

MoS₂ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性

¹京大院理, ²分子科学研究所, ³JSTさきがけ, ⁴豊田理化学研究所

○小林柚子¹, 渡邊一也¹, 杉本敏樹^{2, 3}, 松本吉泰⁴

Applied potential dependence of MoS₂ nanosheet photocorrosion

○Yuzu Kobayashi¹, Kazuya Watanabe¹, Toshiki Sugimoto^{2, 3}, Yoshiyasu Matsumoto⁴

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

² Institute for Molecular Science, Japan

³ JST PRESTO, Japan

⁴ Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan

【Abstract】 MoS₂ has been attracting much attention in applying to optoelectronic devices and photocatalysts. This is not only because it is a visible light responsive semiconductor, but also it is a layered material that can be easily exfoliated to produce a single layer. However, photocorrosion of MoS₂ in water limits the practical use of MoS₂. We have investigated the effect of applied bias voltage and electrolytes on photocorrosion of single MoS₂ nanosheets, by combining electrochemical measurements with microscopy. By applying negative bias lower than -0.13 V (vs SHE), we succeeded in suppressing photocorrosion in water. Moreover, we found that Na ions in electrolytes also suppress photocorrosion, indicating that adsorption of Na ions at active sites increases the activation barrier for corrosion.

【序】 MoS₂ は層状化合物であり、薄膜を容易に単一層まで剥離できるという特徴を持つ。また、これは可視光を吸収する半導体であり光電子デバイスや光触媒としての機能も期待される。一方、光腐食による不安定性が問題となっている[1]。この光腐食は、光励起された正孔により MoS₂ が水と反応し Mo(VI)に酸化される反応によるとされている[2]。しかし、酸化反応が印加電圧や溶液中のイオンにどのような影響を受けるかについては不明である。そこで本研究では電気化学セルの電極表面に付着させた MoS₂ 薄片の光腐食反応進行の様子を顕微鏡により可視化し、単一の MoS₂ 薄片に対して反応速度の電位依存性、溶液依存性を調べた。その結果、負の電圧をかけると腐食速度が減少し、 -0.13 V (以下 vs SHE) 以下の電位では光腐食がほぼ完全に抑制されることがわかった。また、Na イオンを含む 2 種類の溶液で腐食反応が抑制された。

【方法 (実験・理論)】 油浸対物レンズ (100×) を備えた顕微鏡 (Nikon Ti-E) に三電極系電気化学セルを設置した。作用電極は剥離した MoS₂ を付着させた ITO 透明電極、対極は金線、擬参照電極としては銀線を用い、ポテンショスタット (BAS 602E) により電位を印加した。対物レンズを通して HeNe レーザー (633 nm) を強度 $1.5 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ 、半径 $10 \mu\text{m}$ のスポットサイズで MoS₂ 薄片に照射し腐食反応を起こした。腐食による形状変化は CCD カメラ (Princeton Instruments 社製、7361-0001) によるハロゲンランプの透過像により、また反応の進行度は透過光の吸収量変化により定量した。溶液は純水、 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液、 0.5 M NaCl 水溶液、 $1.5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を用いた。

【結果】 単一のバルク (数十～数百層) の MoS₂ 薄片の最も典型的な腐食の様子を Fig.1 に示した。薄片端から局所的に腐食が始まり、徐々に内側にむかって腐食反応が進む

様子が観察された。腐食が起こる薄片に対して、0 から -0.23 V まで 0.05 V おきに印加電圧を変化させ、腐食速度の電位依存性を測定したところ、印加電圧に依存して腐食速度は小さくなり、 -0.13 V 以下の電位ではほぼ完全に腐食反応が抑制された (Fig.2)。

