水素発生電極に資するエッジリッチ構造を有した Mo(S, Se)$_2$と(Mo, W)S$_2$ナノシートの超臨界水熱合成

Supercritical hydrothermal synthesis of Mo(S,Se)$_2$ and (Mo,W)S$_2$ nanosheets with edge-rich structure for hydrogen evolution cathode

東北大多元研　○中安　祐太，小林弘明，本間　格

Tohoku Univ. °Yuta Nakayasu, Hiroaki Kobayashi and Itaru Honma

E-mail: nakayasu@tohoku.ac.jp

1. 緒言　Pt 代替水素発生電極材料として MoS$_2$ナノシートが注目されている。2H-MoS$_2$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において触媒活性が高いことが報告されている[2)]。さらに、MoS$_2$を MoSe$_2$や WS$_2$と固溶化し Mo(S,Se)$_2$および(Mo,W)S$_2$にすることによって、触媒活性の向上が示唆される[3)]。本研究では、超臨界水熱反応場中で金属酸化物に対して、硫化・セレン化反応[4)]を行うことにより、エッジリッチ構造を有した固溶体 Mo(S,Se)$_2$および(Mo,W)S$_2$を合成し、水素発生反応(HER)における触媒活性を評価した。

2. 実験　Mo(S,Se)$_2$において前駆体として、MoO$_3$ (0.3 mmol)、硫黄(0.7 mmol)およびセレン (0.3 mmol)を、溶媒としてアスコルビン酸を溶解させた水溶液を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、Mo(S,Se)$_2$を得た。(Mo,W)S$_2$において前駆体として、MoO$_3$ (0.15 mmol)および WO$_3$ (0.15 mmol)、硫黄(1 mmol)を、溶媒としてギ酸を溶解させた水溶液をリアクターに投入し、400°C、60分の条件で反応を行い、(Mo,W)S$_2$を得た。

3. 結果と考察　TEM画像の観察結果(図1)から、Mo(S,Se)$_2$においてナノシートが凝集しエッジが外側に露出したフラワー状の構造が確認された。一方(Mo,W)S$_2$においては、ナノシート平面サイズの小さいエッジリッチな構造が確認された。この形態の違いは、溶解させた有機酸の分子サイズの違いによるものと考えられる。HAADF-STEMの観察結果から、Mo(S,Se)$_2$および(Mo,W)S$_2$が各元素の偏析なく合成されていることを確認した。これは、超臨界水の溶解性により、前駆体が均一に溶解・反応したことを示唆している。表1に、HER特性結果を示す。固溶体であるMo(S,Se)$_2$および(Mo,W)S$_2$は本手法により合成されたMoS$_2$、WS$_2$およびMoSe$_2$と比較し、過電圧およびターフェルスロープの両方において低いもしくは同等の値を示した。これは、固溶体の水素発生触媒能がそれぞれの単体よりも高いことを示す。

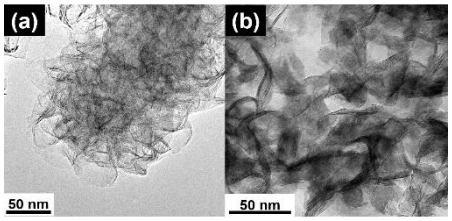

図 1 TEM 観察結果 (a)Mo(S,Se)$_2$ (b)(Mo,W)S$_2$

表 1 合成されたサンプルの HER 特性結果

合成された化合物	MoSe$_2$	Mo(S,Se)$_2$	MoS$_2$	(Mo,W)S$_2$	WS$_2$
過電圧(mV) @10 mA/cm^2	287	220	230	220	358
Tafel slope (mV/decade)	69	72	83	70	95

4. 結言　超臨界水熱反応場での硫化・セレン化プロセスによってエッジリッチ構造を有した Mo(S,Se)$_2$および(Mo,W)S$_2$の合成し、それらの単体と比較し高いHER特性を得ることに成功した。

1) B. Hinnemann *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5308. 2) D. Y. Dhung *et al.*, *Nanoscale*, **2014,** 6, 2131. 3) C. Tsai *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 13156. 4)Y. Nakayasu *et al.*, *ACS. Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 9, 11502.

© 2019年 応用物理学会