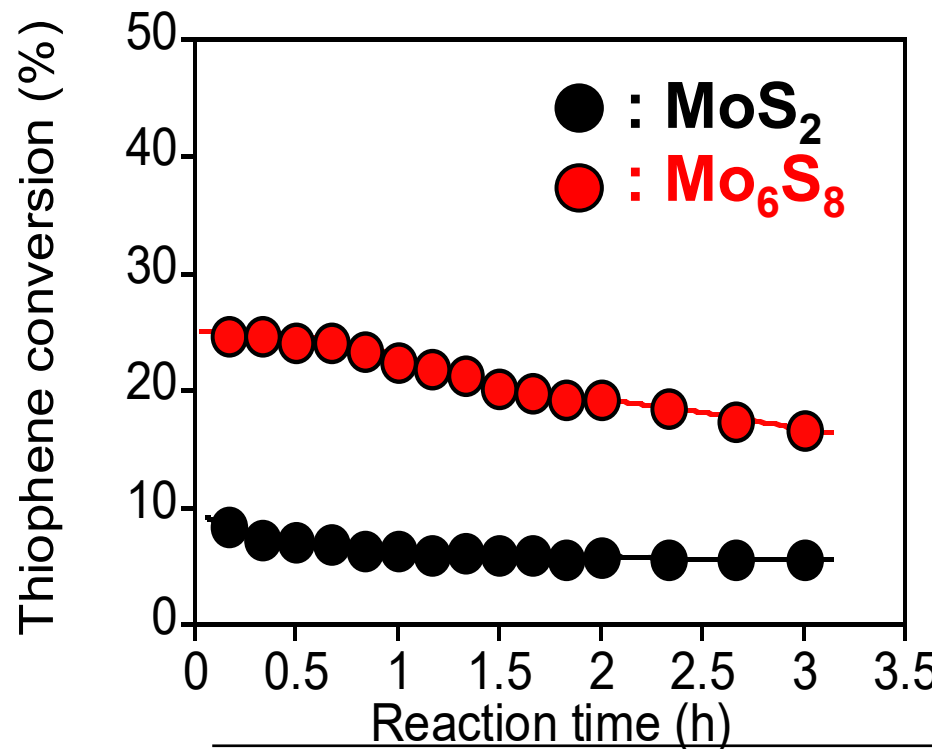
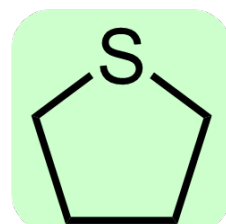
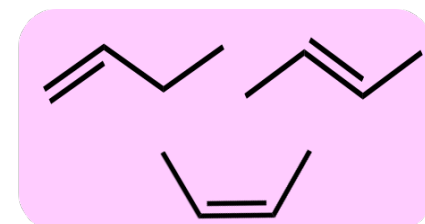
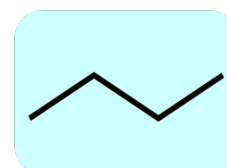
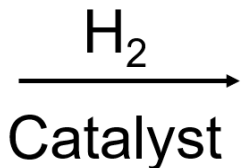
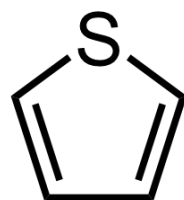
均一サイズの
ナノ結晶

Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の純度・結晶サイズ



- 様々な結晶方位において、ドメイン境界や顕著な欠陥を伴わない明瞭な原子配列が観測された
- 局所的にも Chevrel 型 Mo_6S_8 構造が均質に存在

Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の水素化脱硫活性



触媒量: 0.10 g
反応温度: 350 °C
反応ガス: チオフェン / H_2 = 1 / 30 mL min⁻¹

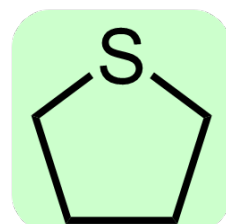
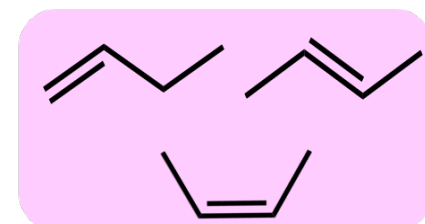
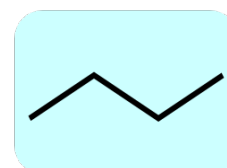
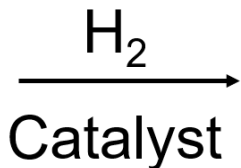
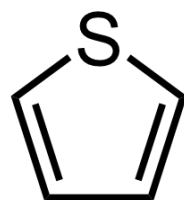
● 表面積
MoS₂: 反応前, 45.2 m² g⁻¹; 反応後, 27.2 m² g⁻¹
Mo₆S₈: 反応前, 26.7 m² g⁻¹; 反応後, 19.8 m² g⁻¹

● **MoS₂と比較した触媒活性**
触媒重量当たり : 3倍
触媒表面積当たり : 3.5倍– 5.0倍

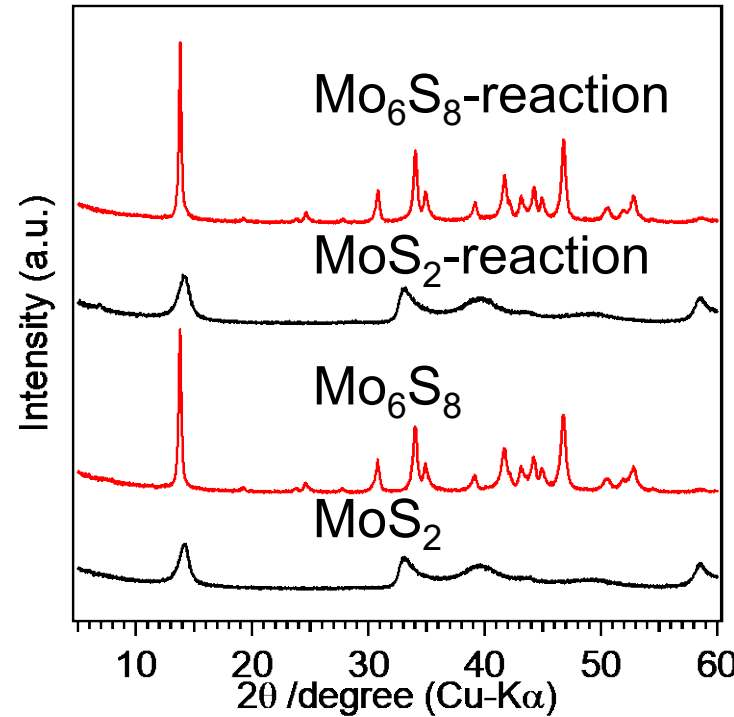
Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)				
		C ₁ -C ₃ ^a	Butanes	Butenes	1,3-BD ^b	THT ^c
MoS ₂	5.6	3.7	5.5	86.6	0.6	2.6
Mo ₆ S ₈	16.7	1.9	6.8	87.8	0.2	3.4

^a Sum of methane, ethane, and propane. ^b 1,3-butadiene. ^c Tetrahydrothiophene.

Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子の水素化脱硫活性



XRD



ICP-AES

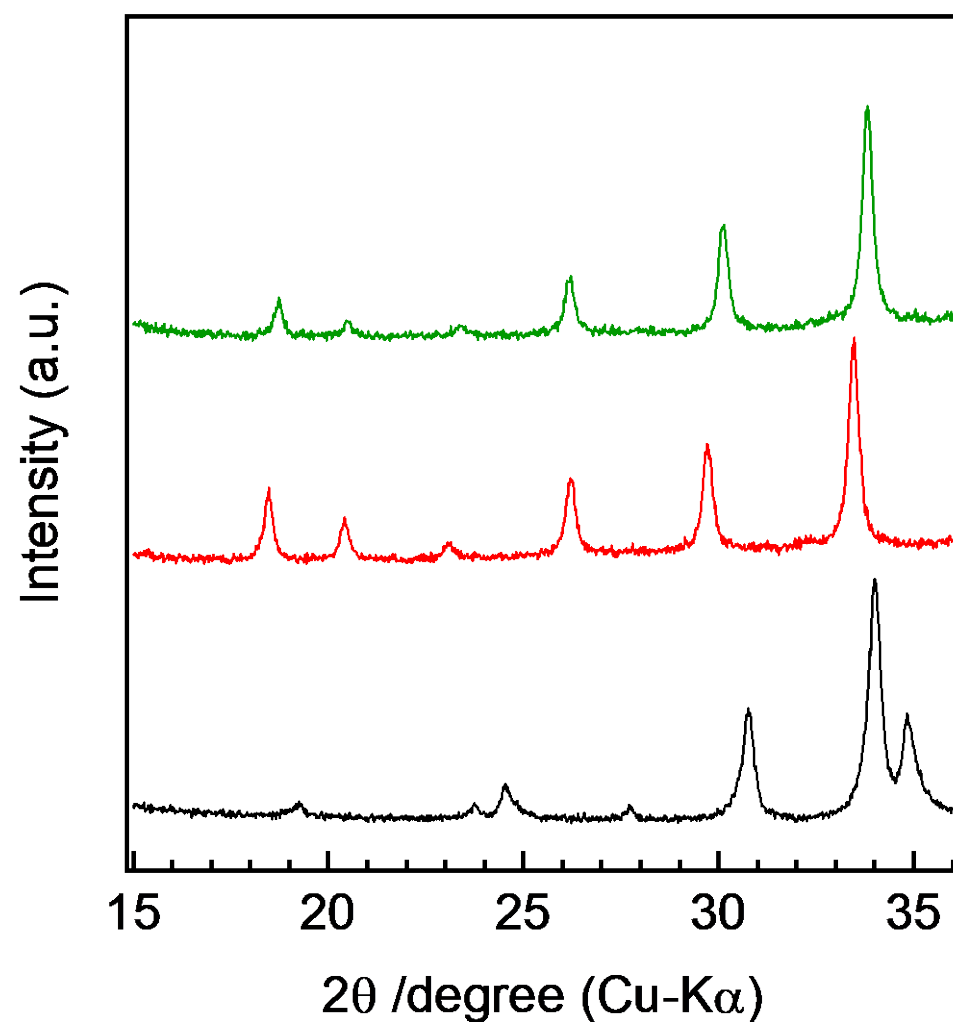
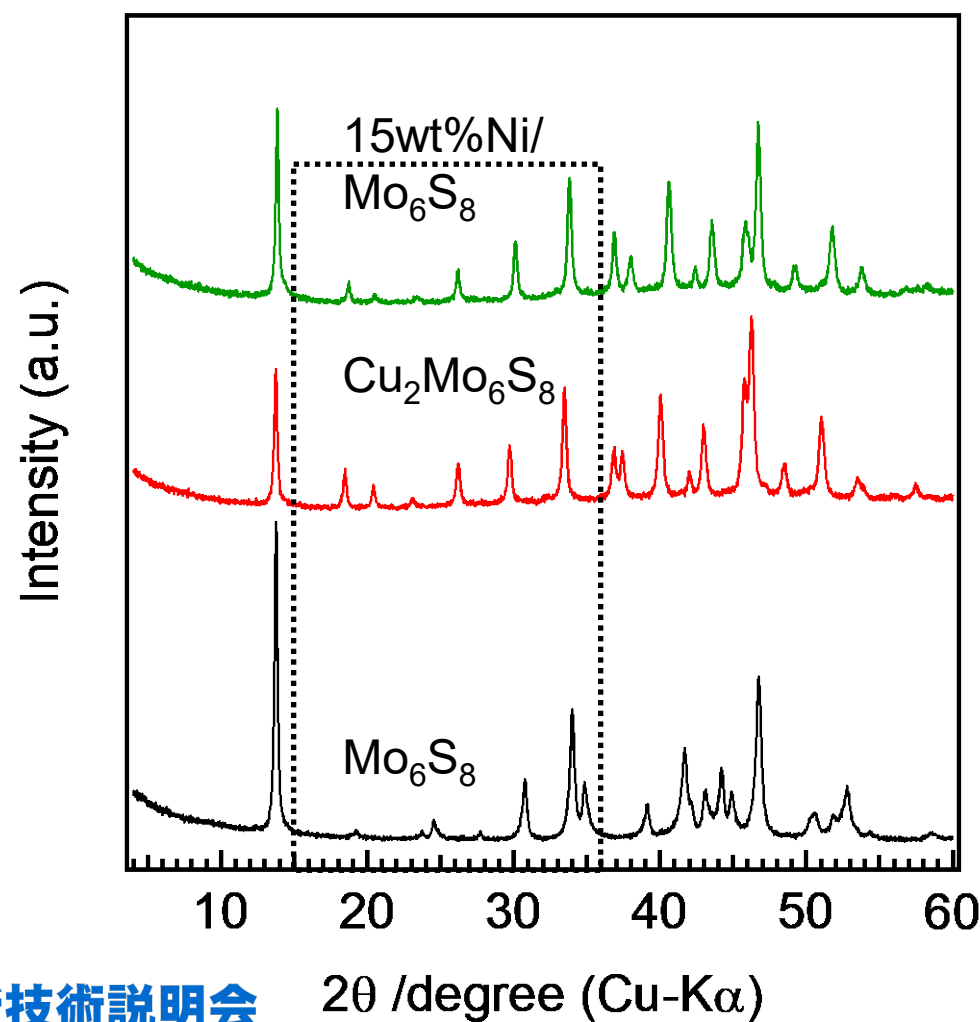
Catalyst	反応前Mo / S比	反応後Mo / S比
MoS_2	6.0 / 12.0	6.0 / 12.0
Mo_6S_8	6.0 / 8.0	6.0 / 8.0

