



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Exploration and Development of Novel Functional MoS ₂ -based Nanomaterials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	ZHANG, Meiqi
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第15388号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89458
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ZHANG_Meiqi_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（総合化学） 氏名 張 美斉

主査 教授 島田 敏宏
審査担当者 副査 客員教授 打越 哲郎
副査 准教授 長浜 太郎
副査 客員教授 白幡 直人
副査 教授 忠永 清治

学位論文題名

Exploration and development of novel functional MoS₂-based nanomaterials.

(新規機能性 MoS₂系ナノ材料の探索と開発)

遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide, TMD)は、構成式がMX₂ (Mは遷移金属原子、Xは酸素以外のカルコゲン原子=S, Se, Te)で示される物質群であり、グラファイトと同様の層状構造を持つ。ファンデルワールス力により弱く結合している二次元結晶は、剥離法による単一原子層の生成が容易なことから、ポストグラフェン材料として近年注目されている。二硫化モリブデン (MoS₂)はTMDの一種であり、バルクとしてのMoS₂は間接遷移型のバンド構造を、単層二次元結晶のMoS₂は直接遷移型のバンド構造を持つことが知られており、MoS₂はバンドギャップと高いキャリア移動度を持ち、トランジスタなど半導体デバイス応用の観点から注目を集めている。また、MoS₂は、オプトエレクトロニクス、新エネルギー、バイオセンシング、触媒 (熱触媒、電気触媒、光触媒を含む) の分野でも大きな応用可能性が期待されている。本研究は、MoS₂系ナノ材料に焦点を当て、形態制御による機能性の発現を探索した。

第1章では、0~3次元 (0~3D) MoS₂ナノ材料に関する研究の現状を示し、機能特性に及ぼす形態制御の重要性に言及して、本論文の研究目的と位置付けを述べている。

第2章では、6個のMo原子が8面体の骨格構造をとり、リガンド種で安定化された構造 {Mo₆L₈L'₄} (L=Cl, F, Br, Iなど)を有するMo₆クラスターという0D物質を出発原料とする、MoS₂の新しい合成法の検討が行われている。これまで、CVD法や水熱合成によるMoS₂合成や、触媒を使用したMoS₂の成長と形態制御には多くの研究例がある。本章では、最初にこれらの合成方法をレビューし、Mo₆クラスターを出発原料とするMoS₂ナノ材料創製に最適なプロセスルートの検討を行い、硫化水素ガスを用いた硫化反応が有効であることを実験的に確認した。

第3章では、1D-MoS₂ナノチューブの安定構造について、DFT計算により考察している。実験的に合成されたMoS₂ナノチューブの断面が正方形となる理由を、正方形ナノチューブが、円筒形よりも低い歪みエネルギーを持つ安定な構造であること、また、円筒形と比較して、バンドギャップがはるかに小さく、表面エネルギーが高い

こと、ジグザグとアームチェアのキラリティーは、エッジに位置する配位不足の Mo 原子のために、エッジ状態の局在化に関して質的に異なる電子構造を示すことを結論付けている。

第4章では、I をリガンドとし Cs イオンをカウンターイオンとする Mo6 クラスタ $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$ を出発原料に用いた 2D-MoS₂ 膜の作製とその機能特性評価について述べている。ここでは、Mo6 クラスタユニットが負のチャージを有することに着目し、 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$ をアセトン中に分散し、そのコロイド溶液に電場を印加して、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) ガラス電極上に Mo6 クラスタの厚膜を形成し (電気泳動堆積 (EPD) 法)、次いで H₂/H₂S ガスにより硫化して FTO 基板上に MoS₂ 膜を得るルートを選択した。硫化温度による膜の組成と性質の変化を調査する中で、250°C で硫化した膜は n 型半導体の性質を示し、NH₃ ガスに対し高い応答性を示すことを明らかにし、ガスセンサーへの応用可能性を示した。

第5章では、Br をリガンドとする Mo6 クラスタ $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_4$ を出発原料とする 3D-MoS₂ コンポジットの創製について述べている。 $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_4$ を S とともに石英管に真空封入し、次いで加熱することで、S 蒸気による直接硫化を行った。その結果、Mo6 クラスタの一部がフラワー状の MoS₂ と結合した 3DMo6/MoS₂ コンポジットを得ることに成功した。このナノコンポジットは Mo6 クラスタ特有の PL 現象を示しつつ MoS₂ の片状をした化合物となっており、構造を詳細に観察・解析した結果、これまで報告の無い Mo6 クラスタ/MoS₂ 不均一構造を有する物質であることを初めて実証した。

第6章では本論文の内容が総括され、0~3DMoS₂ ナノ材料の多様性と可能性について論じている。

これを要するに、著者は、Mo6 クラスタを出発原料とする MoS₂ の新しい合成ルートを提案し、新規な形態の出現や特性の発現を見出している。本研究で得られた知見は、新しい機能特性を有する MoS₂ ナノ材料の創製に有効であり、理学、工学双方の視点から今後この分野の発展に貢献するところ大なものがある。よって著者は、北海道大学博士 (総合化学) の学位を授与される資格あるものと認める。