

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656487

研究課題名(和文) マイクロ波交番電場・磁場による固体界面における電子移動加速効果の実験的検証

研究課題名(英文) Experimental verification of acceleration effects of alternating electromagnetic field of microwaves on electron transfer on solid surfaces

研究代表者

和田 雄二 (Wada, Yuji)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40182985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波照射下での固液不均一反応では多くの反応促進効果の例が報告されており、マイクロ波の選択加熱による熱的效果や非熱的效果について議論されている。ここでマイクロ波が電子移動反応の再配向エネルギーを低下させているという仮説を立てた。そのため電位を変えることのできるビオロゲン誘導体とニッケル粒子との電子移動反応をモデル反応として選択した。この反応をマイクロ波照射下とオイルバス加熱で比較した結果、マイクロ波によって反応速度が増加していることが観測され、これは、電子移動に対するマイクロ波効果の実験的な証拠である。

研究成果の概要(英文)：A lot of reports can be found, demonstrating that the reaction rate or selectivity, is significantly enhanced by microwaves, compared with the conventional heating method. These microwave effects are usually classified as either thermal or non-thermal. We assume that microwaves decrease the reorientation energy in electron transfer reactions. Therefore, we have selected one electron transfer reduction of viologen derivatives by nickel metal particles dispersed in water for revealing the MW effects. Viologen derivatives with different reduction potentials were reduced by Ni particles under microwave irradiation and found to be enhanced in comparison with oil bath heating, demonstrating an evidence for the accelerating effect of electron transfer on solid surface by microwaves.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：マイクロ波 電子移動 マイクロ波特殊効果 省資源・省エネルギー技術 電磁波

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロ波照射を用いた化学合成が、ラボスケールの物質合成に幅広く利用される状況が出現した。従来の加熱法に比較して目的化合物の収率の大幅な向上、反応時間の大幅な短縮が実現できるという経験的な実験データの蓄積が実験化学者にとって大きな魅力である。これらの反応促進効果は、一部の化学者によって“マイクロ波特殊効果”と呼ばれ、検索される文献数は1000を超える。Leadbeaterらは、Pd触媒が不可欠と考えられていた Suzuki coupling 反応がマイクロ波照射下では無触媒で進行すると報告した (Angew. Chem., Int. Ed., 2003)。マイクロ波特殊効果を発表されているものは、必ずしも正確な実験だけではないが、マイクロ波特殊効果は少なくとも“フェイク”ではない。申請者は、マイクロ波照射すると、有機ハロゲン化物の鉄粉による還元的脱ハロゲン化反応が2倍に促進されることを見出した。同様な現象は、酸化クロム、酸化マンガンを酸化剤とするアルコール脱水素反応に対しても得られる。電子受容が起こる酸化還元反応は、マイクロ波の振動電場あるいは振動磁場の照射下で高速化することが、わたしの研究室の共通認識となった。

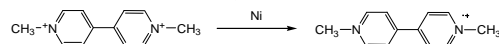
### 2. 研究の目的

マイクロ波照射下で促進される電子移動反応を実証する実験データを系統的に蓄積し、分子間あるいは分子-固体間の電子移動に対する促進効果が、電子移動にともなう溶媒再配向エネルギーの低下に起因するという申請者の仮説を検証する。金属-電子受容性分子間の電子移動反応をモデル系とし、マイクロ波の振動電場ならびに振動磁場を独立に照射し、電子移動速度を決定する。熱力学的パラメーターとマイクロ波電場成分と磁場成分強度の関数とした電子移動反応速度と系の溶媒再配向エネルギーの関連を定式化する。さらに、光照射下で発生する分子の励起状態から半導体への電子移動過程に着目し、分子から固体への電子移動反応に対しても同様な仮説を検証する。

