



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Controlled Synthesis of Two-Dimensional Transition Metal Disulfide Monolayers for SolarDriven Hydrogen Production [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	海, 曉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12919号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67431
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Xiao_Hai_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏 名 海 暁

	主 査	教 授	村越 敬
	副 査	客員教授	葉 金花
審査担当者	副 査	教 授	加藤 昌子
	副 査	教 授	向井 紳
	副 査	客員教授	山浦 一成

学 位 論 文 題 名

Controlled Synthesis of Two-Dimensional Transition Metal Disulfide Monolayers for Solar-Driven Hydrogen Production

（二次元遷移金属硫化物単層の制御合成および光照射下における水素生成助触媒特性）

光触媒反応を用いた水分解による水素生成がクリーンエネルギー水素の製造法として期待されている。光照射下における半導体上に励起したキャリアの分離および水素発生反応を促進するため、白金（Pt）等助触媒の担持が必要不可欠であるが、資源上の制約から、低コストかつ高効率な非貴金属助触媒の開発が求められている。近年の研究から、 MoS_2 を代表とする二次元遷移金属硫化物（TMD）が Pt を代替する助触媒として有望とされるが、外縁に位置する S イオンのみが活性点として機能するため、単層の合成による活性点の増加および面内構造の活性化が重要な課題である。

そこで、本論文は、二次元遷移金属硫化物単層の高収率な合成法の開発および結晶性、結晶構造の制御による面内構造の活性化を目的としている。また、 MoS_2 の異なる相、結晶性、および結晶構造と水素発生助触媒特性との関連についても明らかにしようとしている。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では、光触媒反応による水素発生に関する原理や、助触媒に関する研究動向、特に遷移金属硫化物助触媒に関する研究開発の現状、課題について総括している。

第2章では、 MoS_2 材料の異なる特性を有する 2H および 1T 相の選択的合成およびその水素発生助触媒特性との関連について研究している。リチウム溶融塩を用いた新規合成法を開発し、合成温度を巧妙に制御することで、半導体的特性を有する 2H 相と金属的特性を有する 1T 相 MoS_2 前駆体を簡便に且つ高収率で作り分けることに成功している。これらの前駆体は、その後の加水分解反応によって、2H および 1T 相の MoS_2 単層に容易かつ正確に剥離することが可能である。このように得られた金属特性を有する 1T 相 MoS_2 単層は、助触媒として TiO_2 に担持した場合、半導体的特性を有する 2H 相 MoS_2 単層よりも優れた光触媒

水素発生活性を示した。

第3章では、水やエタノールなどの環境にやさしい溶媒利用下での MoS_2 および WS_2 単層の高収率合成を目的に研究している。従来の手法では層間のファンデルワールス力を克服するため、有害な有機溶媒を必要とするが、本研究では、バルク粒子の面内寸法を予め減少し、縁の割合を増加することで、単層の剥離を容易にできることを見出している。その結果、エタノール溶媒を用いた場合、単層の剥離収率は、 MoS_2 が 21%、 WS_2 が 18% に達した。また、純水を溶媒とした場合でも、 MoS_2 と WS_2 ではそれぞれ 6% と 5% の単層収率が得られている。これらの剥離した単層 TMD を CdS に担持し、さらに犠牲剤、pH 値、および担持量を最適化することによって、従来の文献報告よりも高い光触媒水素発生活性を得ることに成功した。

第4章では、結晶性の制御による MoS_2 面内構造の活性化について詳しく研究している。 MoS_2 の活性点は外縁に位置する S イオンのみとされるため、より高い水素発生光触媒活性を実現するためには、熱力学的に安定な面内構造を活性化させることが重要である。本研究では、合成温度を制御することにより、一連の結晶性の異なる MoS_2 単層を合成し、結晶性と水素発生光触媒活性の関連について詳細に検討した。その結果、結晶性の低下に伴い、水素発生活性が徐々に向上することを見出している。最も低温(400°C)で作製した低結晶性 MoS_2 単層においては、420nm での量子効率が 71.6% にも達している。これは低結晶性の MoS_2 単層においては、結晶性制御により不飽和硫黄原子等構造欠陥が導入され、それが新たな活性点として機能したためと結論している。

第5章では、 MoS_2 単層の不活性面内構造をさらに活性化させるため、密度汎関数理論計算の結果を指針に、結晶性制御と Co によるドーピング効果について検討している。その結果、低結晶性に伴い導入された構造欠陥に加え、Co による面内ドーピングが本来不活性な面内構造に新たな活性点を増やすことが明らかとなっている。これらの構造制御により、 CdS に担持した際の水素発生反応において文献報告より格段に高い量子収率 (80.2%) を実現した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上を要するに、著者は、光触媒水素発生反応において Pt を代替する助触媒として MoS_2 などの二次元遷移金属硫化物に着目し、独自の手法を駆使した材料の創製を行うことにより、高収率な単層剥離手法の開発に成功した。また、 MoS_2 の結晶性、面内構造を系統的に制御することで、不活性な面内構造に新たな活性点を導入し、可視光照射下での水素発生反応において極めて高い活性を実現した。これらの研究は水素発生助触媒材料の設計・合成および反応性に関して重要な知見を提供し、光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学の発展に対して貢献するところは大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。