

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760637

研究課題名(和文)有機修飾層状無機酸化物を利用した新奇ナノヘテロ構造の創製

研究課題名(英文)Creation of novel nanoconjugation using organic modified layered inorganic oxides

研究代表者

望月 大(Mochizuki, Dai)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90434315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物種をナノ接合させると、機能の向上や新たな機能の発現が期待できる。ナノ接合での最適な組み合わせの一つに、チタン酸とタンゲステン酸を複合した光触媒がある。ナノ接合をナノスケールで精密に配置すると、機能の改善や新規物性の発現が期待できる。本研究では、クリック反応を利用した1ステップで交互積層ナノ構造を形成する手法を提案する。

研究成果の概要(英文)：The nanoconjugations of 2 metal-oxides are expected to enhance and innovate their functionalities and properties. One of the best candidates for nanoconjugation is a photocatalyst consisting of titanium and tungsten oxide. Nanoconjugations precisely arranged on a nanometer scale are crucial for improved function and the development of new properties. To realize the new methodology of alternating nanoconjugation, we focused on click chemistry. Click chemistry is a reaction used to easily form stable connections between specific functional groups. The present study proposes a new methodology to realize alternating multilayer powders using a thiol-ene reaction.

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：光触媒 ナノ接合 層状無機酸化物 クリック反応

1. 研究開始当初の背景

石油資源の乏しい我が国では、化石燃料の有効活用に向け、再生可能なエネルギー製造が優先順位の高い研究課題である。太陽光を用いた水の完全分解は、水素エネルギーを利用する手法として多くの注目を集めており、近年では可視光下で作動する光触媒の開発が進んでいる。本研究では、新奇光触媒を目指した新規ナノ複合体を創製することを目的としている。

酸化チタンから光照射により水から水素と酸素の生成が確認された本多-藤嶋効果を発見してから、数多くの光触媒研究が進んできている。酸化チタンを代表とする金属酸化物半導体は、その組成・結晶構造に由来するバンド構造を形成する。TiO₂の光触媒活性向上に向けて、WO₃やV₂O₅などとの複合化が試みられ、電子と正孔の再結合を抑制することで実際に光触媒能の向上が示されている。しかしながら、これらの試みの多くは、混合系であり、水素発生サイトと酸素発生サイトの距離を自在に設計するには至っていない。より一段の光触媒能の向上を目指すためには、水素発生サイトと酸素発生サイトの機能をナノメートルスケールの近接な位置に分離した新材料を創出する必要があると考える。

申請者はこれまで、層状ケイ酸化合物に合理的に有機修飾することで、ケイ酸骨格構造を精緻に設計することに成功している(*J. Am. Chem. Soc.* 2008, 2005, *Chem. Mater.* 2006)。これらの研究において、層状という二次元構造は、ナノ構造の構築ユニットとして利用され、分子レベルで高度に制御された新奇ナノ構造構築に大きく寄与している。本研究課題では、光触媒応用を目的とし、これらの手法を層状チタン酸塩や他の層状金属酸化物へ展開し、異種の金属酸化物層をナノメートルスケールで交互に積層した新奇ナノハイブリッド型光触媒の創出を目的としている。

異種金属酸化物層を交互に積層させる手法として、クリックケミストリーに着目する。クリックケミストリーは、シートベルトがカチッと音をたてて(clicking)はまるかのよう、2つの分子が共有結合を形成し、新たな分子を創製するアプローチである。二種の分子をつなぐ反応として、アルキンとアジドの付加環化反応は、水溶液中かつ温和な条件下で反応が進行し、得られた結合は熱力学的に安定であることから、有機合成や有機高分子合成分野では多く用いられている。本研究課題では、クリックケミストリーの手法を層状金属酸化物に適用し、新規ナノハイブリッドを合成するとともに、光触媒へ応用する。

2. 研究の目的

金属酸化物種をナノメートルスケールで

精密に配置すると、機能の向上や新たな機能の発現が期待できる。層状化合物のような2次元構造やゼオライトのような3次元構造は、その構造が形成する空間を利用するホスト材料として有用である。特に、光合成や太陽電池などの応用には、光照射により誘起された励起種を自己失活せずに取り出すため、精密に制御されたナノ構造が必要となっている。本研究では、無機酸化物ナノ構造体を用いた光エネルギーの取り出しを目的に、1) シリカナノ空間に閉じ込めた高エネルギー励起種の取り出しと2) 層状金属酸化物交互積層体を用いた光誘起電荷分離について検討する。

層状ケイ酸塩はゲスト分子を配列させるのに適したホスト化合物として利用可能である。一方、Ir錯体は周囲環境に反応して発光特性が変化する性質を持つため、ゲスト分子として、層状ケイ酸塩層間に導入することで、エネルギー移動特性の制御が可能であると考えられる。本研究では層状ケイ酸塩層間にイオン交換によりイリジウム錯体を導入することで、錯体の発光スペクトルは溶液中の錯体の発光スペクトルよりも短波長側へとシフトした。この高エネルギー量子を取り出すため、テトラセンへのエネルギー移動を検討した。

