

研究成果報告書

所属機関
兵庫県立大学 大学院工学研究科

職名
教授

氏名
梅山 有和

研究テーマ

二次元ナノ材料の無溶媒化学修飾による高効率水素発生光触媒の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

モリブデンの両面を硫黄で挟んだ層構造を有する二硫化モリブデン (MoS_2) ナノシートは、炭素平面構造からなるグラフェンがゼロバンドギャップの半金属であることとは対照的に、明確なバンドギャップを有する半導体である。そのため、バンドギャップエネルギーを活用した発光特性や光電流発生など、グラフェンでは成し得ない様々な光学的・電子的デバイス材料としての応用が期待される。ここで、 MoS_2 ナノシートの種々の素子材料応用を加速するためには、溶媒中での凝集の抑制や諸物性のチューニングが重要となる。そのため、自在な設計が可能である有機分子と MoS_2 ナノシートとの共有結合修飾によるハイブリッド化が重要であると考えた。 MoS_2 ナノシートとの共有結合修飾は、2010年以降に報告例が増加してきていたが、光機能性有機分子と MoS_2 ナノシートとの複合化については、研究開始当初において、ほぼ報告例のない状況であった。

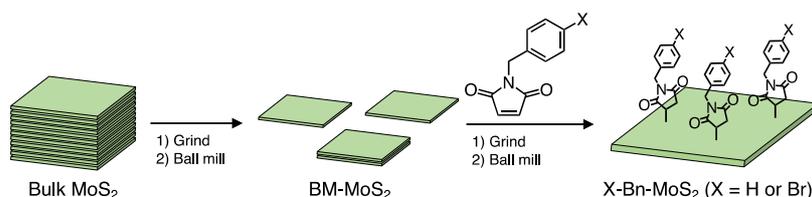
本研究では、大スケールでの MoS_2 ナノシートの共有結合修飾を可能とする手法として、ボールミルによる固相反応法を確立することを目指した。それにより、 MoS_2 ナノシート表面に光機能性分子を共有結合連結した、光機能化 MoS_2 ナノシートを創出する。それらの構造と光ダイナミクスの相関を明らかにし、光誘起電子移動およびエネルギー移動過程を支配する化学的学理の基盤を構築する。その知見を基に、水分解水素発生反応光触媒や有機系太陽電池などの光エネルギー変換系の高効率化を達成することを、最終的な目的とした。

2. 研究成果および考察

2-1. 固相反応による MoS_2 ナノシートの共有結合修飾法の確立

溶液中での超音波処理を用いた手法と比較して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 MoS_2 の剥離と、固相反応による MoS_2 ナノシートの表面化学修飾を行なった (Scheme 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 (ベンジルマレイミド) を用いた。熱重量測定から、得られた共有結合修飾体 H-Bn-MoS_2 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

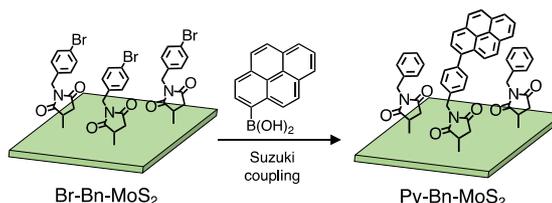


Scheme 1. Synthesis of X-Bn-MoS₂ (X = H or Br).

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。またその構造は、赤外分光、X線光電子分光、原子間力顕微鏡などにより同定した。さらに、*p*-プロモ-ベンジルマレイミドを用いて同様の修飾反応を行い、 Br-Bn-MoS_2 を得ることに成功した (Scheme 1)。

2-2. ピレン修飾 MoS_2 ナノシート

ボロン酸が置換したピレンと Br-Bn-MoS_2 との鈴木カップリング反応により、 Py-Bn-MoS_2 を得た (Scheme 2)。 Py-Bn-MoS_2 の紫外-可視吸収スペクトルをDMF中で測定したところ、 Br-Bn-MoS_2 とピレン参照化合物 (1-フェニルピレン、 Py-Ph) のスペクトルの足し合わせの波形に類似していた (Figure 1a)。DMF中での発光スペクトルでは、 Py-Bn-MoS_2 は Py-Ph よりも長波長側にブロードな発光を示し (Figure 1b)、



Scheme 2. Synthesis of Py-Bn-MoS₂.

