

研究成果概要

1. 研究課題

和文	二硫化モリブデンナノシートを基盤とした水分解水素発生光触媒の開発
英文	Development of Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Water Based on Molybdenum Disulfide Nanosheet

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 梅山 有和	ローマ字表記 Umeyama Tomokazu
所属大学・機関名 兵庫県立大学・大学院工学研究科	英訳表記 Graduate School of Engineering, University of Hyogo
研究科専攻名・部課名等 応用化学専攻	英訳表記 Department of Applied Chemistry
役職名 教授	英訳表記 Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・研究科等名・役職
(氏名) 今堀 博	京都大学・大学院工学研究科・教授
(英訳表記) Imahori Hiroshi	(英訳表記) Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University
(氏名) 関 修平	京都大学・大学院工学研究科・教授
(英訳表記) Seki Shu	(英訳表記) Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University
(氏名) 筒井 祐介	京都大学・大学院工学研究科・助教
(英訳表記) Tsutsui Yusuke	(英訳表記) Assistant Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University

4.研究目的、成果、今後の見通し

研究目的

モリブデン (Mo) やタングステン (W) は地球上に比較的豊富に存在し、高価な貴金属である白金等と比べて遥かに安価な遷移金属である。また、二硫化モリブデン (MoS₂) や二硫化タングステン (WS₂) は遷移金属ジカルコゲニド (TMD) の代表例であり、遷移金属層の両面を硫黄で挟んだ二次元層状構造を有し、それらが積層した状態で天然に存在する。MoS₂ や WS₂ 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、白金の代替材料として、酸化チタン (TiO₂) や硫化カドミウム (CdS) 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。本研究では、MoS₂ などの TMD ナノシート表面への有機色素分子の化学修飾による TMD の光機能化を行うことを目的とした。それにより、色素分子を光捕集サイト、TMD のナノシート端を水素発生反応サイトとして活用した、新規水素発生光触媒を創出することを最終的なターゲットとした。また有機色素-TMD 複合体の光物性を詳細に調べ、学理を構築することを目指した。

また一方で最近では、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスなどの 15 族元素からなる二次元層状材料も注目を集めている。その中でもアンチモンやビスマスからなるナノシート材料 (アンチモネンおよびビスマテン) は、低毒性であり空気中で安定であるなどの利点があるにも関わらず、その物性は未だ実験的に未解明な部分が多い。そこで本研究では、将来的な光触媒への応用可能性を探るため、アンチモネンの表面化学修飾や、ビスマテンと酸化物半導体や有機半導体との複合体の作製および光物性の解明を行うことを目指した。

成果と今後の見通し

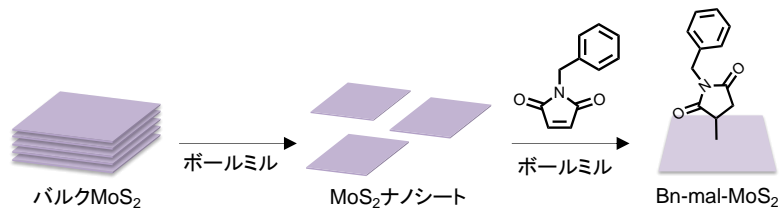
1. ボールミル法を用いたバルク MoS₂ の剥離と MoS₂ ナノシートの光機能化

本研究の開始時までに、超音波処理によるバルク MoS₂ の剥離に成功していた。さらに、チオール基を有するポルフィリンと MoS₂ ナノシートの、MoS₂ 欠陥サイトを利用した反応により、ポルフィリンを MoS₂ ナノシートに連結することに成功していた。しかしながら、修飾率が低く、ポルフィリンの光捕集能が低いことが問題であった。本研究では、反応のスケールと修飾率を上げるため、遊星型ボールミル装置を用いて、バルク MoS₂ の剥離と、固相反応による MoS₂ ナノシート

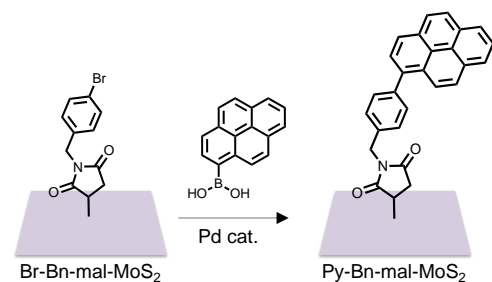
の表面化学修飾を行なった (スキーム 1)。反応剤としては、温和な求電子剤であるマレイミド誘導体を用いた。熱重量測定から、得られた共有結合修飾体 Bn-mal-MoS₂ は、28wt%のマレイミド誘導体を含むと

見積もられた。これにより、高い修飾率を示す共有結合修飾がグラムスケールで可能であることが示された。

次に、MoS₂ ナノシートの光機能化を行うため、*N-p*-ブロモベンジルマレイミドを共有結合修飾した MoS₂ ナノシートである Br-Bn-mal-MoS₂ と、ボロン酸を有するピレン誘導体との鈴木-宮浦カップリング反応を行なった (スキーム 2)。得られた Py-Bn-mal-MoS₂ の紫外-可視吸収