反応前後で構造・組成変化無し

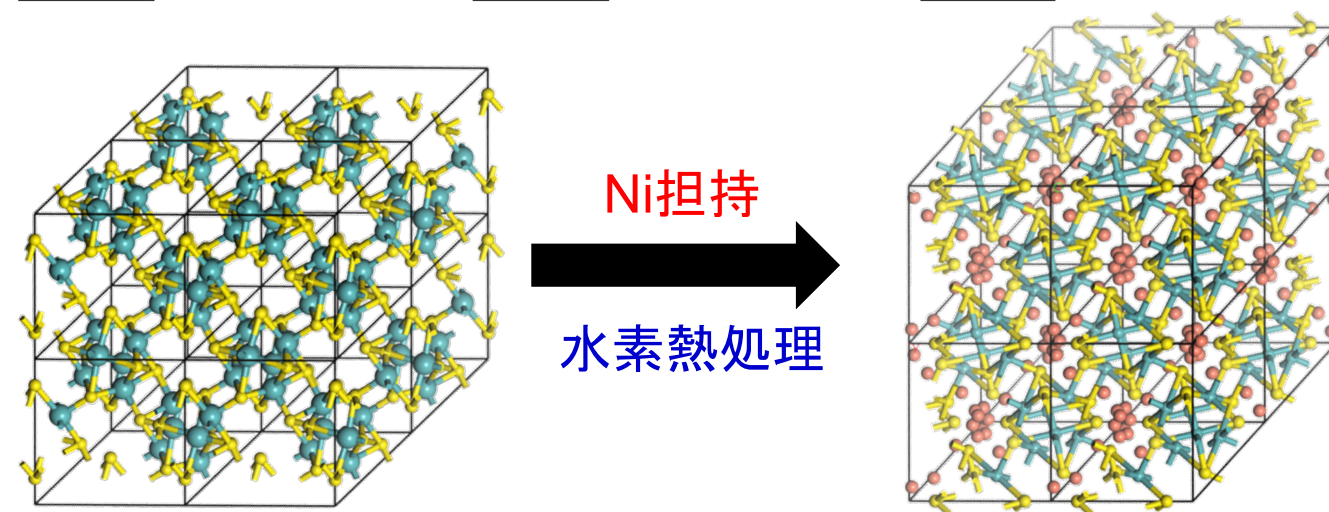
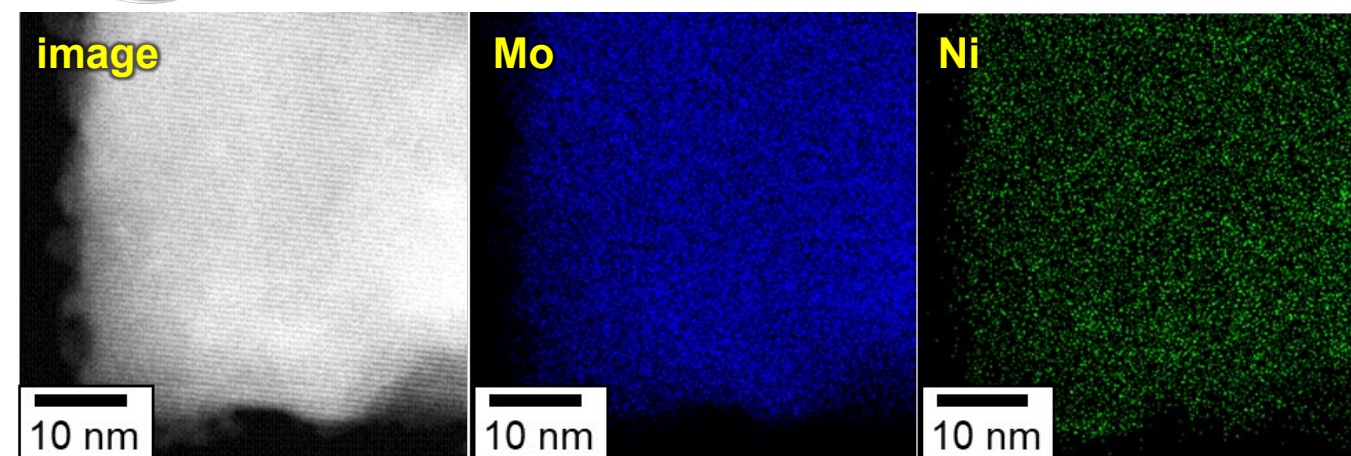
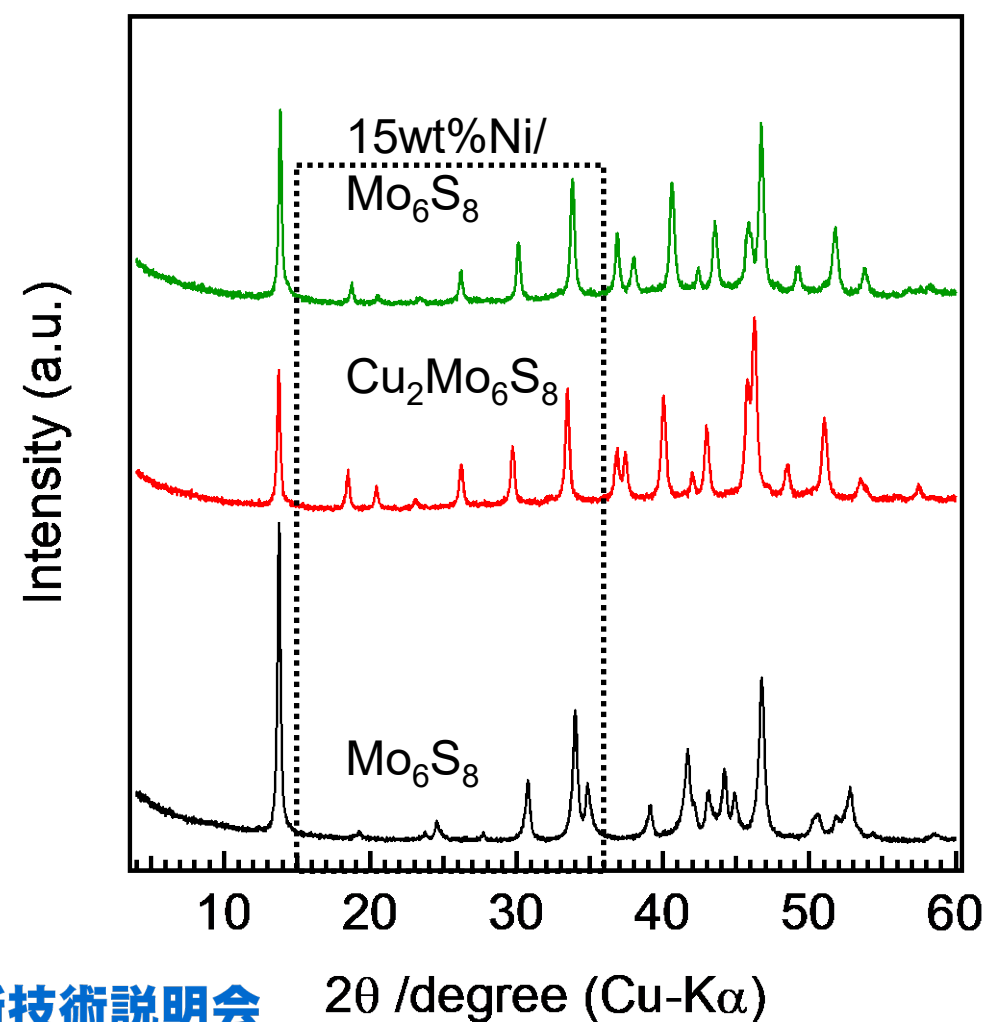
Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)				
		$\text{C}_1\text{-C}_3^a$	Butanes	Butenes	1,3-BD ^b	THT ^c
MoS_2	5.6	3.7	5.5	86.6	0.6	2.6
Mo_6S_8	16.7	1.9	6.8	87.8	0.2	3.4

