

超臨界流体反応場で合成された MoS_{2(1-x)}Se_{2x}の構造評価と水素発生触媒活性 Characterization and HER properties of MoS_{2(1-x)}Se_{2x} synthesized in supercritical fluid condition

東北大多元研 °(D)中安 祐太, (M2)安井 容二, 谷木 良輔, 筈居 高明, 本間 格

Tohoku Univ. °Yuta Nakayasu, Yoji Yasui, Ryosuke Taniki, Takaaki Tomai, Itaru Honma

E-mail: to7ka13@mail.tagen.tohoku.ac.jp

1. 緒言 Pt に代わる水素発生電極材料として MoS₂ ナノシートが注目されている。近年、2H-MoS₂ ナノシートにおける触媒活性点がシート端であることが示され¹⁾、エッジが露出した構造が触媒活性を向上させることが確認された²⁾。さらに、MoSe₂ と固溶体化し、S, Se 組成を制御することによって、触媒活性が向上することも示唆されている³⁾。本研究では、超臨界流体中で硫化・セレン化反応を行い⁴⁾、構造・組成制御された MoS_{2(1-x)}Se_{2x} をワンステップで合成し、水素発生反応(HER)における触媒活性を評価した。

2. 実験 原料である MoO₃ 粉末 (0.3 mmol) および硫黄(S₈)・セレン粉末 (計1 mmol) を、還元剤 NaBH₄ (0.5 mmol) が溶解したエタノール (5 ml) と共に、バッチ式リアクター (内容積: 10 ml) に投入し、400°C、30分の条件で反応を行い、MoS_{2(1-x)}Se_{2x} を得た。

3. 結果と考察 作製された MoS_{2(1-x)}Se_{2x} の SEM/TEM の観察結果から、層数1-5のナノシートが凝集し、そのエッジが表面に露出したスフィア状構造が確認された (Fig. 1)。WDX、XRD、およびラマン分光の測定結果から、S, Se 組成が制御された MoS_{2(1-x)}Se_{2x} の生成が確認された。Table 1 に、各 S, Se 組成に対応する HER 特性結果を示す。

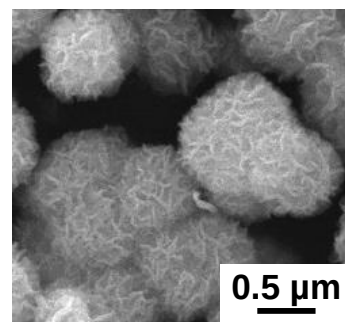


Fig. 1 SEM image of MoS₂

MoS_{2(1-x)}Se_{2x} の過電圧は300-210 mV、Tafel スロープは、36-82 mV/dec であり、既報のスフィア構造の MoS₂³⁾ と比較し、高い触媒活性を示した。特に、Se リッチ組成の固溶体において過電圧は最小値を示した。これは、より金属性の高い MoSe₂ 成分が増えることにより導電性が向上したこと、および固溶化されたことにより水素吸着自由エネルギーの値 (MoS₂: 80 meV, MoSe₂: -140 meV) が水素発生触媒の最適値である0に近づいたことに起因すると考える。

Table 1 The composition and HER properties of synthesized MoS_{2(1-x)}Se_{2x}

MoS _{2(1-x)} Se _{2x}	MoS ₂	MoS _{1.64} Se _{0.36}	MoS _{0.94} Se _{1.06}	MoS _{0.66} Se _{1.34}	MoSe ₂
X	0	0.18	0.53	0.67	1
η (mV) @ 10 mA/cm ²	300	290	240	210	240
Tafel slope (mV/decade)	82	86	52	48	36

4. 結言 超臨界流体中での硫化・セレン化プロセスによって構造・組成制御された MoS_{2(1-x)}Se_{2x} をワンステップで合成することに成功し、高い HER 特性を得ることに成功した。

1) Y. Yin et al., J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138, 7965. 2) L. Yang et al., *Nanoscale*, **2015**, 7, 10490. 3) D. Y. Nhung et al., *Nanoscale*, **2014**, 6, 2131. 4) Y. Nakayasu et al., *Appl. Phys. Express*, **2015**, 8, 021201.