マイクロ波照射下での固液不均一反応では多くの反応促進効果の例が報告されており、マイクロ波の選択加熱による熱的效果や非熱的效果について議論されている。鉄粉末による2-クロロエチルベンゼンの脱塩素化反応を行った例では、通常加熱20分で転化率0%であったところ、マイクロ波照射下で同一温度、時間において転化率100%に達した。また、二酸化クロムによってアルコールの酸化反応を行った例ではマイクロ波照射によって反応時間1.5分で収率20%の増加が見られる。しかし、スルホン酸修飾カーボンを固体酸触媒としてエステル化反応を行った例では反応促進効果が見られていない。これらの結果を総合すると酸化還元反応においてマイクロ波による反応促進効果が得られる

傾向がある。

ここで酸化還元反応が電子移動過程を必ず含むことに注目し、マイクロ波が電子移動反応の再配向エネルギーを低下させているという仮説を立てた。脱塩素化のような反応では反応機構が複雑であるため、シンプルな電子移動反応として金属粒子からメチルピオロゲンへの一電子移動反応を選択した。この反応はピオロゲン誘導体が金属粒子によって一電子還元され、ラジカルカチオンが生成するという電子移動のみによる反応である。(Scheme. 1) このラジカルカチオンは比較的安定であり、可視光領域に吸収ピークを持つため UV-Vis 吸光度測定によって定量が可能である。水中に金属粒子を分散させ、メチルピオロゲンへの一電子還元反応を行った。マイクロ波加熱とオイルバス加熱を比較し、反応促進があるという実験結果を得た。さらにこの系ではメチルピオロゲンに化学構造が似ているジクワット誘導体を用いることで電位を変化させることができ、活性化エネルギーの異なる系での実験が可能である。このジクワット誘導体を用いて同様な実験を行い、電位によって促進効果に系統性があることが分かった。



Scheme.1 One electron reduction of methyl viologen by nickel

### 3. 研究の方法

メチルピオロゲンとジクワット誘導体は可視領域に吸収ピークを持つため UV-vis 吸光度測定により生成物の定量を行う。水中(7.7 ml)にニッケル粒子(500 mg)を分散させ、沸点(100 )まで予備過熱を行った後、ピオロゲン水溶液(0.7 ml)を加えることで反応を開始した。マイクロ波加熱とオイルバス加熱による反応の違いを同じ温度条件で比較した。マイクロ波装置は楕円チャンバー型(クロニクス技研)の照射装置を用いた。温度測定には光ファイバー温度計、攪拌はマグネチックスターラーを用いて正確な温度測定と十分な攪拌を行っている。(Fig.1)

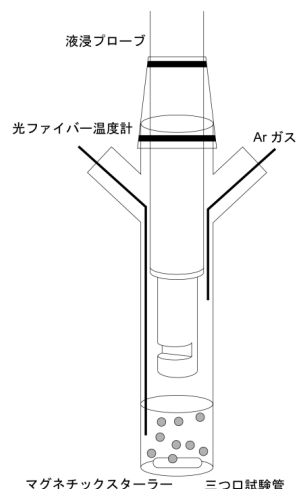


Fig. 1 Experimental apparatus

#### 4. 研究成果

マイクロ波照射下 100 °C の条件で Ni による  $3DQ^{2+}$  の一電子還元反応を行い、測定した吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

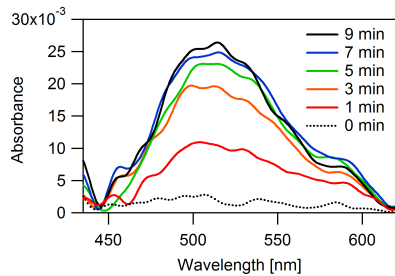


Fig.2 生成物  $3DQ^{+}$  ラジカルカチオンの吸収スペクトル

生成物である  $3DQ^{+}$  ラジカルカチオンは波長 500 nm 付近に吸収を持つことを確認できる。また、反応時間が長くなるにつれ生成物の量も増加していた。生成物の定量には波長 506 nm の吸光度を用いた(吸光度係数  $\epsilon_{506} = 4010 [M^{-1} cm^{-1}]$ )。波長 506 nm の吸光度から反応溶液の生成物濃度を求め、マイクロ波照射下とオイルバス加熱での反応の時間変化をプロットしたものを示す(Fig. 3)。

