

整理番号	2018-J-046	報告者氏名	梅山 有和
------	------------	-------	-------

研究課題名

遷移金属ジカルコゲニドの光機能化と光誘起水素発生触媒への応用

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：准教授 氏名：梅山 有和

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

ヨウ化リチウムのインターカレーションを用いた剥離法を MoS_2 に対して初めて適用することにより、高収率で、層数および横サイズが制御された 2H 構造の MoS_2 シートを得ることに成功した。さらにその後、二段階修飾反応により MoS_2 シートにポルフィリンを共有結合連結した。分光測定結果から、ポルフィリンの励起一重項状態が短寿命化することがわかった。しかしながら、電子移動効率が十分に高くないこと、および MoS_2 シートへのポルフィリン修飾率が低いことから、光増感効果が限定的であることがわかった。

光増感効果の高い光機能化 MoS_2 シートを創出することを目指し、 MoS_2 量子ドット ($\text{MoS}_2\text{-QD}$) に着目した。まず、乳鉢でのすりつぶしと超音波処理により $\text{MoS}_2\text{-QD}$ を合成し、遠心分離と濾過により精製を行った。原子間力顕微鏡や透過型電子顕微鏡 (TEM) の測定により、横サイズが 2-5 nm 程度の $\text{MoS}_2\text{-QD}$ が得られていることがわかった。しかしながら、収量は 1 mg 程度と少なく、共有結合修飾反応を行うことは困難であった。

そこで、ボールミリングと超音波処理を行うことで MoS_2 の剥離を行い、遠心分離と透析により精製を行った。ほぼ定量的に剥離体を得られたが、TEM 測定から、その構造は 20 nm 程度の針状であることがわかった。その針状 MoS_2 に対し、アリアル付加反応を行い、 MoS_2 を光機能化 (ポルフィリン共有結合修飾) し、透析とゲル浸透クロマトグラフィーにより精製した。得られたポルフィリン修飾 MoS_2 は、ポルフィリン参照化合物と比較して 40% 程度の発光クエンチングを示し、ポルフィリン励起状態が MoS_2 と相互作用していることが示唆された。

次に、バルクアンチモンのすりつぶしと超音波処理によりアンチモネンを合成し、溶媒極性変化を利用した手法によりアンチモネンとフラレーン C_{60} の非共有結合複合体作製に成功した。また、泳動電着により半導体電極上にその複合体の薄膜を形成し、光電気化学特性評価を行ったところ、アンチモネンや C_{60} の単体の薄膜と比較して、光電流発生効率が向上することがわかった。さらに、アンチモンと C_{60} の混合粉末をボールミルすることにより共有結合複合体を得ることに成功した。これは、アンチモネンを共通結合修飾した初めての例である。その共有結合複合体においても光電流発生効率の増強が確認された。また、グラフェン量子ドットのポルフィリン共有結合修飾による光機能化にも成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 「アンチモネン-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、2019 年3 月16-19 日、甲南大学岡本キャンパス

ポスター発表

1. 「アンチモネン単成分薄膜とアンチモネン-フラーレン複合薄膜の光電気化学的特性」
小原 朋也・梅山 有和・今堀 博、2019 年光化学討論会、2019 年9 月10-12 日、名古屋大学東山キャンパス
2. 「種々のサイズを有するグラフェン量子ドットのポルフィリン連結系の合成と光物性」
中谷 洋輔・梅山 有和・今堀 博、日本化学会第100 春季年会、2020 年3 月22-25 日、東京理科大学野田キャンパス

原著論文

1. “Noncovalent Functionalization of Few-Layered Antimonene with Fullerene Clusters and Photoinduced Charge Separation in the Composite”
T. Umeyama, T. Ohara, Y. Tsutsui, S. Nakano, S. Seki, and H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **26**, 6726-6735 (2020).

<研究の目的、経過、結果、考察>

1. 目的

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フォスフォレンおよびアンチモネンなど、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、 π 共役平面が大きく成長した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。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。グラフェンなどのナノカーボン材料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 をはじめとする二次元層状材料と光機能性有機化合物との複合化を行い、得られた光機能化二次元層状材料の光物性を調べ、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. 結果と考察

2-1. MoS_2 -ポルフィリン連結複合体の合成と光物性

2-1-1. バルク MoS_2 の剥離

我々は本研究を開始する前に、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た。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、 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離法を 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、吸収スペクトルから見積もられるサイズが、厚さ 5.4 nm、横寸法 145 nm の MoS_2 シートサンプルを用いた。

2-1-2. 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、以下の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。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-MoS₂の発光強度はZnP-refに比べて8割以上減少した。この結果は、励起状態においてポルフィリンとMoS₂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形成などの相互作用が起これ、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。

