

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

2019年 4月 26日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所属部局 工学研究科

職 名 准教授

氏 名 梅山 有和

助成の種類	平成30年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究課題名	二次元層状材料の光機能化の化学的基盤構築と光エネルギー変換素子への応用展開			
上記以外で助成金を充当した 研究内容				
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 1. “遷移金属ジカルコゲニドとフラーレンの複合体作製とその光物性”、梅山有和・白 鎮碩・今堀博、2018年光化学討論会、関西学院大学、西宮 2. “遷移金属ジカルコゲニド-フラーレンナノハイブリッドの半導体電極上への形成とその光物性”、梅山有和・白 鎮碩・今堀 博、第55回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東北大学、仙台 3. “アンチモノーン-フラーレン複合薄膜の形成とその光電気化学的特性”、小原朋也・梅山有和・今堀博、日本化学会第99春季年会、甲南大学、神戸			
成果の概要	別紙のとおり			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品費(試薬等)	978,282	
		雑費(英文校閲費)	21,718	
当財団の助成につ いて	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 科研費申請課題が不採択となり、研究費の不足に直面した中で、貴財団からのご支援により、研究を推進することができました。心より感謝申し上げます。今後も同様のご支援を継続していただきたく存じます。			

1. 緒言

近年、二次元層状物質が材料科学の分野で最も注目を集める分野の一つとなっている。その分野の興隆は、炭素からなるグラフェンの特異な構造と物性の発見に端を発するが、現在では、遷移金属層の両面を硫黄で挟んだ層構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) や、ひだ状層構造を有するホスフォレンなど、他の無機元素からなる二次元層状材料に関する研究がより活発に行われるようになってきている。これらの材料は、グラフェンとは対照的に明確な直接遷移型のバンドギャップを有しており、半導体材料として様々な電子的・光学的素子応用が期待されている。とりわけ、TMD の代表例である二硫化モリブデン (MoS_2) は、剥離された状態で水素発生反応を起こすことが知られており、高価な白金の代替材料として、酸化チタンや硫化カドミウムなどの半導体粒子やグラフェン上に析出させた助触媒としての活用が、近年数多く報告されている[1]。また、二次元層状材料の種々の素子への応用を加速するためには、化学修飾による可溶化、電子構造のチューニングや光機能化が極めて有用である。しかしながら、それらの有機分子との複合化は現在までに報告例が限られている[2]。グラフェンなどのナノカーボン材料[3]と比較して未解明の部分が多くあり、その潜在能力を十分に引き出せていないと言える。本研究では、 MoS_2 と有機色素化合物との共有結合連結を行い、得られた光機能化 MoS_2 の光物性を調べ、光エネルギー変換用途とりわけ水分解水素発生光触媒としての応用を目指した。

2. 研究成果

2-1. バルク MoS_2 の剥離

我々はこれまでに、バルク MoS_2 の有機溶媒中での乳鉢・乳棒を用いたすりつぶしと超音波処理および遠心分離を組み合わせた手法により、積層数が1～数層、平面サイズが数十 nm 程度に揃った 2H 構造の MoS_2 シートを選択的に作製することに成功している。しかしながら、上述の手法で得られる構造が制御された MoS_2 シートは、その収率が低く (1 g のバルク MoS_2 から数 mg 程度の MoS_2 シート)、水素発生光触媒への応用は困難である。そこで、図 1 に示すように、 WS_2 に対して有効であることが報告されているヨウ化リチウムのインターカレーションを用いた剥

