

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750159
 研究課題名（和文） 新しい動作原理に基づいた分子光触媒材料の開発
 研究課題名（英文） Visible Light Sensitive Photocatalysts Based on the New Operation Principle

研究代表者
 中村 龍平（NAKAMURA RYUHEI）
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：10447419

研究成果の概要：

本研究では、ヘテロ 2 核金属錯体の金属間電荷移動遷移（MMCT）を利用した全無機分子光材料の合成を行ってきた。メソポーラスシリカ細孔内に合成した $\text{Ti(IV)-O-Ce(III)/SiO}_2$ は、可視光域に MMCT 由来の強い吸収を持つこと、そして有機物の光酸化分解反応に対して可視光応答性を示すことを見出した。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2007 年度 | 1,700,000 | 0 | 1,700,000 |
| 2008 年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 480,000 | 3,780,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子・光エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

光反応中心の吸収帯、酸化還元エネルギー、電子イオンの流れ、これらを自在制御するための新しい材料科学技術の創生は、エネルギー変換材料の高効率化のみならず次世代デバイスの開発に向けた重要な課題である。

2. 研究の目的

酸化数の異なる 2 つの金属イオンを電子的相互作用が起こるのに十分な距離にまで近接させると、金属から金属への電荷移動遷移（MMCT）に由来する吸収バンドが可視から近赤外域に現れることが知られている。その吸収エネルギーは 2 つの金属イオンの標準酸化

還元電位の差によって決まり、そのため金属イオンの種類や組み合わせの違いによって豊富な色彩を示す。本研究では光エネルギー変換に向けた新たな選択肢として、金属間電荷移動遷移に着目した分子光触媒の開発を目指した。

3. 研究の方法

メソポーラスシリカ細孔内壁を合成場として、酸素架橋・ヘテロ二核金属サイト ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O-Ce}^{\text{III}}$) の合成、ならびに、その MMCT バンドを利用した可視光応答型・無機分子光触媒材料について検討を行った。光反応特性には、in-situ FTIR ならびに Ce L_{III}-edge

XANES を用いた。

4. 研究成果

(1) Ti/Ce 可視光吸収サイトの構築 : TiO_2 担持 MCM-41 に電子ドナーとして Ce(III)イオンを担持することで、紫外から 540 nm にかけて新しい吸収帯が現れることを観測した。これは SiO_2 に Ce(III)を担持した時には観測されなかったことから、Ce(III) \rightarrow Ti(IV) MMCT バンドに帰属される。また、Ti/Ce-MCM41 の Ce L_{III} -edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルは、標準試料として測定した Ce(III) NO_3 と吸収ピーク位置ならびにスペクトル形が同じであることから、Ti/Ce-MCM41 における Ce の価数が +3 であることを確認した。したがって、Ti/Ce-MMCT において Ce(III)が電子ドナーとして働き、可視域に吸収帯をもつ Ce(III) \rightarrow Ti(IV) MMCT サイトが構築できたことを示している。

(2) 光触媒特性 : Ti(IV)/Ce(III)-MCM-41 を用いて、2-propanol の光酸化分解反応を行なった。光反応は、2-propanol (10 Torr)と O_2 (750 Torr) の存在下で、ペレット状の Ti(IV)/Ce(III)-MCM-41 (10 mg)に 460 nm の単色光 ($I = 27 \text{ mWcm}^{-2}$)を照射し、生成物は透過型の FT-IR を用いて検出した。460 nm の光照射によって、Acetone と CO_2 の生成が観測された。Acetone と CO_2 の生成量は時間と共に増加し、光照射 45 時間後には turn over number は 8 を超えた。一方、比較実験として、単核の Ce(III)-MCM-41 ならびに Ti(IV)-MCM-41 を用いたときには、Acetone と CO_2 の生成は観測されなかった。これらの結果は、ヘテロ Ti(IV)-O-Ce(III)サイトの可視光 MMCT 励起によって光酸化分解反応が触媒的に進行したことを明確に示している。これは、ヘテロ 2 核金属サイトの可視光誘起 MMCT を用いて光触媒反応を駆動させた最初の成果である。その光活性は、現在報告されている環境浄化用光触媒として最大活性を示す Nitrogen-doped TiO_2 と比較して、可視光照射下で 5 倍以上の高い量子収率を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

A. Okamoto, R. Nakamura, H. Osawa, K. Hashimoto “Anchored Oxo-Bridged Bimetallic Complexes, $(\text{SiO})_3\text{-Ti-O-Fe}(\text{corrole})$, on Silica Mesopores as Multi-Electron-Transfer Photosystems” *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 19777–19783 (査読有り)

A. Okamoto, R. Nakamura, H. Osawa, K.

Hashimoto “Site-Specific Synthesis of Oxo-Bridged Mixed-Valence Binuclear Complexes on Mesoporous Silica” *Langmuir*, **2008**, *24*, 7011–7017. (査読有り)

R. Nakamura, A. Okamoto, H. Osawa, H. Irie, K. Hashimoto “Design of All-Inorganic Molecular-Based Photocatalysts Sensitive to Visible Light: Ti(IV)-O-Ce(III) Bimetallic Assemblies on Mesoporous Silica” *Journal of American Chemical Society*, **2007**, *129*, 9596–9597. (査読有り)

[学会発表](計 5 件)

中村龍平 “無機分子・クラスター系の人工光合成材料” 第 56 回応用物理学会、2009/3/30-4/2、筑波大学

高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁
可視光応答性全無機多核酸化錯体の多孔質シリカ細孔内合成法の開発
2008 年光化学討論会、2008/9/11-13、大阪府立大学

高嶋敏宏、中村龍平、橋本和仁
金属-クラスター間光電荷移動遷移を示す CeW 錯体のシリカ細孔内合成
第 58 回錯体化学討論会、2008/9/20-22、金沢大学

Toshihiro Takashima, Ryuhei Nakamura, Kazuhito Hashimoto “Design of Visible-light Absorbing Polyoxometalates; Photoinduced Ce(III) to $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ Charge Transfer” 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008/7/27-8/1, Sydney(Australia)

Ryuhei Nakamura, Toshihiro Takashima, and Kazuhito Hashimoto “Ti(IV)/Ce(III) Bimetallic Photocatalysts Sensitive to Visible Light” 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008/7/27-8/1, Sydney(Australia)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 龍平 (NAKAMURA RYUHEI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号 : 10447419