しかしながら、電子移動効率が十分に高くないこと、および、鈴木-宮浦カップリング反応が効率的に進行しなかったことからMoS₂シートへのポルフィリン修飾率が低く、光増感効果が限定的であることがわかった。

2-1-3. 横サイズの小さなMoS₂シートの調製と光機能化

次に、光増感効果の高い光機能化MoS₂シートを創出することを目指し、横サイズが数nm程度のMoS₂シート、いわゆるMoS₂量子ドット(MoS₂ quantum dot, MoS₂-QD)に着目した。まず、1gのバルクMoS₂をN-メチルピロリドン(NMP)と共に乳鉢で30分間すりつぶし、超音波処理を行うことでMoS₂-QDを合成し、遠心分離と濾過により精製を行った。原子間力顕微鏡(AFM)や透過型電子顕微鏡(TEM)の測定により、横サイズが2-5nm程度のMoS₂-QDが得られていることがわかった。しかしながら、収量は1mg程度と少なく、共有結合修飾反応を行うことは困難であった。

そこで、MoS₂(0.9g)とコール酸ナトリウム(0.45g)の混合物に対して、窒化ケイ素ボールを用いたボールミリングと超音波処理を行うことで剥離を行い、遠心分離と透析により精製を行った。ほぼ定量的に剥離体を得られたが、TEM測定から、その構造は20nm程度の針状であることがわかった。その針状MoS₂に対し、アミノ基を有するポルフィリンと亜硝酸イソアミルを用いたアリアル付加反応を行い、MoS₂の光機能化(ポルフィリン共有結合修飾)を行い、透析とゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により精製した。得られたポルフィリン修飾MoS₂は、ポルフィリン参照化合物と比較して40%程度の発光クエンチングを示し、ポルフィリン励起状態がMoS₂と相互作用していることが示唆された。

今後は、MoS₂の共有結合による光機能化を行う手法として、ボールミル法を積極的に活用する予定である。具体的には、(i)ボールミル法を用いたMoS₂-QDの作製、(ii)ボールミル法を用いたMoS₂の共有結合修飾、(iii)光機能化MoS₂の物性評価と光エネルギー変換系への応用、について引き続き取り組んでいく予定である。

2-2. 光機能化アンチモネンの合成と光物性

2-2-1. フラーレンによるアンチモネンの非共有結合光機能化

アンチモンは、アンチモン原子からなるシートが積層した構造をとっており、これを剥離したものはアンチモネンと呼ばれる。アンチモネンは、層数により制御可能なバンドギャップや高い電荷移動度を示し、最近では触媒活性についても研究がなされてきている。本研究では、数層にまで剥離されたアンチモネン(few-layered antimonene, FLSb)と、優れた電子受容性を有するフラーレンC₆₀との、溶媒極性変化を利用した複合化を行った[1]。

バルクのアンチモンに対し、少量の2-ブタノールを添加して乳鉢を用いてすりつぶした後、2-ブタノール中で超音波処理を施すことにより剥離を行った。遠心分離により未剥離のアンチモンを除去し、上澄み液の溶媒留去とトルエンへの再分散により、FLSbのトルエン分散液を得た。その分散液をマイカ上にスピコートし、AFM測定を行なったところ、平均厚さ2.9±1.3nm、平均横サイズ145±50nmであった。アンチモネン一層あたりの厚さは約0.4nmであるため、得られたFLSbでは、およそ7層のアンチモネンが積層していることがわかった。

FLSbとC₆₀の混合トルエン分散液に対し、アセトニトリル(MeCN)を急速に注入した([FLSb]=0.10g L⁻¹、[C₆₀]=0.020g L⁻¹、トルエン/MeCN、1:4、v/v)。また、参照系としてFLSbとC₆₀の単成分トルエン分散液へのMeCN急速注入を行った。走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、FLSbのサイズはMeCN注入により変化しないが、C₆₀では数十nmの小さなC₆₀クラスター((C₆₀)_n)

がさらに凝集することで数百 nm の大きな C_{60} クラスター ($(C_{60})_m$) を形成していることがわかった。さらに、FLSb と C_{60} との混合分散液では、数十 nm の凝集体が二次元物質上に集積しており、FLSb 平面上に $(C_{60})_m$ が集積する形で複合体 ($(FLSb+C_{60})_m$) を形成することを見出した。

$(FLSb+C_{60})_m$ を種々の光電子素子材料として活用するには、 $(FLSb+C_{60})_m$ の電極上への薄膜化が重要となる。ここでは、 $(FLSb+C_{60})_m$ のトルエン/MeCN 分散液に、直流 200 V の外部電圧を 4 分間印加することで、 SnO_2 ナノ微粒子を焼結した導電性ガラス基板 (FTO/ SnO_2) 上に $(FLSb+C_{60})_m$ の薄膜を形成した (FTO/ SnO_2 /(FLSb+C₆₀)_m)。また同様の泳動電着法により、FLSb と C_{60} の単成分薄膜の作製も行った (FTO/ SnO_2 /(FLSb)_m および FTO/ SnO_2 /(C₆₀)_m)。作製された薄膜の SEM 測定から、分散液中でのクラスター構造が保持されたまま薄膜化されていることがわかった。

次に、得られた薄膜を SnO_2 とともに FTO から剥がし、その閃光光分解時間分解マイクロ波伝導度 (FP-TRMC) 測定を行ったところ、 SnO_2 /(FLSb+C₆₀)_m の過渡伝導度の最大値 ($3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は、単成分薄膜 (SnO_2 /(FLSb)_m; $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、(C₆₀)_m; $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と比較して大きくなった。これは複合化により電荷分離が促進されて光電荷分離効率の値が大きくなったためと考えられる。また、 SnO_2 /(FLSb+C₆₀)_m の過渡伝導度 ($\tau_1 = 7.9 \mu\text{s}$ (33%)、 $\tau_2 = 4.1 \times 10^2 \mu\text{s}$ (67%)) は、 SnO_2 /(FLSb)_m ($\tau_1 = 4.6 \mu\text{s}$ (50%)、 $\tau_2 = 2.5 \times 10^2 \mu\text{s}$ (50%)) に比べて長寿命化していた。これは複合化により電荷再結合の抑制が起こっていることを示唆している。

また、FTO/ SnO_2 /(FLSb+C₆₀)_m を作用極に、LiI および I_2 の MeCN 溶液 ($[Li] = 0.5 \text{ M}$ 、 $[I_2] = 0.01 \text{ M}$) を電解液に用いて湿式三極系セルを作製し、その光電変換特性を検討したところ、400 nm での光電流発生の外部量子収率 (IPCE) は 11.1% であった。この値は FTO/ SnO_2 /(FLSb)_m (8.4%) や FTO/ SnO_2 /(C₆₀)_m (7.0%) を作用極とした場合と比較して高い。これは複合薄膜において電荷分離が促進され、電荷再結合が抑制されたためと考えられる。

2-2-2. フラーレンによるアンチモネンの共有結合光機能化

2-2-1 の結果から、フルーレンによる非共有結合光機能化により、アンチモネンの光電流発生効率が増強することが示されたが、光触媒等への応用には、より構造安定性の高い共有結合修飾が望まれる。本研究では、バルク状態のアンチモンとフルーレン C_{60} をボールミル処理することで、アンチモネンと C_{60} が共有結合した複合体 (Sb- C_{60}) を作製した。これは、アンチモネンを共通結合修飾した初めての例である。泳動電着により半導体電極上に Sb- C_{60} の薄膜を形成し、光電気化学特性評価を行ったところ、アンチモネンや C_{60} の単体の薄膜と比較して、光電流発生効率が向上することがわかった。さらに、アンチモネンと C_{60} の非共有結合複合体よりも Sb- C_{60} は光電流発生効率が向上していた。これは、共有結合を介して複合化することで、アンチモネンとフルーレンの相互作用が物理吸着複合体よりも増強されたためと考えられる。今後は、Sb- C_{60} の光触媒としての応用を検討する予定である。

2-3. 光機能化グラフェン量子ドット (GQD) の合成と光物性

グラフェンを数 nm から 100 nm 程度まで小さくした GQD は、そのサイズの小ささに起因する量子閉じ込め効果から、明確なバンドギャップを生じる。そのため GQD はサイズに依存した発光特性を有する上、高い光安定性や水への溶解性を示すため、光触媒など様々な応用がなされてきた。しかしながら、GQD は可視領域の光捕集能が低く、有機溶媒への分散性に乏しいという欠点がある。本研究では、アリアル付加反応を用いたポルフィリン-GQD の共有結合複合体 ZnP-GQD の合成を行った。吸収・発光スペクトル測定および蛍光寿命測定から、ポルフィリンの励起状態が GQD と相互作用し、エキシプレックス状態などの新たな発光種を形成することが示唆された。今後は、ZnP-GQD の光触媒としての応用を検討する予定である。

3. 参考文献

[1] Umeyama, T.; Ohara, T.; Tsutsui, Y.; Nakano, S.; Seki, S.; Imahori, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6726.