

新しい動作原理に基づいた光化学エネルギー 変換材料の開発

Toward Solar-Fuel Production using Inorganic Molecular Photocatalysts Driven by MMCT Excitation

中村 龍平 東京大学大学院工学系研究科 助教
Ryuhei NAKAMURA, Department of Applied Chemistry, the University of
Tokyo, Assistant Professor

1. 研究の概要

本研究では、金属 - 金属電荷移動遷移 (MMCT) の光学特性に着目したヘテロ 2 核金属からなる無機分子光触媒材料について検討を行った。メソポーラスシリカ細孔内に合成した Ti(IV)-O-Ce(III)/SiO₂ 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。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 TiO₂ と比較して、5 倍以上の高い量子収率を示した。またヘテロ 2 核金属を多核金属酸化物系へと展開することで、光駆動の多電子移動触媒の開発をおこなった。

2. Abstract

The first photocatalysis operated by the visible-light induced metal-to-metal charge transfer (MMCT) has been demonstrated for the Ti(IV)/Ce(III) bimetallic assemblies synthesized on the pore of mesoporous silica. Photocatalytic experiments using the oxidative decomposition of 2-propanol showed that the quantum efficiency for Ti(IV)/Ce(III) bimetallic photocatalysts was remarkably higher than that for the one of the most active visible-light sensitive photocatalysts, nitrogen-doped TiO₂.

1. 研究目的

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。

2. 研究経過

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。担持材料として、界面活性剤(CTABr)を鋳型として合成したメソポーラスシリカ(MCM-41)を用いた。細孔内壁上におけるTi(IV)-O-Ce(III)サイトは、内壁に前もって担持した単一 TiO_4 サイトのTi-OH基にCe(III)イオンを酸素架橋させることで合成した。ここで、金属イオンの組み合わせとして

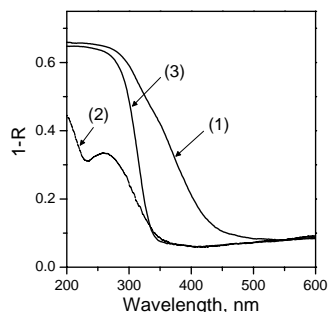


図1、拡散反射UV-visスペクトル(1) Ti/Ce₂核, (2) Ceのみ, (3) Tiのみ

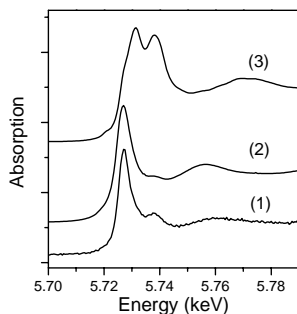


図2、Ce L_{III}-edge XANES スペクトル (1) Ti/Ce-MCM-41, (2) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (3) CeO_2 粉末

Ti(IV)とCe(III)を選択した理由は、それぞれの標準酸化還元電位より($E^0(\text{TiO}_2/\text{Ti}^{3+}) = -0.67 \text{ V}$ 、 $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.72 \text{ V}$)、酸素分子を電子受容体とした有機物酸化分解反応が可視光下で進行することが期待できるためである。

図1(1)にMCM-41の細孔内に合成したTi(IV)-O-Ce(III)の拡散反射UV-visスペクトルを示す。TiO₄担持MCM-41にCe(III)イオンを担持することで紫外から540 nmにかけ

て新しい吸収が現れた。これは SiO₂ に Ce(III)を担持した時には観測されなかったことから(図 1(2))、MMCT バンドに帰属される。図 2(1)に Ti/Ce-MCM41 の Ce L_{III}-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを示す。標準試料(図 2(2))として測定した Ce(III)NO₃ 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 であることが分かる。これは、Ti/Ce-MMCT において Ce(III)が電子ドナーとして働いていることを示す結果である。

引き続き、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 O₂ (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 の照射によって、Acetone と CO₂ の生成が観測された。Acetone と CO₂ の生成量は時間と共に増加し、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 CO₂ の生成は観測されなかった。これらの結果は、ヘテロ

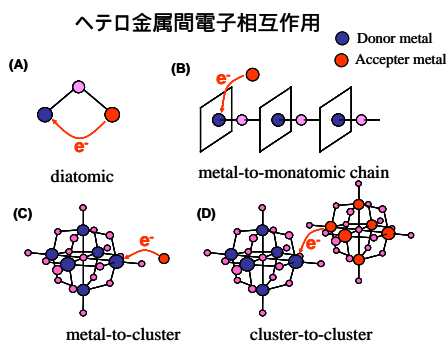


図 3. 金属間電荷移動を利用した多核系分子光触媒材料

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 TiO₂ 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。

3. 今後の課題と発展

Ti(IV)/Ce(III)光材料の動作原理の分光学的検討、ならびに合成手法の改善による高活性化が当面の目標として挙げられる。しかし、Ti(IV)/Ce(III)光材料は、MMCT 駆動型光触媒の有用性を示すのに最適な材料ではあったが、光エネルギー変換型の反応

を駆動させるためには、多くの課題が残っている。そこで今後はこの光触媒材料を二核系から多核系へと展開する(図3)ことによって、二核系では原理的に不可能であった多電子移動過程を可視光照射下で駆動させることを目的とする。多電子移動過程は一電子逐次反応と比較して活性化障壁を大幅に減少させることが可能であり、その重要性は自然界における酵素触媒反応からも明らかである。したがって多核系への展開によって、デザインの柔軟性と光耐久性の両方を兼ね備えた新規な光エネルギー変換無機材料の創生が期待される。

4. 発表論文リスト

- (1) 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.
- (2) A. Okamoto, R. Nakamura, H. Osawa, K. Hashimoto
“Anchored Oxo-Bridged Bimetallic Complexes, (SiO)₃-Ti-O-Fe(corrole), on Silica Mesopores as

Multi-Electron-Transfer Photosystems”

The Journal of Physical Chemistry C, **2008**, 112, 19777–19783

(3) 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.