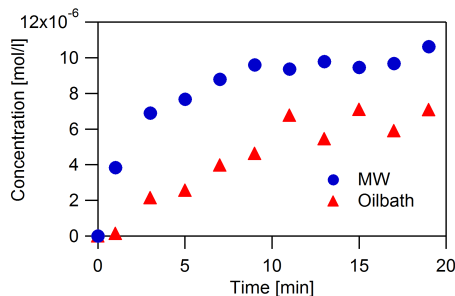


Fig. 3 Ni による  $3DQ^{2+}$  の一電子還元反応

ニッケルによるメチルピオロゲンとジクワット誘導体の一電子還元反応ではマイクロ波照射によって反応速度が増加することがわかった。反応初期 1 分でのマイクロ波加熱とオイルバス加熱の反応速度の比を横軸をそれぞれの電位でとったものを示す。(Fig.4)

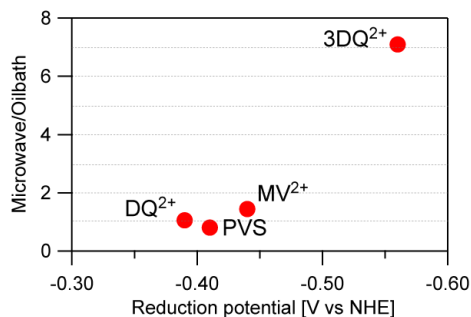


Fig. 4 マイクロ波促進効果の還元電位依存性

$3DQ^{2+}$  を用いた時がマイクロ波による反応速度の増加が最も大きく、 $DQ^{2+}$  を用いた時が最も小さくなった。このように電位が負であ

るほど、つまり反応しにくいほど促進効果が出やすいことが分かった。

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 14 件)

- Masato M. Maitani, Conghong Zhan, Dai Mochizuki, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Influence of Co-existing Species on Charge Transfer in Dye-sensitized Nanocrystalline Oxide Semiconductors in Aqueous Suspension for  $H_2$  Evolution under Visible Light, *Appl. Catal. B*, vol. 147, pp. 770-778, 2014. (査読有)
- Chen Xu, Dai Mochizuki, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Electron Transfer from Excited  $[Ir(2\text{-phenylpyridyl})_3]$  through a Coexisting Electron Relay in Zeolite, *Eur. J. Inorg. Chem*, Vol. 2014, pp. 1470-1476, Feb. 2014. (査読有)
- Fuminao Kishimoto, Dai Mochizuki, Kozue Kumagai, Masato M. Maitani, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Visible-light-induced electron transfer between alternating stacked layers of tungstate and titanate mediated by excitation of intercalated dye molecules., *Phys. Chem Chem Phys*, vol. 16, pp. 872-875, Jan. 2014. (査読有)
- Zhi Chen, Dai Mochizuki, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Facile synthesis of bimetallic Cu-Ag nanoparticles under microwave irradiation and their oxidation resistance., *Nanotechnology*, vol. 24, no. 26, pp. 265602, Jun. 2013. (査読有)
- Dai Mochizuki, Motohiko Sugiyama, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Rigidochromic Phosphorescence of  $[Ir(2\text{-phenylpyridine})_2(2,2'\text{-bipyridine})]^+$  in  $C16TMA^+$ : Layered Silicate and Its Förster Resonance Energy Transfer, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, No. 13, pp. 2324-2329, May. 2013. (査読有)
- Dai Mochizuki, Shinichi Tamura, Hiroaki Yasutake, Tomoharu Kataoka, Kazunori Mitsuo, Yuji Wada. A Photostable Bi-Luminophore Pressure-Sensitive Paint Measurement System Developed with Mesoporous Silica Nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, No. 4, pp. 2777-2781, Apr. 2013. (査読有)
- Masato M. Maitani, Conghong Zhan, Dai Mochizuki, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Influence of Co-existing Alcohol on Charge Transfer of  $H_2$  Evolution under Visible Light with Dye-sensitized Nanocrystalline  $TiO_2$ , *Appl Catal B*, Vol. 140-141, Page 406, 2013. (査読有)
- Masato M. Maitani, Tomoharu Inoue, Yohei Tsukushi, Niklas D. J. Hansen, Dai Mochizuki, Eiichi Suzuki, Yuji Wada.