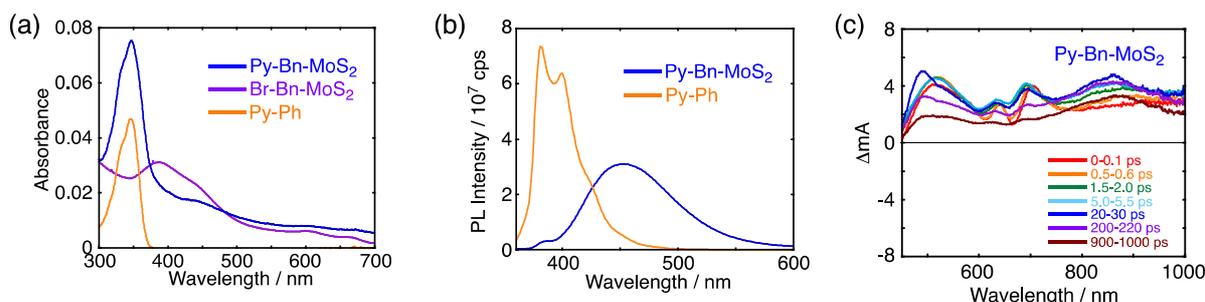


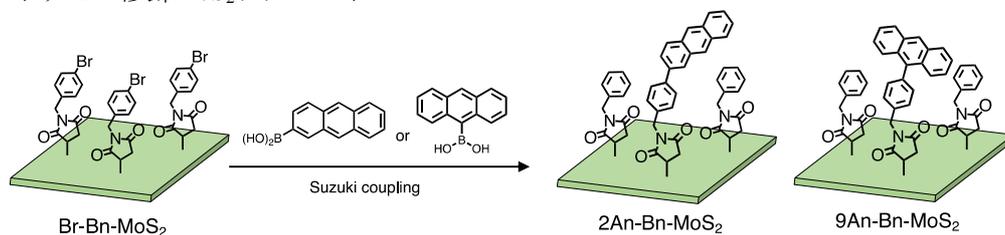
Figure 1. (a) UV-visible absorption spectra in DMF. (b) Photoluminescence spectra in DMF excited at 345 nm. (c) Transient absorption spectra of Py-Bn-MoS₂ in DMF excited at 345 nm.

その寿命は2.7 nsであった。またこの発光は、高極性溶媒中で長波長シフトする傾向を示した。これらの結果は、Py-Bn-MoS₂の発光がMoS₂とピレンの間で形成された電荷移動 (CT) 励起状態に由来することを示している。これは、有機化合物とMoS₂を始めとした二次元ナノシートとの間でCT発光が観察された初めての例である。さらに、そのCT発光の量子収率は、トルエン溶液中で68%と極めて高いことがわかった。

Figure 1cは、DMF中にて、主にピレン部位を励起 (345 nm) したPy-Bn-MoS₂の過渡吸収スペクトルを示す。870 nmあたりに極大を有するブロードな吸収が観測された。同様な吸収は、Br-Bn-MoS₂やPy-Phの過渡吸収スペクトルでは観測されないため、Py-Bn-MoS₂においてピレン励起状態とMoS₂の相互作用により形成された過渡種に由来することが示唆された。また、その過渡種の寿命は2.8 nsと見積もられた。これは、Py-Bn-MoS₂の発光寿命とよく一致することから、その過渡種はMoS₂とピレンの間で形成されたCT励起状態に帰属できる。またCT励起状態の生成速度は $8.3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、これはPy-Ph一重項励起状態の減衰速度 ($1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) よりもはるかに大きい。このことから、Py-Bn-MoS₂のピレン部位励起により、CT励起状態が効率よく形成していることがわかった。

また、Py-Bn-MoS₂のモデル構造を用いた理論計算では、ピレンのLUMOとMoS₂の空軌道との相互作用が見られ、CT励起状態の形成が示唆された。さらに、種々の溶媒中でのPy-Bn-MoS₂モデルの発光エネルギーを見積もると、高極性溶媒中で小さくなる傾向が見られ、実験結果とよく一致した。

2-3. アントラセン修飾MoS₂ナノシート



Scheme 3. Syntheses of 2An-Bn-MoS₂ and 9An-Bn-MoS₂.