^a Sum of methane, ethane, and propane. ^b 1,3-butadiene. ^c Tetrahydrothiophene.

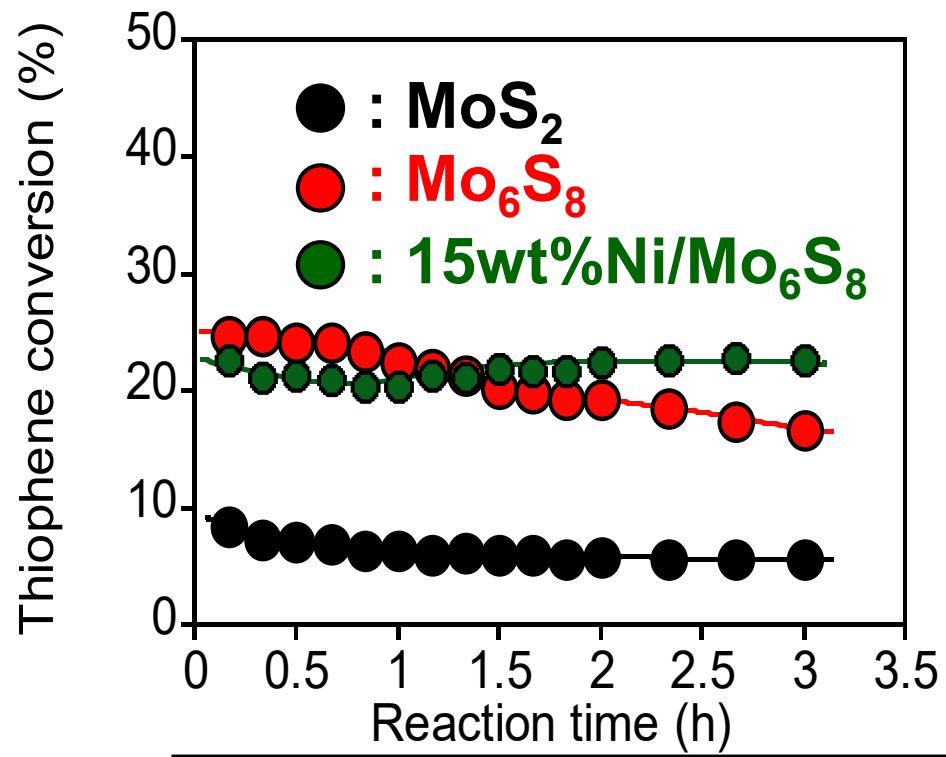
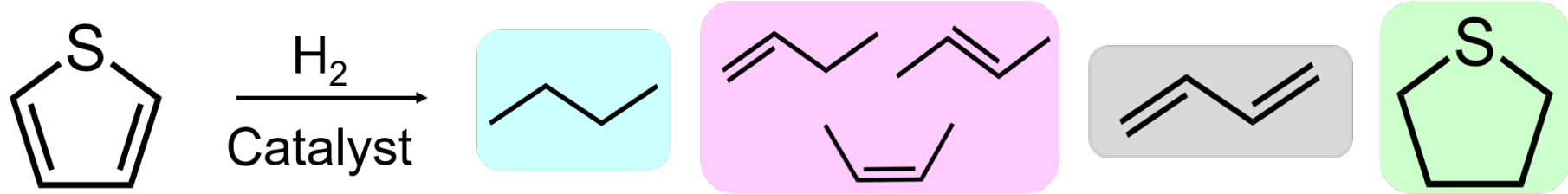
Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子への金属元素導入



Chevrel型 Mo_6S_8 微粒子への金属元素導入



金属導入したChevrel型Mo₆S₈微粒子の水素化脱硫活性



触媒量: 0.10 g
反応温度: 350 ° C
反応ガス: チオフェン /H₂ =1 /30 mL min⁻¹

Catalyst	反応前表面積 (m ² g ⁻¹)
MoS ₂	45.2
Mo ₆ S ₈	26.7
15wt%Ni/Mo ₆ S ₈	22.8

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)				
		C ₁ -C ₃ ^a	Butanes	Butenes	1,3-BD ^b	THT ^c
Mo ₆ S ₈	16.7	1.9	6.8	87.8	0.2	3.4
15wt%Ni/Mo ₆ S ₈	22.6	0.6	5.4	93.8	0.2	0.1

^a Sum of methane, ethane, and propane. ^b 1,3-butadiene. ^c Tetrahydrothiophene.

想定される用途

- 本技術により高純度かつ高表面積なChevrel型 Mo_6S_8 が得られたことで、既存の応用（超伝導体、電極触媒、熱電変換材料）に加えて触媒としての展開も期待できる。
- 金属元素導入による多元化が可能
→ 触媒機能を付与できれば、より高性能な触媒の開発が可能。

例: 水素化脱硫反応 *This work*

水素化脱酸素反応 *This work*

合成ガスからのアルコール製造 *ACS Sustainable Chem. Eng.*
2025, 13, 5916–5926.

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装への取り組みについて
基礎研究	・高純度なChevrel型Mo ₆ S ₈ 微粒子の開発および触媒応用	
現在	・世界最高水準の表面積を有するChevrel型Mo ₆ S ₈ 微粒子の合成に成功 ・Chevrel型Mo ₆ S ₈ 微粒子の優れた水素化触媒性能を実証	
1年後	・さらなる高表面積化を実現 ・金属導入により工業触媒を上回る水素化脱硫活性を実現	・JSPS 科研費へ応募し研究資金獲得 ・合成に関する学術論文を発表し、資料の基礎情報を提供
3年後	・COやCO ₂ の水素化によるアルコール合成活性評価 ・Mg ²⁺ イオン電池の電極活物質としての活性評価 ・水素発生触媒としての活性を評価	・JST A-STEPへ応募し試料大量合成に関する研究基盤を整備 ・サンプル提供を開始
5年後	・高純度なChevrel型Mo ₆ S ₈ 微粒子のキログラムスケール合成を実施	・NEDO 事業に応募し石油精製プロセスへの搭載を見据えた応用研究を開始 ・数十～数百グラムの試料提供を開始

企業への期待

- 石油精製に関する技術を持つ企業との共同研究を希望。
- CO・CO₂の水素化による有効化学品合成を進めている企業、触媒・電極分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術を用いることで合成が困難なChevrel型 Mo_6S_8 を高純度かつ微粒子として合成できる。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導が可能。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : シェブレル相微粒子の製造方法
- 出願番号 : 特願2025-184513
- 出願人 : 東京科学大学
- 発明者 : 石川理史、上村駿介、原亨和、神田康晴

お問い合わせ先

東京科学大学 (Science Tokyo)
産学共創機構技術プロモーション室

T E L 03－5734－3817

e-mail consult@cim.isct.ac.jp