- Collaborational Effect of Heterolitic Layered Configuration for Enhancement of Microwave Heating, Chem. Commun., Vol. 49, No. 92, Page 10841, 2013. (査読有)
9. Masato M. Maitani, Conghong Zhan, Ching-Chun Huang, Chi-Chang Hu, Dai Mochizuki, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Influence of Coexisting Electron Donor Species on Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light, Bull. Chem. Soc. Jpn., The Chemical Society of Japan, Vol. 85, No. 12, pp. 1268-1276, Dec. 2012. (査読有)
  10. Dai Mochizuki, Masashi Shitara, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Local Thermal Nonequilibrium on Solid and Liquid Interface Generated in a Microwave Magnetic Field, Chemistry Letters, Vol. 41, No. 11, pp. 1409-1411, Nov. 2012. (査読有)
  11. Shinichiro Fuse, Hiroaki Tago, Masato M. Maitani, Yuji Wada, Takashi Takahashi. Sequential Coupling Approach to the Synthesis of Nickel(II) Complexes with N-aryl-2-amino Phenolates, ACS Combinatorial Science, Vol. 14, No. 10, page 545-550, Aug. 2012. (査読有)
  12. Chen Xu, Dai Mochizuki, Yuta Hashimoto, Takehisa Honda, Yasunori Tsukahara, Tomohisa Yamauchi, Yuji Wada. Luminescence of ortho-Metalated Iridium Complexes Encapsulated in Zeolite Supercages by the Ship-in-a-Bottle Method, European Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 2012, No. 19, pp. 3113-3120, Jul. 2012. (査読有)
  13. Dai Mochizuki, Kozue Kumagai, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Alternate Layered Nanostructures of Metal Oxides by a Click Reaction, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 51, No. 22, pp. 5452-5455, May. 2012. (査読有)
  14. Conghong Zhan, Masato M. Maitani, Dai Mochizuki, Eiichi Suzuki, Yuji Wada. Dye-sensitized H<sub>2</sub> Evolution over TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Depending on Electron Donors, Chemistry Letters, Vol. 41, No. 4, pp. 423-424, Apr. 2012. (査読有)
- [学会発表](計 27 件)
1. 米谷 真人, 尾込 裕平, 布施 新一郎, 野上 顕吾, 望月 大, 鈴木 榮一, 早瀬 修二, 加藤 隆二, 高橋 孝志, 和田 雄二. アナターゼ型酸化チタン表面の D-pi-A 系有機色素吸着形態による色素増感太陽電池の電子移動特性への影響, 日本化学会第 94 春季年会, 28/3/2014(名古屋).
  2. 米谷真人, 田中恵多, 鈴木康平, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 酸化チタン結晶面による色素増感型太陽電池での界面電子移動制御, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 3/29/2013(仙台).
  3. 米谷真人, 徐晨, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 異方性酸化チタン粒子による配向ナノ空間構築および光エネルギー移動制御と色素増感系への応用, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 3/29/2013(仙台).
  4. 鈴木康平, 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 色素増感太陽電池におけるコバルト錯体電解質系での TiO<sub>2</sub> 結晶面による固-液界面電子移動制御, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 3/27/2013(厚木).
  5. 米谷真人, 鈴木康平, 橋本啓太郎, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. アナターゼ酸化チタン結晶面による電子移動制御を応用した色素増感太陽電池の効率化, 光化学討論会年会, 9/11/2013(愛媛).
  6. 橋本啓太郎, 米谷真人, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 色素増感型太陽電池の電子移動特性におけるアナターゼ型酸化チタン{001}結晶面の影響, 電気化学会秋季大会, 9/27/2013(東京).
  7. 米谷 真人, 田中 恵多, 鈴木 康平, 橋本 啓太郎, 望月 大, 鈴木 榮一, 和田雄二. 結晶面制御されたアナターゼ TiO<sub>2</sub> を利用した色素増感系の電子移動制御, 電気化学会秋季大会, 9/27/2013(東京).
  8. 鈴木康平, 米谷真人, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 色素増感太陽電池におけるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> {001}結晶面によるコバルト錯体電解質への逆電子移動抑制, 電気化学会秋季大会, 9/27/2013(東京).
  9. 橋本啓太郎, 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. アナターゼ型酸化チタンナノ多孔質電極の結晶面による色素増感型太陽電池特性への影響, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  10. 佐藤広和, 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 結晶面制御による異方性板状酸化チタン成長と色素増感型太陽電池への応用, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  11. 笹木亮, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. カーボン充填ゼオライト/ゼオライト コアシェル構造の形成とマイクロ波照射による利用, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  12. 岸本史直, 和田雄二, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一. 色素挿入 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 交互積層ナノ構造体中での可視光誘起電子移動, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  13. 米谷 真人, 田中恵多, 望月 大, 鈴木 榮一, 和田 雄二. 色素増感太陽電池で

- の酸化チタン{001}面による色素 - 酸化チタン界面電子移動特性への影響, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 3/27/2013(厚木).
14. 橋本啓太郎, 米谷真人, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 色素増感太陽電池におけるアナターゼ型酸化チタン{001}面の電子移動過程への影響, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  15. 佐藤広和, 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 異方性アナターゼ酸化チタンからなる秩序ナノ構造体の構築, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  16. 岸本 史直, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. チタン酸ナノシート-ローダミン B-タングステン酸ナノシートの交互積層と可視光誘起電子移動, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  17. 鈴木康平, 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. 色素増感太陽電池におけるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub>{001}結晶面によるコバルト錯体電解質への逆電子移動の特性, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  18. 米谷真人, 田中恵多, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. アナターゼ型酸化チタンの結晶面を利用した色素増感太陽電池の電子移動特性制御, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  19. 望月大, 熊谷禎, 岸本史直, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. 金属酸化物交互積層体を利用した光電荷分離の制御, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6/14/2013(東京).
  20. 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. クリックケミストリーを利用した金属酸化物ヘテロ積層体の合成, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  21. 米谷 真人, 田中恵多, 鈴木康平, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. アナターゼ型酸化チタンの{001}面による色素増感型太陽電池の電子移動特性制御, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  22. 和田雄二. 高効率光エネルギー変換を目指すナノハイブリッド構造, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  23. 和田雄二. まとめと展望(マイクロ波利用化学の将来に向けて), 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
  24. 羽石直人, 米谷真人, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. エチルベンゼンの触媒的脱水素反応におけるマイクロ波効果,

日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).

25. 井上智晴, 米谷真人, 望月大, 鈴木榮一, 和田雄二. シングルモード型マイクロ波加熱による酸化チタンナノ多孔質薄膜の迅速焼成, 日本化学会第 93 回春季年会, 3/22/2013(滋賀).
26. 布施新一郎, 杉山栄, 田中恵多, 米谷真人, 和田雄二, 田作優美, 尾込裕平, 早瀬修二, 高橋孝志. ワンポットパラジウムカップリング反応を駆使する太陽電池用色素ライブラリーの迅速構築と機能評価, 第 101 回有機合成シンポジウム, 6/4/2012(神奈川).
27. 布施新一郎, 杉山栄, 田中恵多, 米谷真人, 和田雄二, 田作優美, 尾込裕平, 早瀬修二, 高橋孝志. ワンポットパラジウムカップリング反応を駆使する太陽電池用色素ライブラリーの迅速構築と機能評価, 第 9 回「次世代の太陽光発電シンポジウム」, 5/31/2012(京都).

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

和田 雄二 (WADA Yuji)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 40182985

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：