

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02567

研究課題名(和文) 光エネルギー変換系への展開に資する表面化学修飾による光機能化原子層材料の創出

研究課題名(英文) Development of photofunctionalized atomic layer systems by surface chemical functionalization for photoenergy conversion systems

研究代表者

梅山 有和 (Umeyama, Tomokazu)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30378806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：原子層材料に対し、共有結合あるいは非共有結合による化学修飾を施すことで光機能化を行なった。MoS₂ナノシートに対しては、ボールミルによる固相反応を利用して、ピレンやアントラセンを共有結合修飾した。その発光スペクトル測定では、高極性溶媒中で長波長シフトを示すエキシプレックス発光が観察された。また、ビスムテンナノシート表面をフラーレンで非共有結合修飾した複合体を形成した。マイクロ波過渡伝導度測定から、フラーレンからビスムテンへの光誘起エネルギー移動が効率よく起こることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二硫化モリブデン(MoS₂)や、アンチモネン、ビスムテンなど、半導体原子層材料の有する特異的な物性を活用する研究が現在大きな注目を集めている。半導体原子層材料の種々の素子材料としての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。本研究では、半導体原子層材料の共有結合および非共有結合により、それらを達成した。とりわけ、MoS₂ナノシートとピレンの間で高発光性のエキシプレックスが形成するという興味深い光物性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Various atomic layered materials have been photo-functionalized by covalent or noncovalent chemical functionalization methods. By a solid-state chemical reaction with maleimide derivatives using a planetary ball-mill system, molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets were covalently linked with photofunctional organic unit, pyrene or anthracene. Photoluminescence spectra of the pyrene- or anthracene-modified MoS₂ nanosheets showed emission, of which peaks cause red-shift in solvents with high polarity. This is the first example of the emission from the exciplex state between organic molecules and atomic layered materials. In addition, bismuthene nanosheet was noncovalently functionalized with fullerene molecules in a mixed solvent of toluene and acetonitrile. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) method revealed the occurrence of photoinduced energy transfer with high efficiency from fullerene to bismuthene without producing the charge separated state.

研究分野：Materials Chemistry

キーワード：二硫化モリブデン アンチモネン ビスマテン 共有結合修飾 ピレン エキシプレックス発光 電子移動 エネルギー移動

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) 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。そこで、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体については、研究開始当初において、ほぼ報告例のない状況であった。

(2) 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ムテン) 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、その物性は実験的に未解明な部分が多い状況であった。

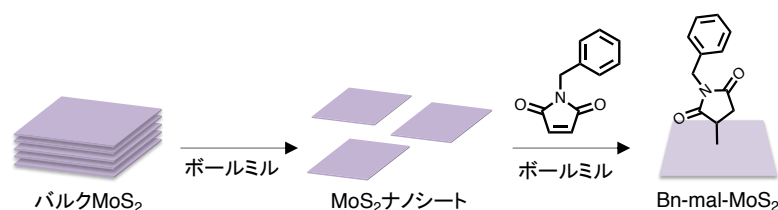
2. 研究の目的

(1) MoS_2 ナノシート表面への有機色素分子の化学修飾による MoS_2 ナノシートの光機能化を行うことを目的とした。有機色素- MoS_2 ナノシート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。

(2) アンチモネンの表面化学修飾や、ビスマム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。

3. 研究の方法

(1) 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



スキーム 1. バルク MoS_2 の剥離と MoS_2 ナノシートの表面共有結合修飾

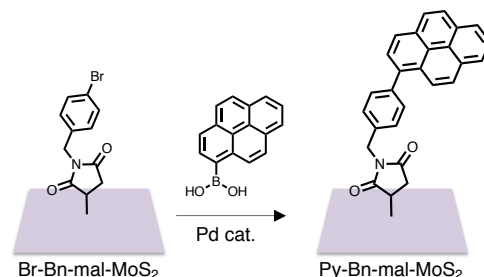
(スキーム 1)。反応剤としては、温和な求電子剤であるマレイミド誘導体 (ベンジルマレイミド) を用いた。熱重量測定から、得られた共有結合修飾体 Bn-mal-MoS_2 は、28wt%のマレイミド誘導体を含むと見積もられた。これにより、高い修飾率を示す共有結合修飾がグラムスケールで可能であることが示された。また、*p*-プロモ-ベンジルマレイミドを用いて同様の修飾反応を行い、 Br-Bn-mal-MoS_2 を得ることも成功した。

(2) 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い、 Bn-mal-FLSb を得た。

(3) 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 ($\text{FTO/SnO}_2/\text{FLBi}$)。また、溶媒極性変化を利用して、FLBi とフラーレン C_{60} との複合体を得ることも成功した ($\text{FLBi-(C}_{60})_n$)。

4. 研究成果

(1) MoS_2 ナノシートの光機能化を行うため、 Br-Bn-mal-MoS_2 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-MoS_2 の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、 Br-Bn-mal-MoS_2 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-



スキーム 2. MoS_2 ナノシートのピレンによる光機能化

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)。またこの発光は、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。