スキーム 1. バルク MoS₂ の剥離と MoS₂ ナノシートの表面共有結合修飾



スキーム 2. MoS₂ ナノシートのピレンによる光機能化

スペクトルを測定したところ、Br-Bn-mal-MoS₂ とピレン参照化合物 (1-フェニルピレン) のスペクトルの足し合わせの波形に類似していた (図 1a)。さらに、発光スペクトルでは、Py-Bn-mal-MoS₂ はピレン参照化合物よりも長波長側にブロードな発光を示した (図 1b)。さらにこの発

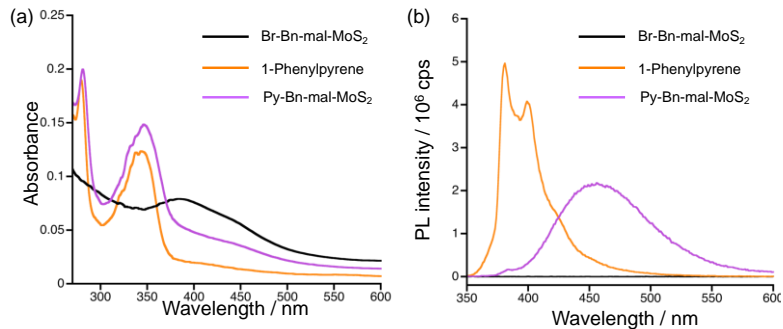


図 1 (a) DMF 溶液中での紫外-可視吸収スペクトル。(b) DMF 溶液中での発光スペクトル。励起波長は 345 nm。

光は、高極性溶媒中で長波長シフトした。そのため、Py-Bn-mal-MoS₂ の発光は MoS₂ とピレンの間で形成されたエキシプレックスに由来すると考えられる。これは、有機化合物と MoS₂ を始めとした TMD との間でエキシプレックス発光が観察された初めての例である。

今後は、過渡吸収スペクトル測定や蛍光寿命測定などを行い、Py-Bn-mal-MoS₂ の光ダイナミクスを詳細に解明する。さらに、ピレンを、より光捕集能と電子供与性が高いプッシュプル型ポルフィリンに置き換えて MoS₂ ナノシートに共有結合修飾することにより、高効率な光誘起電荷分離と高い光触媒活性の実現を目指す。

2. ボールミル法を用いたバルクアンチモンの剥離とアンチモネンの共有結合修飾

遊星型ボールミル装置を用いて、バルクアンチモンの剥離を行なったところ、数層にまで剥離したアンチモンが得られた。これを、few-layered antimonene (FLSb) と名付けた。さらに、得られた FLSb に対し、*N*-ベンジルマレイミドの共有結合修飾を、遊星型ボールミル装置を用いた固相反応により行なった。熱重量測定から、得られた Bn-mal-FLSb は、28wt% のマレイミド誘導体を含むと見積もられた。これは、アンチモネンの共有結合修飾に成功した初めての例である。今後は、アンチモネンに対してもポルフィリン誘導体を共有結合修飾し、その光ダイナミクスおよび光触媒活性を詳細に調べる予定である。

3. ボールミル法を用いたバルクビスマスの剥離と半導体材料との複合体形成

遊星型ボールミル装置を用いて、バルクビスマスの剥離を行なったところ、数層にまで剥離したビスマスが得られた。これを、few-layered bismuthene (FLBi) と名付けた。得られた FLBi を泳動電着により FTO-酸化スズ半導体透明電極上に薄膜化した (FTO/SnO₂/FLBi)。FLBi と SnO₂ の複体のマイクロ波過渡伝導度測定から、FLBi から SnO₂ への光誘起電子移動が起こることがわかり (図 2)、そのために参照系よりも高い光電流発生効率を示した。また、溶媒極性変化を利用して、FLBi とフラーレン C₆₀ との複合体を得ることに成功した (FLBi-(C₆₀)_n)。同じくマイクロ波過渡伝導度測定から、FLBi-(C₆₀)_n では、C₆₀ から FLBi へのエネルギー移動が効率よく起こることがわかった (図 2)。今後は、FLBi の共有結合修飾による光機能化を試みる予定である。

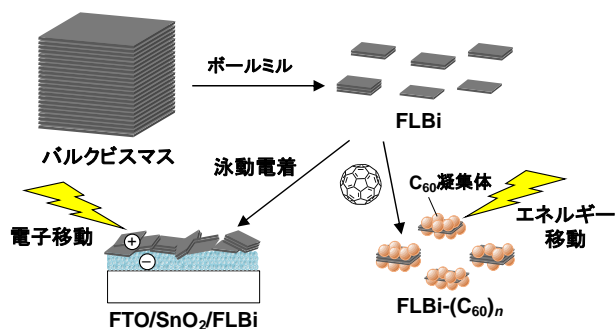


図 2. FLBi の作成と複合体の形成