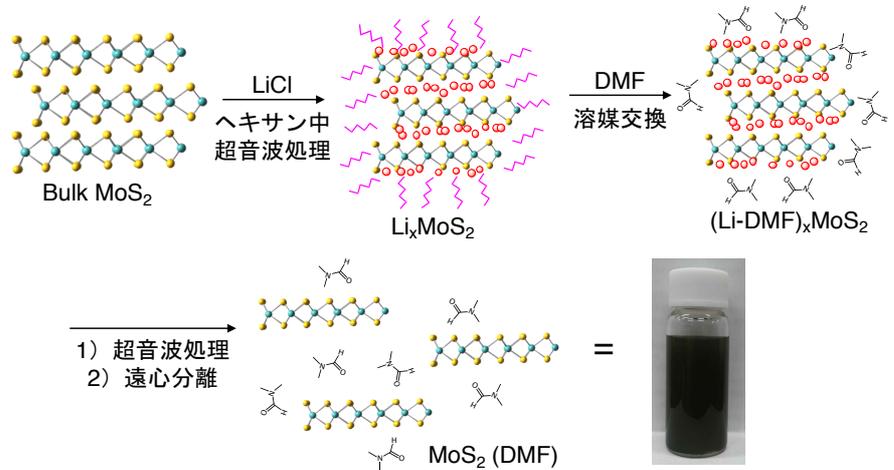


図 1. リチウムのインターカレーションによる MoS_2 の剥離

離法[4]を MoS_2 に対して初めて行った。本手法では、その収率が比較的高く (1 g のバルク MoS_2 から数十から百 mg 程度の MoS_2 シート)、超音波処理や遠心分離の条件を調整することで、2H 構造の MoS_2 シートの層数および横サイズを制御できることがわかった。以下、吸収スペクトル (図 2) から見積もられるサイズが[5]、厚さ 5.4 nm、横寸法 145 nm の MoS_2 シートサンプルを用いた。

2-2. MoS_2 のポルフィリンによる共有結合修飾

ポルフィリンの MoS_2 シート表面への連結は、図 3 に示すような二段階修飾反応により行った。まず、チオフェノールによる MoS_2 シート表面の硫黄欠陥サイトへのモリブデン-硫黄結合形成により、パラ位にボロン酸を有するフェニル基を MoS_2 に連結した。次に、得られた B- MoS_2 と、メソ位にブロモ基を有する亜鉛ポルフィリンとの鈴木-宮浦カップリング反応により、ポルフィリン連結 MoS_2 (ZnP- MoS_2) を得た。

ZnP- MoS_2 の紫外可視吸収スペクトルを DMF 溶液中で測定したところ、スペクトル形状は B- MoS_2 とポルフィリン参照化合物 (5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)- porphyrinatozinc(II)、ZnP-ref) の重ね合わせに類似していた (図 2)。また、ポルフィリンのソレー帯に由来する吸収が、ZnP- MoS_2 では ZnP-ref に比べてブロード化しており、 MoS_2 とポルフィリンとの基底状態における相互作用の存在が示唆される。次に、ポルフィリン由来の吸収強度を揃えたソレー帯のピーク波長で励起した発光スペクトルを測定したところ、ZnP- MoS_2 の発光強度は ZnP-ref に比べて 8 割以上減少した (図 4)。この結果は、励起状態においてポルフィリンと MoS_2 との間で電子移動、エネルギー移動あるいはエキシプレックス