(2) 上と同様に *N-p*-ベンジルマレイミドを架橋子に用い、2 位あるいは 9 位でアントラセンを共有結合連結した (スキーム 3)。2-An-Bn-MoS₂ と 9-An-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 (2-An-Ph) および 9-フェニルアントラセン (9-An-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、2-An-Bn-MoS₂ の DMF 分散液に 350 nm の励起光を照射したところ、2-An-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 (図 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、エキシプレックス状態からの発光であると考えられる。一方、9-An-Bn-MoS₂ の DMF

分散液に 375 nm の励起光を照射して発光スペクトル測定を行なったところ、9-An-Ph と比較して発光強度が著しく低下した (図 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。2-An-Bn-MoS₂ ではアントラセン周りの立体障害が小さく、9-An-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、2-An-Bn-MoS₂ でのみエキシプレックス発光が観察された原因と考えられる。

(3) Bn-mal-FLSb は、NMP などの有機溶媒に高い溶解性を示し、熱重量測定から 28wt% のマレイミド誘導体を含むと見積もられた。またその構造は、FT-IR 測定等により同定された。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。

(4) FLBi と SnO₂ の複合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 3)、そのために参照系よりも高い光電流発生効率を示した。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 3)。これらは、ビスマテンをドナーとした光誘起エネルギー移動および電子移動を明確に観察した初めての例である。

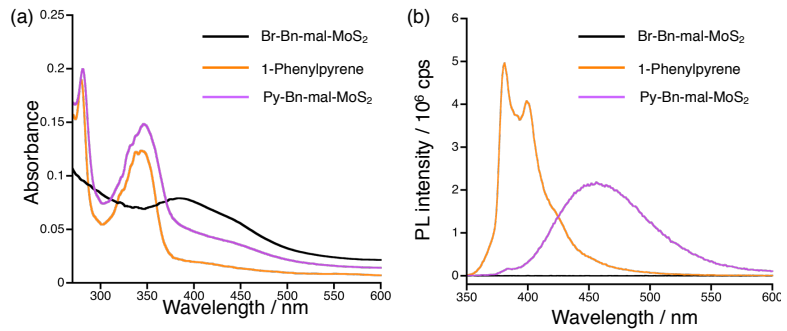
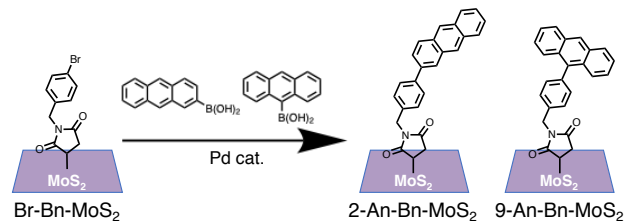


図 1 (a) DMF 溶液中での紫外-可視吸収スペクトル。(b) DMF 溶液中での発光スペクトル。励起波長は 345 nm。



スキーム 3. MoS₂ ナノシートのアントラセンによる光機能化

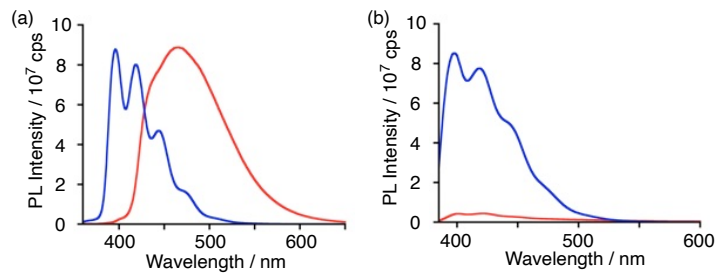


図 2 DMF 中での発光スペクトル。(a) 2-An-Bn-MoS₂ (赤)および 2-An-Ph (青)。(b) 9-An-Bn-MoS₂ (赤)および 9-An-Ph (青)。