2位あるいは9位にボロン酸が置換したアントラセンとBr-Bn-MoS₂との鈴木カップリング反応により、2An-Bn-MoS₂と9An-Bn-MoS₂を得た (Scheme 3)。2An-Bn-MoS₂と9An-Bn-MoS₂のDMF分散液のUV-vis吸収スペクトル測定を行ったところ、どちらもアントラセン参照化合物 (2-フェニルアントラセン (2An-Ph) および 9-フェニルアントラセン (9An-Ph)) とBr-Bn-MoS₂の吸収スペクトルの足し合わせと類似した波形を示した。次に、2An-Bn-MoS₂のDMF分散液に350 nmの励起光を照射したところ、2An-Phに由来する発光は消光し、長波長側にブロードな発光を示した (Figure 2a)。この発光は低極性溶媒中では短波長シフトを示したことから、CT励起状態からの発光であると考えられる。時間相関単一光子計数法による発光寿命測定より、この発光寿命は9.2 nsであった。また、355 nmの励起光を用いた過渡吸収スペクトルでは、980 nmに極大吸収を有する過渡種の存在が確認された。その吸収の寿命は8.4 nsであり、発光寿命とよく一致することから、CT状態に由来する吸収であることが示唆された。一方、9An-Bn-MoS₂のDMF分散液に375 nmの励起光を照射して発光スペク

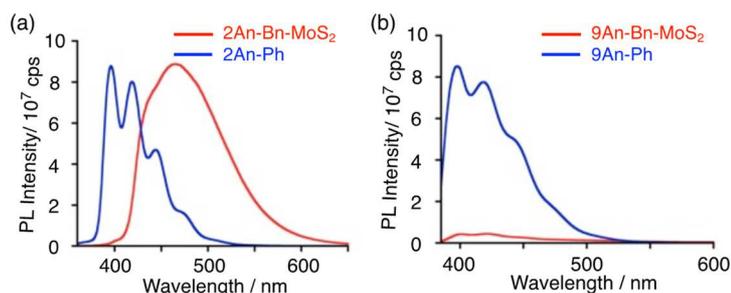


Figure 2. Photoluminescence spectra in DMF excited at (a) 345 nm and (b) 375 nm.

トル測定を行なったところ、9An-Phと比較して発光強度が著しく低下した (Figure 2b)。アントラセン励起一重項状態からMoS₂ナノシートへのエネルギー移動、または電子移動が起こっていることが示唆される。2An-Bn-MoS₂ではアントラセン周りの立体障害が小さく、9An-Bn-MoS₂よりもアントラセンとMoS₂ナノシートが近接していることが、2An-Bn-MoS₂でのみCT発光が観察された原因と考えられる。

3. 将来展望

MoS₂ナノシートという二次元無機材料と、ピレンやアントラセンという有機 π 共役系分子との異種二次元界面において、CT励起状態の効率的な形成、長寿命化、高発光性を初めて達成した。これらの結果は、異種二次元界面の構造と光ダイナミクスとの相関を解明するための指針を与えるものであり、得られた光機能化MoS₂ナノシートは発光材料としての応用が期待される。一方で、水素発生光触媒としての応用のためには、CT励起状態から電荷の解離を起こし、完全な電荷分離 (CS) 状態を形成する必要がある。そのため、今後は有機 π 共役系分子をより電子供与性の強いものにするなど、高効率CS状態形成のための材料設計指針の確立が求められる。

4. 研究発表

論文投稿

1. Umeyama, T.; Mizutani, D.; Ikeda, Y.; Yamamoto, F.; Kato, K.; Yamakata, A.; Higashi, M.; Urakami, T.; Sato, H.; Imahori, H. Emissive Charge-Transfer Excited-State at Well-Defined Hetero-Nanostructure Interface of Organic Conjugated Molecule and Two-Dimensional Inorganic Nanosheet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, to be submitted.

学会発表

1. Umeyama, T. Composites of 2D Materials and Organic Molecules. 241st ECS Meeting (May 29–June 2, 2022) (招待講演・国際学会)
2. 水谷 太寿・池田 有輝・梅山 有和・今堀 博、置換位置の異なるアントラセン修飾MoS₂ナノシートの光物性、2022年光化学討論会 (2022年9月13–15日)
3. Umeyama, T. Photofunctional and Photovoltaic 2D Materials. Ewha Chemistry and Nanoscience International Symposium (ECNIS) 2023 (February 21, 2023) (招待講演・国際学会)