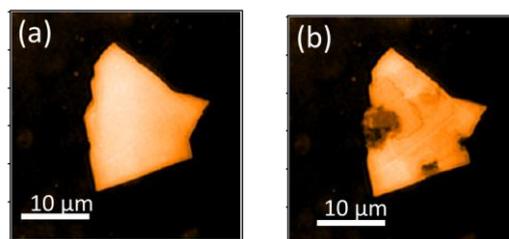


Fig.1 Absorbance mapping of MoS₂ (a) before (b) after light irradiation

次に、同一の MoS₂ 薄片について純水中と電解質溶液中で腐食速度を調べたところ Na₂SO₄ 水溶液と NaCl 水溶液中では水中よりも腐食速度が小さくなることわかった (Fig.3)。一方、Na₂SO₄ と同じイオン強度の NH₄Cl 水溶液中では純水中とほぼ同じ速度で腐食が進行した。また、Na₂SO₄ 水溶液中では、 $+0.05\text{ V}$ で腐食が始まり、電位を貴の方向にシフトさせるにしたがって腐食速度は増大した。

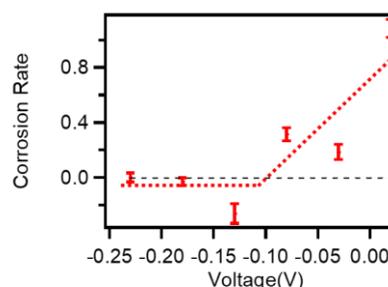


Fig.2 Applied bias dependence of corrosion rate

【考察】表面正孔準位が MoS₂ の自己酸化準位より貴なとき、光励起された正孔は MoS₂ 中の Mo(IV)を Mo(VI)に酸化し、光腐食反応が起こると考えられる[2]。Fig.1 に示すように腐食が局所的に進行したことから、この薄片においては腐食の活性サイトが薄片端に存在すると推察される。MoS₂ 薄片に負電圧を印加すると、価電子帯のエネルギーと共に表面正孔準位も卑の方向にシフトする。したがって、純水中での印加電圧依存性(Fig.2)は、表面正孔準位が自己酸化準位のエネルギーよりも 0.13 eV 貴な方向にあることを示している。

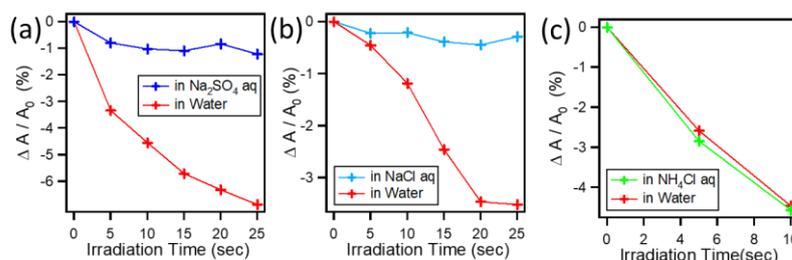


Fig.3 Electrolyte dependence of corrosion rate (a) Na₂SO₄ aq (b) NaCl aq (c) NH₄Cl aq and Water

また、Fig.3 の結果から腐食反応は電解質の溶質の種類に依存することがわかった。すなわち、純水中と比べて Na₂SO₄ と NaCl 水溶液では腐食は抑制されるが Na₂SO₄ 水溶液と同じイオン強度に調製した NH₄Cl では腐食速度が変化しなかった。これは、腐食反応の抑制がイオン強度に強く依存するとされる電気二重層等の効果ではなく、Na イオン添加によることを示唆する。Na₂SO₄ 水溶液中では 0.05 V の正電位によって光腐食反応が始まることから、純水中に比べて過電圧が 0.18 V 程度上昇したと考えられる。これは、腐食の活性サイトに Na イオンが吸着することでそのサイトにおける自己酸化反応の活性化障壁が増加したことを示している。

本研究では、MoS₂ の光腐食反応を電圧の印加による表面正孔準位の変化や特定のイオン種の存在によって制御できることを示した。これは、光照射下でのこの物質の不安定性を克服するための方向性を示すものであると考えられる。

【参考文献】

- [1] E. Parzinger *et al.*, *ACS Nano*, **9**, 11302 (2015.)
 [2] H. Tributsch *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 97 (1977)