

黒鉛層間に形成した硫化モリブデン粒子の挿入構造の XAFS による解析 XAFS analysis for molybdenum sulfide intercalated between graphite layers

白井誠之^{1,*}, 佐々木岳彦², 久保田岳志³

¹岩手大学大学院総合科学研究科, 〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5

²東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

³島根大学総合理工学部, 〒690-0823 島根県松江市西川津町 1060

Masayuki SHIRAI^{1,*}, Takehiko SASAKI², and Takeshi KUBOTA³

¹Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

²The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

³Shimane University, 1060 Nishikawatucho, Matsue, Shimane 690-0823, Japan

1 はじめに

グラフェンは六角形の網目状に配列した炭素原子の単一層であり、炭素原子が π 電子で共有結合をしている。黒鉛はこのグラフェン層が van der Waals 知力で積層した構造を持ち様々な化合物を挿入することができる。我々はこれまで貴金属塩化物を黒鉛層間に挿入し、黒鉛層間で貴金属塩化物を水素還元することにより二次元状の貴金属微粒子を黒鉛層間に挿入できることを示してきた [1]。本研究では塩化モリブデンを黒鉛層間に挿入し硫化水素処理することで黒鉛層間に二次元状の硫化モリブデンの形成を試みた。

2 実験

黒鉛層間への塩化モリブデン (IV) (Fuji film Wako, 99.5%) の挿入は、耐圧ガラス容器内で黒鉛粉末 (KS6, TIMCAL) と塩化モリブデンの混合物を塩素雰囲気下で熱処理し、更に硫化水素雰囲気下で熱処理することで黒鉛層間で塩化モリブデン種の硫化を行った (MoSx-GIC)。比較として黒鉛表面への硫化モリブデン粒子を担持した触媒も調製した。モリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物水溶液と黒鉛粉末のスラリーを含浸し、水溶媒を蒸発乾固後に硫化水素雰囲気下で加熱処理することで黒鉛表面でモリブデン種の硫化を行った (MoSx-Gmix)。

3 結果および考察

MoSx-GIC の TEM 観察では 2 原子層の硫化モリブデン種が黒鉛層間に挿入されている状態が観測された (図 1)。一方 MoSx-Gmix では硫化モリブデンが黒鉛表面に担持されている様子が観測された。

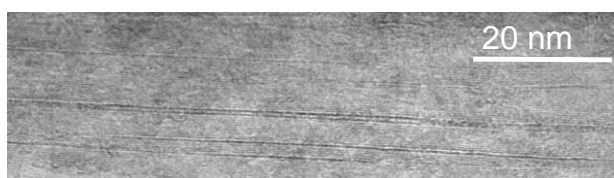


図1 MoSx-GIC の TEM 像

および Mo/Gmix の EXAFS Fourier 変換および Curve fitting の結果を図 2 に示す。EXAFS で示される Mo-Mo は硫化モリブデン層の面内方向の硫黄を介したモリブデン間の結合を示す。Curve fitting 解析では MoSx-GIC の Mo-Mo 配位数は Mo/Gmix の Mo-Mo の配位数よりも大きく (表 1)、MoSx-GIC の硫化モリブデンの方がより二次元方向に広がった構造を有していることが示され、電子顕微鏡の結果を支持している。

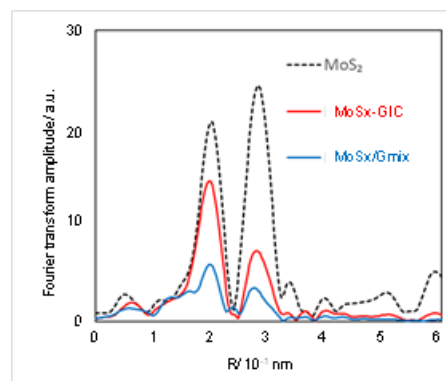


図1: Mo K-edge EXAFS Fourier 変換

表1 EXAFS Curve-fitting の結果

試料	結合	配位数	結合距離 / nm
MoS2	Mo-S	6	0.242
	Mo-Mo	6	0.316
5MoSx-GIC	Mo-S	5.4	0.241
	Mo-Mo	2.9	0.316
5MoSx/Gmix	Mo-S	3.2	0.240
	Mo-Mo	1.1	0.316

謝辞

本研究は科学研究費補助金 21K18839 のもとに行われました。

参考文献

[1] M. Shirai, The Chemical Record, 19(7) (2019).

* mshirai@iwate-u.ac.jp