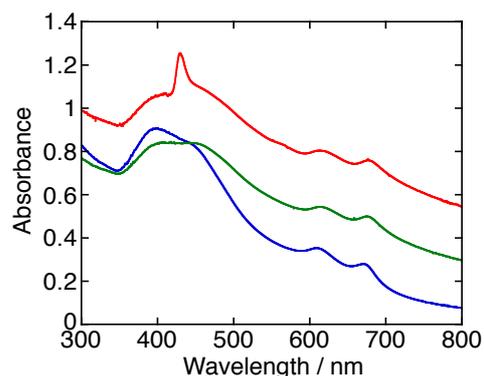


図 2. ZnP- MoS_2 (赤)、B- MoS_2 (緑)、 MoS_2 (青) の DMF 中での吸収スペクトル

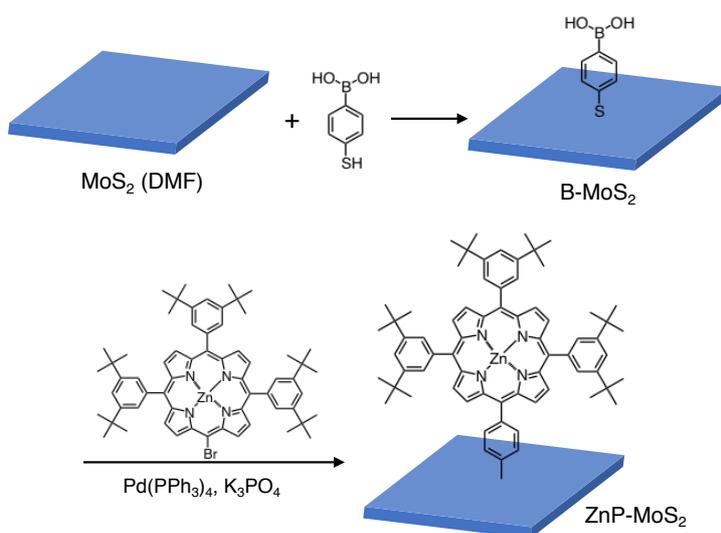


図 3. ポルフィリン修飾 MoS_2 の合成

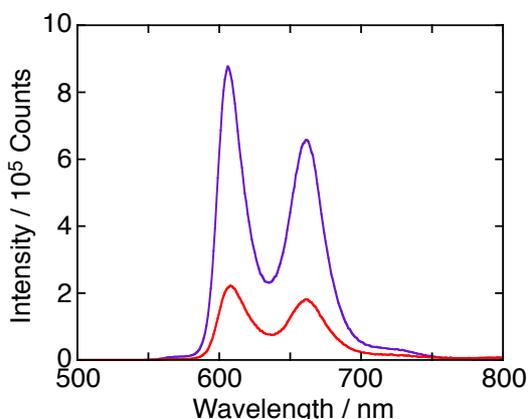


図 4. ZnP- MoS_2 (赤)、ZnP-ref (紫) の DMF 中での発光スペクトル (励起波長: ソレー帯の吸収極大)

形成などの相互作用が起こり、ポルフィリンの励起一重項状態が短寿命化したためであると考えられる。

3. まとめと今後の見通し

本研究では、層数および横サイズが制御された MoS_2 シートを比較的高収率で得る手法を開発し、 MoS_2 シート表面に有機色素であるポルフィリンを連結することに成功した。今後は、ポルフィリンの消光の原因を解明するため、過渡吸収スペクトルや、蛍光寿命の測定および結果の解析を行う。さらに、水分解水素発生光触媒能を評価するため、 ZnP-MoS_2 を水中に添加し、トリエタノールアミン (TEOA) などの電子供与犠牲剤の存在下で光照射を行い、水素発生量を測定する。また、犠牲剤不在下で BiVO_4 などの酸素発生光触媒と組み合わせることにより、Z スキーム型の水分解反応系の構築を行う予定である。

4. 参考文献

- [1] Jayabal, S.; Saranya, G.; Wu, J.; Liu, Y.; Geng, D.; Meng, X. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24540.
- [2] Baek, J.; Umeyama, T.; Choi, W.; Tsutsui, Y.; Yamada, H.; Seki, S.; Imahori, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1561.
- [3] Umeyama, T.; Imahori, H. *Nanoscale Horiz.* **2018**, *3*, 352.
- [4] Ghorai, A.; Midya, A.; Maiti, R.; Ray, S. K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14979.
- [5] Backes, C.; Smith, R. J.; McEvoy, N.; Berner, N. C.; McCloskey, D.; Nerl, H. C.; O'Neill, A.; King, P. J.; Higgins, T.; Hanlon, D.; Scheuschner, N.; Maultzsch, J.; Houben, L.; Duesberg, G. S.; Donegan, J. F.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4576.