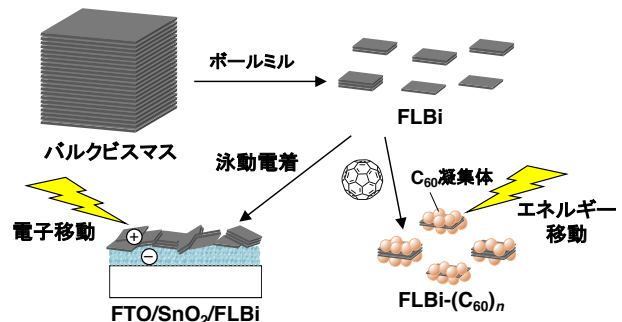


図 3. FLBi の作成と複合体の形成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Umeyama Tomokazu, Xu Han, Ohara Tomoya, Tsutsui Yusuke, Seki Shu, Imahori Hiroshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Photodynamic and Photoelectrochemical Properties of Few-Layered Bismuthene Film on SnO ₂ Electrode and Its Hybridization with C ₆₀	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13954 ~ 13962
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c03574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umeyama Tomokazu, Wada Tatsuo, Igarashi Kensho, Kato Kosaku, Yamakata Akira, Takeyama Taiki, Sakamoto Yuji, Tamai Yasunari, Ohkita Hideo, Ishida Keiichi, Koganezawa Tomoyuki, Ohtani Shunsuke, Tanaka Kazuo, Imahori Hiroshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Effect of Terminal-Group Halogenation of Naphthalene-Based Nonfullerene Acceptors on Their Film Structure and Photophysical and Photovoltaic Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 14022 ~ 14033
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.1c02816	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umeyama Tomokazu, Ohara Tomoya, Tsutsui Yusuke, Nakano Shota, Seki Shu, Imahori Hiroshi	4. 巻 26
2. 論文標題 Noncovalent Functionalization of Few Layered Antimonene with Fullerene Clusters and Photoinduced Charge Separation in the Composite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6726 ~ 6735
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202001740	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umeyama Tomokazu, Igarashi Kensho, Sasada Daiki, Ishida Keiichi, Koganezawa Tomoyuki, Ohtani Shunsuke, Tanaka Kazuo, Imahori Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Efficient Exciton Diffusion in Micrometer-Sized Domains of Nanographene-Based Nonfullerene Acceptors with Long Exciton Lifetimes in Blend Films with Conjugated Polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 39236 ~ 39244
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaami.0c10834	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morisue Mitsuhiko, Saito Genki, Sasada Daiki, Uemeyama Tomokazu, Imahori Hiroshi, Mitamura Koji, Masunaga Hiroyasu, Hoshino Taiki, Sakurai Shinichi, Sasaki Sono	4. 巻 36
2. 論文標題 Glassy Porphyrin/C60 Composites: Morphological Engineering of C60 Fullerene with Liquefied Porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13583 ~ 13590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c02427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukuda Ryosuke, Uemeyama Tomokazu, Tsujimoto Masahiko, Ishidate Fumiyo, Tanaka Takeshi, Kataura Hiromichi, Imahori Hiroshi, Murakami Tatsuya	4. 巻 161
2. 論文標題 Sustained photodynamic effect of single chirality-enriched single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 718 ~ 725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.02.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Shaoxian, Nishikubo Ryosuke, Wada Tatsuho, Uemeyama Tomokazu, Imahori Hiroshi, Saeki Akinori	4. 巻 55
2. 論文標題 Unraveling complex performance-limiting factors of brominated ITIC derivative: PM6 organic solar cells by using time-resolved measurements	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 463 ~ 476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00704-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 梅山 有和
2. 発表標題 チエノアザコロネンを元素ブロックとする電子アクセプター材料
3. 学会等名 第70回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田 達帆・藤丸 唯・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 位置選択的プロモ化ITICの光物性および太陽電池特性
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomokazu Umeyama
2. 発表標題 Composites of 2D materials and fullerenes
3. 学会等名 PacifiChem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomokazu Umeyama
2. 発表標題 Nanographene-based donor-acceptor linked molecules
3. 学会等名 PacifiChem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅山 有和・五十嵐 健翔・笹田 大暉・玉井 康成・大北 英生・今堀 博
2. 発表標題 チエノアザコロロン骨格を有する非フラレンアクセプターの光物性
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笹田 大暉・五十嵐 健翔・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 チエノアザコロネン含有非フラレンアクセプターの光物性および太陽電池性能に対するアルキル鎖長効果
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和田達帆・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 ナフタレン骨格を有するアクセプター-ドナー-アクセプター型非フラレンアクセプターにおけるアクセプター部位の塩素化効果
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅山 有和・五十嵐 健翔・笹田 大暉・今堀 博
2. 発表標題 異なる鎖長のアルキル基を有するチエノアザコロネン含有非フラレンアクセプター
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田達帆・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 ナフタレン骨格含有非フラレンアクセプターにおける末端電子不足部位の塩素化効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田 有輝・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 ボールミル法による二硫化モリブデンナノシートの共有結合修飾
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 張 浩軒・和田 達帆・西村 一晟・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 アントラセン骨格含有非フラレンアクセプターの開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomokazu Umeyama
2. 発表標題 Composites of 2D Materials and Organic Molecules
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 窪田資久・梅山有和
2. 発表標題 チエノアザコロネン含有非フラレンアクセプターにおける縮環ヘテロ芳香環の影響
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下村 祐登・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 末端基が位置選択的にブロモ化された非フラレンアクセプターY6類縁体の光物性および太陽電池特性
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 種々のヘテロ芳香環を縮環したチエノアザコロネン含有非フラレンアクセプターの光物性
2. 発表標題 窪田 資久・梅山 有和
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水谷 太寿・池田 有輝・梅山 有和・今堀 博
2. 発表標題 置換位置の異なるアントラセン修飾MoS ₂ ナノシートの光物性
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomokazu Umeyama
2. 発表標題 Photofunctional and Photovoltaic 2D Materials
3. 学会等名 Ewha Chemistry and Nanoscience International Symposium (ECNIS) 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張 浩軒・和田 達帆・梅山 有和・今堀博
2. 発表標題 ジベンゾ[a,c]フェナジン含有非フラレンアクセプターの開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 楓人・鈴木 航・梅山 有和
2. 発表標題 ポルフィリンコア N-メチル化反応における位置選択性の制御
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関