また、光励起による金属酸化物バンド構造の電荷分離状態の制御は光触媒や人工光合成に重要である。電荷分離制御の一つとして、複数の金属酸化物種のナノメートルでの精密配置がある。本研究では、クリック反応を利用した1ステップで交互積層ナノ構造を形成する手法を提案する。クリック反応の一種であるチオール-エン反応は、チオール基とアルケン基が高収率に反応するため、官能基を導入したナノシートの交互積層体が形成する。さらに、本手法で得られる交互積層体は、層間に導入するアルキル鎖炭素数を変化させて交互積層体を合成することが可能となる。本研究では、層間に導入したアルキル鎖炭素数を変化させ、層間距離を任意に制御した交互積層体を合成するとともに、得られた交互積層体の光触媒能や光励起電荷分離状態を評価する。

3. 研究の方法

イリジウム錯体-シリカナノ構造体からの光励起エネルギー移動

2.8mM のイリジウム錯体(Ir(ppy)₂(bpy)⁺)/アセトニトリル溶液中に hexadecyl trimethylammonium ion を層間に導入した層状ケイ酸塩オクトシリケートを分散させ、それぞれ室温条件下、還流条件下、オートクレーブ中 120 でイオン交換し、Ir(ppy)₂(bpy)⁺-C₁₆TMA-octosilicate を合成した。その後、層状ケイ酸塩オクトシリケート-

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 複合体を、異なる濃度のテトラセン溶液に加え、Arバブリングした後、溶液の発光スペクトルを測定した（励起波長:340nm）。

金属酸化物交互積層の光誘起電荷分離

オクチルアミンにより層間拡張した層状チタン酸と層状タングステン酸を、アリルトリメトキシシラン、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランでそれぞれ修飾した。修飾した層状金属酸化物はN,N-ジメチルホルムアミドに分散させ剥離させた後、ラジカル開始剤を加えて80℃に加熱し、チオール-エン反応により交互積層体を合成した。

得られた交互積層体をメチレンブルー(MB)のエタノール溶液に分散し、層間に吸着させた。MBを吸着した試料に波長290nm以上の光を照射し、光分解による光触媒活性を評価した。

4. 研究成果

イリジウム錯体-シリカナノ構造体からの光励起エネルギー移動

層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 複合体の吸収スペクトルにおいてイリジウム錯体由来のMLCTが370nm付近に観測された。複合体の発光スペクトルは、層間への導入量により変化し、それぞれ528nm、542nm、564nmの可視光領域において発光が確認された(図1)。以上から層状ケイ酸塩中にイリジウム錯体が合成されたことが確認された。また、生成物の発光の量子収率は均一系と比較して2倍に向上し、発光の最大吸収波長は均一系(582nm)と比較して短波長側にシフトすることが分かった。

複合体からのエネルギー移動を検討するため、複合体をテトラセン溶液へ分散させ、光誘起エネルギー移動を検討した。 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 錯体の溶液を用いた場合には発光スペクトル強度は変化しなかったが、層状ケイ酸塩- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 錯体複合体の場合にはエネルギー移動に由来する発光強度の減

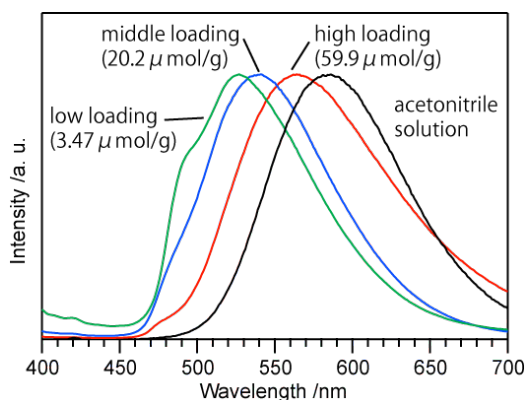


図 1. 層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}^+$ 複合体の発光スペクトル(励起光 365 nm)

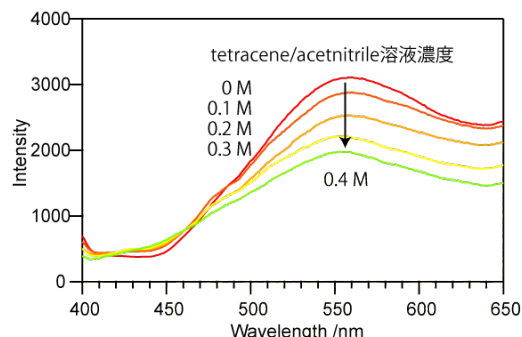


図 2. 層状ケイ酸塩オクトシリケート- $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}^+$ 複合体を異なるテトラセン/アセトニトリル溶液の発光スペクトル(励起光 340 nm)

