

## レーザーカットによって表面調製された MoS<sub>2</sub> エッジ面の化学状態と反応

尾崎文彦<sup>1</sup>, 谷峻太郎<sup>2</sup>, 田中駿介<sup>1</sup>, 向井孝三<sup>1</sup>, 小林洋平<sup>1</sup>, 吉信淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所

<sup>2</sup> 理化学研究所光量子工学研究センター

層状物質である MoS<sub>2</sub> をレーザー切断加工することで平坦なエッジ表面を作製し、エッジ面に存在する特異な電子状態・化学状態を顕微光電子分光によって直接観測することに成功した。また、気体曝露を行うことでエッジ面に反応の活性点が存在することを実証した。

ファンデルワールス層状物質の一つである二硫化モリブデン MoS<sub>2</sub> は、その特異な物性から多岐にわたる応用が期待されている。MoS<sub>2</sub> は触媒として古くから利用されてきており、特に石油に含まれる不純物（硫黄）を除去することでクリーンな燃料を生成することができる。最近では、CO<sub>2</sub> の水素化や水素発生触媒としても注目を集めている。MoS<sub>2</sub> 基底面は不活性であるが、面直方向に切断した時に露出するエッジ面が活性サイトとして働くことが古くから報告されていた[1]。層状物質のエッジ状態に関する実験的な研究は、これまでに基板に担持された MoS<sub>2</sub> 単ユニット層を対象に局所プローブ顕微鏡などの限られた手法でしか進められていなかった[2]。特に、平坦な面積のあるエッジ面を作製することが難しく、分光学的に電子状態や化学状態を調べるのが重要な課題であった。そこで、超短パルスレーザーを使って単結晶 MoS<sub>2</sub> を切断することにより縁ダレのない平坦な MoS<sub>2</sub> 断面を作製し、顕微光電子分光 (BL-13) を用いて、その電子状態の直接観測に成功した。Mo 3d スペクトルでは、基底面には見られない配位不飽和な Mo 成分が現れ、エッジ面では S 原子欠損したサイトが存在していることが明らかになった。一方で、大気中でレーザー加工したエッジ面では炭素や酸素を含む表面種が観測され、エッジ面における吸着・反応を調べるためには、清浄なエッジ面を作製することが必要であった。そこで、サンプルのレーザー加工から放射光施設内の超高真空測定装置 (BL-13) への輸送を真空中で遂行することができる真空キャリーセルを構築した。これにより、MoS<sub>2</sub> サンプルを大気にさらすことなく、真空中のレーザー加工で作製したエッジ表面を用いた表面分光実験が可能になった。

図のように高真空 (~10<sup>-5</sup> Pa) のキャリーセル内でレーザーカットしたエッジ面と大気開放した場合とを比較すると、酸化による表面汚染が極めて少なくなったことが明らかであり、炭素種も 10 分の 1 程度に抑えることができた。また、Mo 3d メインピークの低結合エネルギー側に S 原子欠損に起因する配位不飽和 Mo 成分も観測された。さらに、エッジ面の反応性を調べるために CO<sub>2</sub> 曝露実験を行ったところ、atomic O の吸着が観測され、MoS<sub>2</sub> エッジ面において室温で CO<sub>2</sub> の解離吸着が生じることを示唆する結果が得られた。

本講演では、レーザー切断加工によるエッジ面の作製からサンプルの搬送、測定までのテクニカルな方法論を含めて最近の実験成果を報告する。

[1] K.-I. Tanaka *et al.*, *J. Catal.* **78**, 155 (1982).

[2] F. Besenbacher *et al.*, *J. Catal.* **403**, 4 (2021).

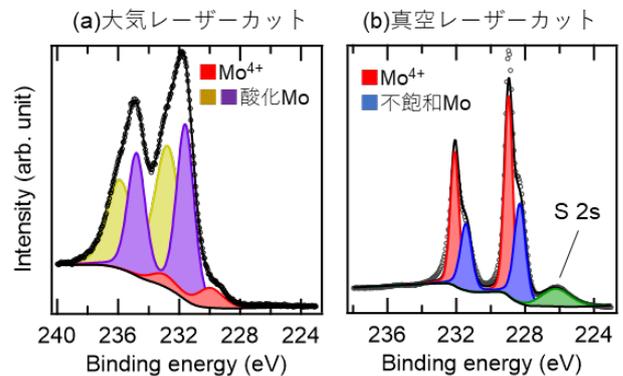


図 レーザー加工した MoS<sub>2</sub> エッジ面における Mo 3d スペクトル。