少が観測された。(図2)この現象は、複合体では励起三重項での緩和過程が抑制され発光スペクトルが高エネルギー状態を維持して、ブルーシフトを起こしたために、テトラセンの吸収スペクトルとの重なりが生じ、エネルギー移動が可能になったためと考えられる。

さらに、イリジウム錯体を ship-in-a-bottle 合成法によりゼオライト細孔内に合成し、長寿命のりん光発光を得るとともに、電子リレー剤を導入し、ゼオライト細孔内の励起電子をゼオライト粒子の外に取り出すことにも成功した。

金属酸化物交互積層の光誘起電荷分離

反応後の生成物のX線回折では $d=1.58$ nmに、層に垂直な方向の規則構造に由来するピークが確認できた。このピークは有機修飾したチタン酸あるいはタングステン酸単独の層構造とは異なる位置にあらわれた。したがって、有機修飾した層状金属酸化物は剥離し、交互積層して新たな層構造を構築したと推測される。さらに、ナノシートに水平な方向の規則構造に由来するピーク(図3)は反応前後でそのまま残っており、ナノシートの結晶構造は壊れていないと言える。SEM観察では数百nmのサイズのナノシートが積層している様子が見られた。TEM観察でも層構造が確認でき、EDXではTiとWが約1対1のモル比で含まれるとわかった。また、IR、 ^{13}C CP/MAS NMRで、チオール-エン反応後、アルケン基のピークが減少し、目的の反応が進行していることが確認できた。

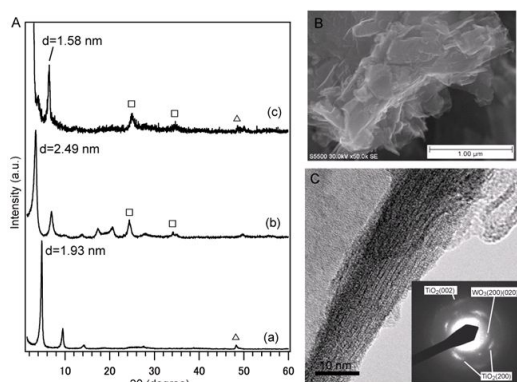


図 3. (A) XRD パターン (a)アルケン修飾チタン酸, (b)チオール修飾タングステン酸, (c)クリック反応生成物。クリック反応後のSEM像(B)とTEM像(C)

また、層間に固定化するアルキル鎖炭素数を増加させると層間距離が増加することがX線回折により示された。この層間距離の変化により、光触媒能は距離が短い時に活性が高いことが分かった。この活性の向上は、金属酸化物の伝導帯の電子がホッピングし、層状金属酸化物内での電荷分離が促進しているためと考えられる。金属酸化物の伝導帯電子のホッピング挙動は、伝導帯に留まっている電子を近赤外吸収により定量化することにより(図4)、スルースペースモデルでホッピングすることが確認された

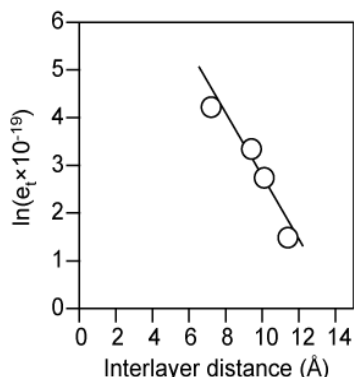


図 4. 交互積層体の層間距離と電子移動量の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6件)

1. Chen Xu, Dai Mochizuki, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Electron Transfer from Excited [Ir(2-phenylpyridyl)₃] through a Coexisting Electron Relay in Zeolite, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2014, pp. 1470-1476, Feb. 2014.(査読有)
2. 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)

3. Dai Mochizuki, Motohiko Sugiyama, Masato M. Maitani, Yuji Wada. Rigidochromic Phosphorescence of [Ir(2-phenylpyridine)₂(2,2'-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)
 4. 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)
 5. 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)
 6. 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)
- 〔学会発表〕(計 6件)
1. 望月大, 徐晨, 杉山元彦, 熊谷積, 岸本史直, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. 金属酸化ナノ構造体を用いた光誘起電荷分離, 第 29 回ゼオライト研究発表会, 11/28/2013(仙台).
 2. 望月大, 熊谷積, 岸本史直, 米谷真人, 鈴木榮一, 和田雄二. 層状金属酸化物交互積層体を利用した光誘起電荷分離, 2013 年光化学討論会, 9/11/2013(愛媛).
 3. 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).
 4. 望月大, 熊谷積, 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).
 5. 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).
 6. 岸本史直, 和田雄二, 望月大, 米谷真人, 鈴木榮一. 色素挿入 TiO₂/WO₃ 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).
〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 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 0 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

望月 大 (MOCHIZUKI Dai)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 90434315

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: