

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/166951 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 11/02 (2006.01) B01J 35/45 (2024.01)  
A62D 3/15 (2007.01) B82Y 20/00 (2011.01)  
A62D 3/34 (2007.01) C07C 309/17 (2006.01)  
A62D 3/176 (2007.01) C07F 1/08 (2006.01)  
B01J 31/28 (2006.01) A62D 101/22 (2007.01)  
B01J 35/39 (2024.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004156

(22) 国際出願日: 2024年2月7日(07.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2023-017884 2023年2月8日(08.02.2023) JP

(71) 出願人: 学校法人立命館(THE RITSUMEIKAN TRUST) [JP/JP]; 〒6048520 京都府京都市中京区西ノ京東柵尾町8番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 小林 洋一 (KOBAYASHI, Yoichi); 〒5258577 滋賀県草津市野路東1丁目1番1号立命館大学びわこ・くさつキャンパス内 Shiga (JP). 有馬 佑蔵 (ARIMA, Yuzo); 〒5258577 滋賀県草津市野路東1丁目1番1号立命館大学びわこ・くさつキャンパス内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAOKI, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (JP).

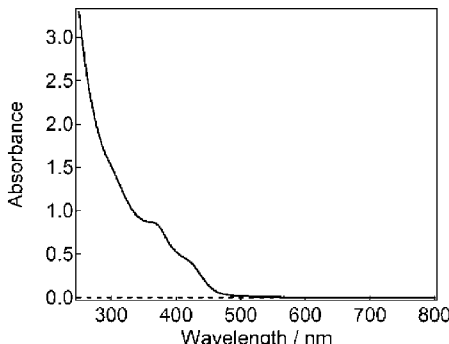
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: NANOPARTICLES FOR HYDRATED ELECTRON GENERATION, FOR HALOGEN-CONTAINING ORGANIC MATERIAL DECOMPOSITION, AND FOR PHOTOCROMIC MATERIALS

(54) 発明の名称: 水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、フォトクロミック材料用のナノ粒子

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides nanoparticles for hydrated electron generation, for halogen-containing organic material decomposition, or for photochromic materials comprising nanoparticles having an organic ligand represented by general formula (2):  $-S-R^{21}-COOH$  (in formula (2),  $R^{21}$  represents a C1 to 20 organic group) on the surface of particles represented by general formula (1):  $CdX$  (in formula (1), X represents a group 16 element).

(57) 要約: 一般式(1):  $CdX$  [式(1)中、Xは、第16族元素を示す。]で表される粒子の表面に、一般式(2):  $-S-R^{21}-COOH$  [式(2)中、 $R^{21}$ は、炭素数1~20の有機基を示す。]で表される有機配位子を有する、ナノ粒子を含む、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトクロミック材料用のナノ粒子である。

WO 2024/166951 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、フォトクロミック材料用のナノ粒子

### 技術分野

[0001] 本発明は、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトクロミック材料用のナノ粒子、そのナノ粒子を含む分散体などに関する。

### 背景技術

[0002] 水和電子は、アルカリ金属類と同程度の高い還元電位（ $-2.9\text{ V vs NHE}$ （標準水素電極に対して））と、分子間反応を起こすために十分な長さの寿命（約  $1\ \mu\text{s}$ ）とを有することから、難分解性のハロゲン系物質の分解反応、並びに窒素又は二酸化炭素の固定化などの、種々の化学反応分野で、近年注目されている。

[0003] しかし、一般的に水和電子生成のために、フェムト秒パルスレーザー及び真空紫外光照射装置等の、高エネルギーで大型、かつ、非常に高価な光源が必要である（非特許文献1参照）。

[0004] 比較的低強度の光源による水和電子の生成も報告されているが、イリジウム触媒などのレアメタルが用いられており、コスト及び持続可能性等を考慮すれば産業技術として実用化することは困難である（非特許文献2参照）。

従って、より汎用性に優れた材料で、水和電子を発生可能な方法が望まれる。

そのようなより汎用性に優れた材料は、ハロゲン含有有機材料分解に利用できることが好ましい。また、そのようなより汎用性に優れた材料は、フォトクロミック材料に利用できることが好ましい。そのようなより汎用性に優れた材料は、学術的にも工業的にも非常に興味深い。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1 : Chem. Rev. 2012, 112, 5553 - 5577.

特許文献1 : J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 5, 2122 - 2127.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、より低エネルギーで、より小型、より安価な光源を用いて、水和電子を生成することができ、イリジウムなどのレアメタルを含まず、よりコストが安く及びより持続可能性に優れ（カンントリーリスクがより低く）、より汎用性に優れる材料を用いる、水和電子の生成方法、並びにそのより汎用性に優れる材料を提供することを目的とする。更に、本発明は、その水和電子の生成方法を用いる、含フッ素化合物の分解方法を提供することを目的とする。また、本発明は、その汎用性に優れる材料を含む、フォトクロミック材料なども提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、特定のナノ粒子は、イリジウムなどのレアメタルを含まず、よりコストが安く及びより持続可能性に優れ（カンントリーリスクがより低く）、より汎用性に優れるにもかかわらず、その特定のナノ粒子を用いると、より低エネルギーで、より小型、より安価な光源を用いて、水和電子を生成することができ、上記課題を解決できることを見出した。本発明者らは、かかる知見に基づきさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。尚、その特定のナノ粒子は、フォトクロミック材料として利用することができることも見出し、汎用性に優れることも見出した。

[0008] 本明細書は、下記の実施形態を含む。

1. 下記一般式 (1)



[式 (1) 中、Xは、第16族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式 (2)



[式(2)中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ もしくは炭素数1～6の有機基を示す。

]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトクロミック材料用のナノ粒子。

2. 下記一般式(1')



[式(1')中、 $X$ は、第16族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式(2')



[式(2')中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数3～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示し、又は、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、炭素数1～6の有機基を示す。]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、ナノ粒子。

3.  $R^{21}$ は、炭素数1～6の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示す、上記1に記載のナノ粒子。

4. 前記 $X$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$ 又は $Te$ から選択される少なくとも1種である、上記1～3のいずれか1つに記載のナノ粒子。

5. 平均粒子径が1nm以上100nm以下である、上記1～4のいずれか1つに記載のナノ粒子。

6. 前記粒子に、遷移金属がドーピング及び/又は吸着されている、上記1～5のいずれか1つに記載のナノ粒子。

7. 前記式(1)又は(1')における $Cd$ に対する、前記遷移金属のドーピング率が、0.01～10.0mol%である、上記6に記載のナノ粒子。

8. 上記1～7のいずれか1つに記載のナノ粒子が水に分散している、ナノ粒子水分散体。

9. 上記1～7のいずれか1つに記載のナノ粒子が分散媒に分散している

ナノ粒子分散体であり、ナノ粒子分散体中のナノ粒子の含有量は、分散体を100質量%として、0.005～30質量%である、ナノ粒子分散体。

10. 上記8又は9に記載のナノ粒子分散体の温度は、0～70℃である、ナノ粒子分散体。

11. 水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトリソグロミック材料用の上記2、及び2を引用する4～7のいずれか1つに記載のナノ粒子

12. 上記1、1を引用する3～7、及び11のいずれか1つに記載の水和電子発生用ナノ粒子を使用する、水和電子発生方法。

13. 上記1、1を引用する3～7、及び11のいずれか1つに記載の水和電子発生用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射することを含む、上記12に記載の水和電子発生方法。

14. 上記1、1を引用する3～7、及び11のいずれか1つに記載のハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子を使用する、ハロゲン含有有機材料分解方法。

15. 上記1、1を引用する3～7、及び11のいずれか1つに記載のハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射して、ハロゲン含有有機材料のハロゲン-炭素結合を切断することを含む、ハロゲン含有有機材料分解方法。

## 発明の効果

[0009] 本発明の実施形態のナノ粒子を用いると、より低エネルギーで、より小型、より安価な光源を用いて、水和電子を生成することができ、そのナノ粒子は、イリジウムなどのレアメタルを含まず、よりコストが安く及びより持続可能性に優れ（カントリーリスクがより低く）、より汎用性に優れる。更に、本発明の実施形態のナノ粒子を用いて、含フッ素化合物の分解方法を提供することができ、また、フォトリソグロミック材料なども提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施例1のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図2]図2は、実施例1のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。

[図3]図3は、実施例1のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶のXRDスペクトルを示す。

[図4]図4は、実施例1のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶+PFOSに、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。

[図5]図5は、実施例1のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶+PFOSに、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。

[図6]図6は、実施例2のMPA配位CuドーブCdSナノ結晶+PTFEに、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。

[図7]図7は、実施例3のMPA配位CdSナノ結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。

[図8]図8は、実施例3のMPA配位CdSナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。

[図9]図9は、実施例3のMPA配位CdSナノ結晶のXRDスペクトルを示す。

[図10]図10は、実施例3のMPA配位CdSナノ結晶+PFOSに、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。

[図11]図11は、比較例1のCuドーブCdSナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。

[図12]図12は、比較例1のCuドーブCdSナノ結晶のXRDスペクトルを示す。

[図13]図13は、比較例1のCuドーブCdSナノ結晶+PFOSに、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、一の要旨において、

下記一般式（１）



[式（１）中、Xは、第１６族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式（２）



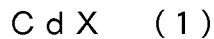
[式（２）中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数１～２０の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ もしくは炭素数１～６の有機基を示す。

]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、ナノ粒子を提供し、

そのナノ粒子は、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフオトクロミック材料用として好ましく使用することができる。

[0012] 本発明の一の実施形態のナノ粒子は、下記一般式（１）



[式（１）中、Xは、第１６族元素を示す。]

で示される。

上記一般式（１）中、Xは、第１６族元素を示す。具体的には、Xとして、O、S、Se、Teから選択される少なくとも１種を例示することができ、O、S、Se、Teから選択される少なくとも１種が好ましい。地球に豊富にある資源であり、化学的な安定性がより高いという理由から、O、Sがより好ましい。Xは、一種単独でも、２種以上を組み合わせてもよい。

[0013] 本発明の上記実施形態のナノ粒子は、遷移金属がドーピング及び／又は吸着されていてもよい。ナノ粒子は、遷移金属がドーピングされている場合、CdXで示される粒子核において、Cdの一部が遷移金属で置き換えられている。ナノ粒子は、遷移金属が吸着されている場合、CdXで示される粒子核の表面に、遷移金属が吸着している。ナノ粒子は、遷移金属がドーピングされていてもよいし、遷移金属が吸着されていてもよいし、又は、遷移金属がドーピングされ、かつ、遷移金属が吸着されていてもよい。

[0014] そのような遷移金属は、本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り特に



限定されることはないが、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、銅、アルミニウム、モリブデン、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、銀、ビスマス、インジウムなどを例示することができる。遷移金属として、カドミウムのイオン半径に近く、また正孔をトラップしやすいという理由から、銅、マンガンが好ましく、銅がより好ましい。遷移金属は、1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

[0015] 遷移金属のドーパ率は、Cd元素及び遷移金属元素のモル数の合計を100モル%として、0.01モル%以上であることが好ましく、0.1モル%以上であることがより好ましく、0.5モル%以上であることが更に好ましく、1.0モル%以上であることが更に好ましい。

遷移金属のドーパ率は、Cd元素及び遷移金属元素のモル数の合計を100モル%として、30.0モル%以下であることが好ましく、20.0モル%以下であることがより好ましく、10.0モル%以下であることが更に好ましい。

遷移金属のドーパ率が上述の数値範囲内である場合、水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができる。

上記ドーパ率は、ナノ粒子について、X線蛍光分析を行うことで得ることができる。

[0016] 遷移金属の吸着量は、Cd元素のモル数の合計を100モル%として、0.01モル%以上であることが好ましく、0.1モル%以上であることがより好ましく、0.5モル%以上であることが更に好ましく、1.0モル%以上であることが更に好ましい。

遷移金属の吸着量は、Cd元素のモル数の合計を100モル%として、30.0モル%以下であることが好ましく、20.0モル%以下であることがより好ましく、15.0モル%以下であることが更に好ましい。

遷移金属の吸着量が上述の数値範囲内である場合、水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができる。

[0017] 遷移金属の吸着は、本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り特に制限

されることはないが、C d Xで示される粒子の核の表面に、遷移金属が吸着されればよく、物理吸着されることが好ましい。物理吸着の形態は必ずしも明確でないが、C d Xで示される粒子の核の表面において、遷移金属がファンデルワールス力等の電気的作用などによって吸着する形態を例示できる。

[0018] 本発明の上記実施形態のナノ粒子は、その表面に、下記一般式(2)



[式(2)中、R<sup>21</sup>は、NH<sub>2</sub>もしくはOHで置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、R<sup>22</sup>は、Hもしくは炭素数1～6の有機基を示す。

]

で表される有機配位子を有する粒子を含む。

[0019] 上記一般式(2)中、R<sup>21</sup>は、NH<sub>2</sub>もしくはOHで置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示す。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、炭素数1～20の有機基は制限されることはなく、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。

脂肪族炭化水素基として、例えば、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基がより好ましい。

[0020] 炭素数1～20の有機基は、NH<sub>2</sub>もしくはOHで置換されていてもよい。NH<sub>2</sub>もしくはOHは、少なくとも1つであってよく、1つであることが好ましい。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、R<sup>21</sup>は、NH<sub>2</sub>もしくはOHに含まれる窒素又は酸素の他に、窒素、硫黄、酸素等の元素を含んでもよい。

[0021] R<sup>21</sup>の炭素数は1以上であることが好ましい。R<sup>21</sup>の炭素数は20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ましい。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、R<sup>21</sup>の炭素数は、上述の範囲であることがより好ましい。R<sup>21</sup>の炭素数は、1～3であることが更に好ましい。

[0022] 上記一般式(2)中、 $R^{22}$ は、Hもしくは炭素数1～6の有機基を示す。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、炭素数1～6の有機基は制限されることはなく、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。

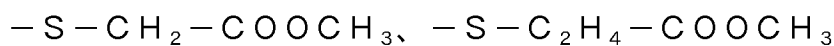
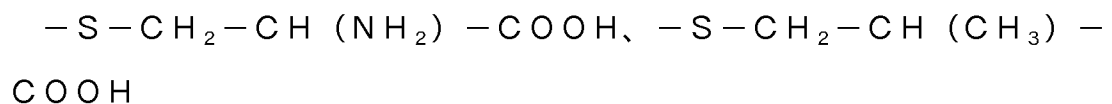
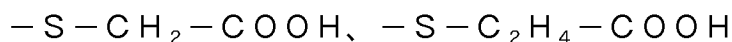
脂肪族炭化水素基として、例えば、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基がよりこのましい。

[0023] 炭素数1～6の有機基は、本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、窒素、硫黄、酸素等の元素を含んでいてもよい。

$R^{22}$ の炭素数は1以上であることが好ましい。 $R^{22}$ の炭素数は6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、2以下であることが更に好ましい。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、 $R^{22}$ の炭素数は、上述の範囲であることがより好ましい。 $R^{22}$ の炭素数は、1～2であることが更に好ましい。

[0024]  $R^{21}$ は、炭素数1～6の有機基を示し、 $R^{22}$ は、Hを示すことが、更により好ましい。

上記一般式(2)で示される、有機配位子は、下記の式で表されることがより好ましい。



[0025] 本発明は、別の要旨において、

下記一般式(1')



[式(1')中、Xは、第16族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式(2')



[式(2')中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数3～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示し、又は、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、炭素数1～6の有機基を示す。]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、ナノ粒子を提供する。

そのナノ粒子は、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフオトクロミック材料用として使用することが好ましい。

[0026] 本発明の別の実施形態のナノ粒子は、下記一般式(1')



[式(1')中、 $X$ は、第16族元素を示す。]

で示される。上記ナノ粒子は、遷移金属がドーブ及び／又は吸着されていてよい。

上記一般式(1')中の $X$ 及び上記遷移金属について、上述の一般式(1)中の $X$ 及び上述の遷移金属の記載を参照することができる。即ち、上記一般式(1')中の $X$ 及び上記遷移金属の具体的な内容(例えば、例示、好ましい範囲、ドーブ率、吸着量など)は、上述の一般式(1)中の $X$ 及び上述の遷移金属の具体的な内容と同じである。

[0027] 本発明の上記実施形態のナノ粒子は、その表面に、下記一般式(2')



[式(2')中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数3～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示し、又は、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、炭素数1～6の有機基を示す。]で表される有機配位子を有する粒子を含む。

[0028] 上記一般式(2')中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数3～20の有機基を示し、かつ、 $R^{22}$ は、 $H$ を示すことができる。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、炭素数3～20の有機基は制限されることはなく、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環

式炭化水素基等を例示することができる。

脂肪族炭化水素基として、例えば、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基がよりこのましい。

[0029] 炭素数3～20の有機基は、 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ で置換されていてもよい。 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ は、少なくとも1つであってよく、1つであることが好ましい。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、 $\text{R}^{21}$ は、 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ に含まれる窒素又は酸素の他に、窒素、硫黄、酸素等の元素を含んでいてもよい。

[0030]  $\text{R}^{21}$ の炭素数は3以上であることが好ましい。 $\text{R}^{21}$ の炭素数は20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ましい。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、 $\text{R}^{21}$ の炭素数は、上述の範囲であることがより好ましい。 $\text{R}^{21}$ の炭素数は、3～6であることが更に好ましい。

[0031] 一方、上記一般式(2')中、 $\text{R}^{21}$ は、 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ で置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示し、かつ、 $\text{R}^{22}$ は、炭素数1～6の有機基を示すことができる。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、 $\text{R}^{21}$ の炭素数1～20の有機基は制限されることはなく、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。

脂肪族炭化水素基として、例えば、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基がよりこのましい。

[0032]  $\text{R}^{21}$ の炭素数1～20の有機基は、 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ で置換されていてもよい。 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ は、少なくとも1つであってよく、1つであることが好ましい。本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、 $\text{R}^{21}$ は、 $\text{NH}_2$ もしくは $\text{OH}$ に含まれる窒素又は酸素の他に、窒素、硫黄、酸素等の元素を含

んでいてもよい。

[0033]  $R^{21}$ の炭素数は1以上であることが好ましい。 $R^{21}$ の炭素数は20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ましい。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、 $R^{21}$ の炭素数は、上述の範囲であることがより好ましい。 $R^{21}$ の炭素数は、1～3であることが更に好ましい。

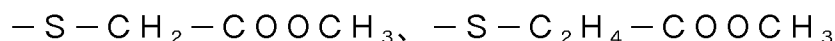
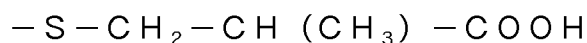
[0034] 本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、 $R^{22}$ の炭素数1～6の有機基は制限されることはなく、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。

脂肪族炭化水素基として、例えば、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基、脂環式炭化水素基等を例示することができる。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、直鎖状炭化水素基、分枝状炭化水素基がよりこのましい。

[0035] 炭素数1～6の有機基は、本発明が目的とするナノ粒子を得られる限り、窒素、硫黄、酸素等の元素を含んでいてもよい。

$R^{22}$ の炭素数は1以上であることが好ましい。 $R^{22}$ の炭素数は6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、2以下であることが更に好ましい。水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができることから、 $R^{22}$ の炭素数は、上述の範囲であることがより好ましい。 $R^{22}$ の炭素数は、1～2であることが更に好ましい。

[0036] 上記一般式(2')で示される、有機配位子は、下記の式で表されることがより好ましい。



[0037] 本発明の実施形態のナノ粒子の平均粒子径は、1nm以上であることが好ましく、2nm以上であることがより好ましく、3nm以上であることが更に好ましい。本発明の実施形態のナノ粒子の平均粒子径は、100nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがより好ましく、30nm

以下であることが更に好ましく、10 nm以下であることが更に好ましい。ナノ粒子の平均粒子径は、3 nm以上10 nm以下であることが最も好ましい。ナノ粒子の平均粒子径が上述の範囲内である場合、水和電子生成に必要な非線形反応であるオージェ再結合をより効率的に生じさせることができる。

[0038] 本明細書において、上述の平均粒子径は、試料水平型多目的X線回析装置（例えば、リガク社製Ultima IV）を用いて測定される散乱ピークの線幅に基づいて算出することができる。

[0039] 本発明の実施形態において、上述のナノ粒子が、分散媒に分散している、ナノ粒子分散体を提供する。本発明の実施形態のナノ粒子を利用するために、そのナノ粒子が分散媒に分散している分散体を製造して使用すると便利である。分散媒は、特に制限されないが、例えば、水を使用することができ、水分散体が好ましい。尚、本明細書では、「分散 (disperse)」は、「懸濁 (suspend)」であってよいし、「分散体 (dispersion)」は、「懸濁物 (suspension)」であってよい。

[0040] ナノ粒子分散体中のナノ粒子の含有量は、分散体を100質量%として、例えば、0.005~30質量%であってよく、0.01~30質量%であることが好ましく、0.02~30質量%であることが好ましく、0.05~30質量%であることが好ましく、0.1~30質量%であってよく、0.3~20質量%であってよく、0.5~10質量%であってよく、1.0~7.0質量%であってよい。ナノ粒子の含有量の上述の上限は、20質量%であってよく、10質量%であってよく、7.0質量%であってよく、5.0質量%であってよい。また、ナノ粒子の含有量の下限は、0.3質量%であってよく、0.5質量%であってよく、1.0質量%であってよい。ナノ粒子の含有量が上述の範囲である場合、水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができる。

[0041] ナノ粒子分散体の温度は、特に制限されることはないが、例えば、0~70℃であってよく、0~60℃であることが好ましく、0~50℃であるこ

とが好ましく、0～40℃であることがより好ましく、0～30℃であることが更に好ましい。上述の温度の下限は、10℃であってもよい。ナノ粒子分散体の温度が上述の範囲である場合、ナノ粒子をより均一に分散させることができ、水和電子の発生、フッ素含有材料の分解などをより効率的に行うことができる。

[0042] 本発明の実施形態のナノ粒子は、水和電子を発生するために使用することができ、本発明は、そのような水和電子発生用ナノ粒子を使用する、水和電子発生方法を提供することができる。

本発明は、上述の水和電子発生用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射することを含み、水和電子発生方法を提供することができる。

[0043] 本発明の実施形態のナノ粒子は、ハロゲン含有有機材料を分解するために使用することができ、本発明は、そのようなハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子を使用する、ハロゲン含有有機材料分解方法を提供することができる。

本発明は、上述のハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射して、ハロゲン含有有機材料のハロゲン-炭素結合を切断することを含み、ハロゲン含有有機材料分解方法。

[0044] 本発明の実施形態のナノ粒子は、フォトクロミック材料を製造するために使用することができる。本発明の実施形態のナノ粒子を使用すると、フォトクロミック反応の反応時間が短いフォトクロミック材料を製造することができる。本発明の実施形態のナノ粒子は、フォトクロミック材料用として、好適に使用することができる。

## 実施例

[0045] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的かつ詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の一態様にすぎず、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、実施例の記載において、特に記載がない限り、溶媒を考慮しない部分を、重量部及び重量%の基準としている。



[0046] 実施例1. メルカプトプロピオン酸 (MPA) を配位したCuドーピングCdS ナノ結晶の合成とペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の分解 (合成)

300 mL三口フラスコに、0.091 g (0.50 mmol) のCdCl<sub>2</sub>と0.132 g (1.25 mmol) のメルカプトプロピオン酸 (MPA) を90 mLのミリQ水に溶解させ、2 MのNaOH水溶液を用いて、pH = 11に調整した。

また、0.4 mg (0.0025 mmol) のCuCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>Oと0.6 mg (0.0062 mmol) のMPAを1 mLのミリQ水に溶解させ、pH = 11に調整して、上述の水溶液に混合した。

混合物を攪拌しながら30分間、窒素をバブリングした後、オイルバスを100°Cまで上げて混合物を加熱し、9 mLのミリQ水に溶解させた0.088 g (0.25 mmol) のNa<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>Oを、混合物にすばやく加え還流しながら、4時間反応させた。反応物に、100 mLのメタノールを加えて沈殿させ、8500 rpmで遠心分離させた後、沈殿物を遮光下で真空乾燥させて、固体を得た。下記の構造同定から目的とするMPAを配位したCuドーピングCdSナノ結晶と考えられる。

[0047] 図1は、実施例1のナノ結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。実施例1のナノ結晶の粒径を、図1の吸収スペクトルの第1励起子ピーク波長 (λ<sub>nm</sub>) から下記の式を用いて算出すると、第1励起子ピーク波長は427.5 nmであり、粒径は4.3 nmと求められた。

$$D(\text{nm}) = (-6.6521 \times 10^{-8}) \lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4}) \lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2}) \lambda + (13.29)$$

[0048] 図2は、実施例1のナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。KBr錠剤法で測定し、積算回数は256回、分解能は0.5 cm<sup>-1</sup>である。

MPA由来の2500 cm<sup>-1</sup>に存在するS-H伸縮振動が認められないことからS-H結合は存在せず、またチオレートアニオンの方がカルボキシレートアニオンよりも半導体ナノ結晶に強く結合することが知られていること

から、チオレートアニオンがナノ粒子表面に配位していると考えられる。また、 $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1400\text{ cm}^{-1}$ 付近に見える二つのピークはそれぞれMPAのカルボキシレートアニオンの対称伸縮振動と非対称伸縮振動と帰属される。また、 $2900\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲にかけてナノ結晶表面のカルボキシレートアニオンと表面吸着水などとの間の水素結合に由来すると思われるブロードなピークが観測された。

[0049] 図3は、実施例1のナノ結晶のXRDスペクトルを示す。積算回数は8回であり、閃亜鉛鉱型であることがわかる。CdとCuのモル比は、 $\text{Cd}:\text{Cu}=1:0.005$ （モル比）であった。

[0050] （光分解反応）

#### 溶液調整

実施例1のナノ結晶を $5.0\text{ mg}$ 秤取し、 $3\text{ mL}$ の重水に加えた。その溶液にトリエタノールアミン（TEOA）（ $100\text{ mg}$ 、 $0.67\text{ mmol}$ ）と、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）（ $2\text{ mg}$ 、 $4.3\times 10^{-3}\text{ mmol}$ ）を加え、溶液を調整した（実施例1のPFOSナノ粒子溶液）。

NMRの標準物質として、4-（トリフルオロメチル）安息香酸（ $2.2\text{ mg}$ 、 $1.2\times 10^{-2}\text{ mmol}$ ）と、TEOA（ $42\text{ mg}$ 、 $0.28\text{ mmol}$ ）を $3\text{ mL}$ の重水に加え、NMR標準溶液を調製した。

[0051] 分解反応

実施例1のPFOSナノ粒子溶液 $350\text{ mg}$ 、NMR標準溶液 $150\text{ mg}$ の各々を、NMRサンプルチューブに移して、 $^{19}\text{F}$  NMRを測定した（0h）。

実施例1のPFOSナノ粒子溶液を、 $1\text{ cm}$ セルに移し、可視光（ $405\text{ nm}$ 、 $0.89\text{ W}/\text{cm}^2$ ）を6時間、24時間照射した。可視光照射後の実施例1のPFOSナノ粒子溶液 $350\text{ mg}$ を、NMRサンプルチューブに移して $^{19}\text{F}$  NMRを測定した（6h）及び（24h）。

図4は、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。0hのピーク積分値を基準値として、フッ化物イオンの積分値からCF結合の解離割合を計算

した。6 hで3%、24 hで58%であった。尚、積算回数は64回、実施例1のナノ結晶とPFOSのモル比は、1:80であった。

実施例1のナノ結晶によるPFOSの分解は、ナノ結晶:PFOS=1:80(モル比)で反応させた。分解後にはナノ結晶が沈殿していたため、不均一触媒として働いていることが分かった。後述する比較例を参照すると、Cuをドーブした実施例1のナノ結晶は、分解効率により優れることがわかった。

[0052] 更に、正孔捕捉材として使用しているTEOAを用いなかったこと、ナノ結晶:PFOS=1:16(モル比)で反応させた他は、上述の実施例1のナノ結晶によるPFOSの分解と同様の方法を用いて、実施例1のナノ結晶によるPFOSの分解を行った。

図5は、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。分解反応は正孔捕捉材であるTEOAを添加しないと効率は低下するが、ナノ結晶の量に応じて分解は進行することがわかる。

[0053] 実施例2. メルカプトプロピオン酸(MPA)を配位したCuドーブCdSナノ結晶によるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の分解

(光分解反応)

溶液調製

実施例1のナノ結晶を15mg秤取し、2mLのミリQ水に加えた。その溶液に、TEOA(100mg、0.67mmol)とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)(100mg)を加えて、PTFEナノ粒子調製液を得た。

NMRの標準物質として、4-(トリフルオロメチル)安息香酸(2.2mg、 $1.2 \times 10^{-2}$ mmol)と、TEOA(42mg、0.28mmol)を3mLの重水に加え、NMR標準溶液を調整した。

[0054] 分解反応

実施例2のPTFEナノ粒子溶液350mg、NMR標準溶液150mgの各々を、NMRサンプルチューブに移して、 $^{19}\text{F}$  NMRを測定した(0h

)。

実施例2のPTFEナノ粒子溶液を、1cmセルに移し、可視光(405nm、0.89W/cm<sup>2</sup>)を18時間、42時間照射した。可視光照射後の実施例2のPTFEナノ粒子溶液350mgを、NMRサンプルチューブに移して<sup>19</sup>F NMRを測定した(18h)及び(42h)。

図6は、可視光照射前後の<sup>19</sup>F NMR測定結果を示す。時間が経過すると、Fイオンが生じることがわかる。PTFEは水に溶解せず撥水するため、光照射の際にナノ結晶溶液との接触確率を上げるために過剰量(100mg)添加した。過剰量添加しているため、分解率は低くなるが42時間照射したサンプルではPTFEの撥水機能が低下して溶液中を浮遊するような挙動も示した。また、42時間後に見えるFのピークは濃度が十分に高くなっており、更に時間をかければより分解が進むと考えられる。

[0055] 実施例3. MPAを配位したCdSナノ結晶の合成とそれを用いるPFO Sの分解

(合成)

CuCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>OとMPAのミリQ溶液の代わりに、CuCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを含まず、MPAを含むミリQを使用した他は、実施例1で記載したナノ結晶の製造方法と同様の方法を用いて、固体を得た。下記の構造同定から目的とする実施例3のMPAを配位したCdSナノ結晶と考えられる。

[0056] 図7は、実施例3のナノ結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。実施例3のナノ結晶の粒径を、図7の吸収スペクトルから実施例1記載の式を用いて算出すると、第1励起子ピークは432nmであり、粒径は4.5nmと求められた。

[0057] 図8は、実施例3のナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。KBr錠剤法で測定し、積算回数は256回、分解能は0.5cm<sup>-1</sup>である。

MPA由来の2500cm<sup>-1</sup>に存在するS-H伸縮振動が認められないことからS-H結合は存在せず、またチオレートアニオンの方がカルボキシレートアニオンよりも半導体ナノ結晶に強く結合することが知られていること

から、チオレートアニオンがナノ粒子表面に配位していると考えられる。また、 $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1400\text{ cm}^{-1}$ 付近に見える二つのピークはそれぞれMPAのカルボキシレートアニオンの対称伸縮振動と非対称伸縮振動と帰属される。また、 $2900\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲にかけてナノ結晶表面のカルボキシレートアニオンと表面吸着水などとの間の水素結合に由来すると思われるブロードなピークが観測された。

[0058] 図9は、実施例3のナノ結晶のXRDスペクトルを示す。積算回数は8回であり、閃亜鉛鉱型であることがわかる。

[0059] (光分解反応)

溶液調整

実施例1のナノ結晶の代わりに実施例3のナノ結晶を用いた他は、実施例1に記載した方法と同様な方法を用いて、実施例3のPFOSナノ粒子溶液とNMR標準溶液を調製した。

[0060] 分解反応

実施例1のPFOSナノ粒子溶液の代わりに実施例3のPFOSナノ結晶溶液を使用した他は、実施例1に記載した方法を用いて、 $^{19}\text{F}$  NMRを測定した(0h)、(6h)及び(24h)。

図10は、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。0hのピーク積分値を基準値として、フッ化物イオンの積分値からCF結合の解離割合を計算した。6hで0.4%、24hで53%であった。尚、積算回数は64回、実施例3のナノ結晶とPFOSのモル比は、1:72であった。

[0061] 比較例1. CuドープCdSナノ結晶の合成とそれを用いるPFOSの分解

(合成)

300mL三口フラスコ中で、0.091g(0.50mmol)の $\text{CdCl}_2$ を90mLのミリQ水に溶解させた。

また、0.4mg(0.0025mmol)の $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を1mLのミリQ水に溶解させ、 $\text{pH}=11$ に調整して、上述の水溶液に混合した。

混合物を攪拌しながら30分間、窒素をバブリングした後、オイルバスを100℃まで上げて混合物を加熱し、9 mLのミリQ水に溶解させた0.088 g (0.25 mmol)の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、混合物にすばやく加え還流しながら、4時間反応させた。反応物に、100 mLのメタノールを加えて沈殿させ、8500 rpmで遠心分離させた後、沈殿物を遮光下で真空乾燥させて、固体を得た。下記の構造同定から目的とするCuドーピングCdSナノ結晶と考えられる。

[0062] 図11は、比較例1のナノ結晶のFTIR吸収スペクトルを示す。KBr錠剤法で測定し、積算回数は256回、分解能は $0.5\text{ cm}^{-1}$ である。

図12は、比較例1のナノ結晶のXRDスペクトルを示す。積算回数は8回であり、閃亜鉛鉱型であることがわかる。

[0063] (光分解反応)

#### 溶液調整

実施例1のナノ結晶の代わりに比較例1のナノ結晶を用いた他は、実施例1に記載した方法と同様な方法を用いて、比較例1のPFOSナノ粒子溶液とNMR標準溶液を調製した。

[0064] 分解反応

実施例1のPFOSナノ粒子溶液代わりに比較例1のPFOSナノ結晶溶液を使用した他は、実施例1に記載した方法を用いて、 $^{19}\text{F}$  NMRを測定した(0 h)、(6 h)及び(24 h)。

図13は、可視光照射前後の $^{19}\text{F}$  NMR測定結果を示す。0 hのピーク積分値を基準値として、フッ化物イオンの積分値からCF結合の解離割合を計算した。6 hで0.07%、24 hで2%であった。

[0065] 実施例4. MPAを配位したCdSナノ粒子の合成とそれを用いるPFOSの分解

200 mL二口フラスコに、91.6 mg (0.50 mmol)の塩化カドミウム( $\text{CdCl}_2$ )と99 mLのミリQ水を加えて攪拌して溶液を得た。この溶液にMPA 132.6 mg (1.25 mmol)を加え、2 MのNa

OH溶液3.5gを加えて、pHを調整した。30分間窒素バブリングを行った後、オイルバスを110°Cに設定し、溶液を100°Cに昇温した。昇温後、1mLのミリQ水に溶解させた88mg(0.36mmol)のNaS $\cdot$ 9H $_2$ Oを素早く反応溶液に添加し、15分間100°Cに加熱して反応を行った。反応後、溶液を氷浴で冷却し、100mLのメタノールを加えて固形分を沈殿させた。沈殿物を8500rpmで遠心分離を行って回収し、真空乾燥を行って、実施例4のMAP配位CdSナノ結晶を得た。

紫外可視吸収スペクトルから粒径は3.4nm、XRDスペクトルから閃亜鉛鉱型であり、FT-IRスペクトルからCdSナノ粒子にチオレートアニオンが配位していると考えられた。

[0066] (光分解反応)

溶液調製：

PFOS10mg(18.5mmol)とトリエタノールアミン300mg(2.0mmol)をミリQ水(15mL)に溶解して、PFOS溶液を調製した。この溶液1mLに、実施例4のMPA配位CdSナノ粒子0.88mgを加えて実施例4のPFOS-ナノ粒子調整溶液を得た。

[0067] 分解反応：

実施例4のPFOS-ナノ粒子調整溶液1mLを1cmセルに入れ、30分間窒素バブリングを行った後、可視光(405nm、0.83W/cm $^2$ )を、38°Cで、合計で1、2、4又は8時間照射した。反応後、各々の実施例4の溶液を遠心分離(15000rpm、3分間)し、上澄み液を120倍希釈した。イオンクロマトグラフィー測定を行い、溶液中のフッ素イオン濃度を求めた。そのフッ化物イオンのピーク面積からC-F結合の解離割合を計算した。結果を表1に示す。

[表1]

	光照射時間 (hr)			
	1	2	4	8
脱フッ素化率(%)	54	72	93	100

[0068] 実施例5. MPA配位CdSナノ粒子を用いるPFOSの繰り返し光分解  
 実施例4のPFOS-ナノ粒子調整溶液と同様の溶液を調整して、実施例  
 5のPFOS-ナノ粒子調整溶液を得た。

分解反応：

実施例5のPFOS-ナノ粒子調製溶液を1cmセルに1mL入れ、30  
 分間窒素バブリングを行った後、可視光(405nm、0.83W/cm<sup>2</sup>)  
 を、38℃で、合計12時間照射した。PFOS-ナノ粒子調製溶液を遠心  
 分離(15000rpm、3分間)し、上澄みを120倍に希釈した。イオン  
 クロマトグラフィー測定を行い、溶液中のフッ素イオン濃度を求めた。

繰り返し光分解は、遠心分離して回収したMPA配位CdSナノ粒子を、  
 1mLのPFOS溶液に加えて、PFOS-ナノ粒子調整溶液を調整して、  
 PFOSの分解反応を再度行った。12回繰り返し行った。

イオンクロマトグラフィーのフッ化物イオンのピーク面積からC-F結合  
 の解離割合(PFOSの分解割合ではない)を計算して、1回から12回の  
 C-F結合の脱フッ素化率を算出した。結果を表2に示す。

[0069] [表2]

	回数											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
脱フッ素化率(%)	100	90	83	69	62	58	62	52	47	40	30	34

PFOSの光分解を繰り返すと、徐々に脱フッ素化率が減少することが認  
 められた。表2をプロットして脱フッ素化率が0%になる点を算出すると、  
 16.7回目であった。16.77回目までの光分解で1つのCdS粒子あ  
 たり分解できるC-F結合は17317個であった。尚、溶液中のCdS  
 ナノ粒子とPFOSの比は、1:122であった。

[0070] 実施例6. MPA配位CdSナノ粒子を用いるNafionの光分解  
 溶液調製：

0.181wt%のNafion溶液(水:エタノール=1:1)0.4  
 mLにミリQ水を0.6mL加えて、Nafion溶液を調整した。この溶



液 1 mL に、実施例 4 と同様の MPA 配位 CdS ナノ粒子 1.1 mg とトリエタノールアミン 50 mg (0.33 mmol) を加え、実施例 6 の Nafion ナノ粒子調整溶液を得た。

分解反応：

実施例 6 の Nafion ナノ粒子調製溶液を 1 cm セルに 1 mL 入れて、30 分間窒素バブリングを行った後、可視光 (405 nm、0.83 W/cm<sup>2</sup>) を、38°C で、光照射を開始した。光照射開始から 4 時間後、12 時間後、24 時間後に、Nafion ナノ粒子調製溶液をサンプリングして、各々について遠心分離 (15000 rpm、3 分間) し、上澄み液を 120 倍希釈した。イオンクロマトグラフィー測定を行い、溶液中のフッ素イオン濃度を求めて、脱フッ素化率を得た。Nafion の分解結果を表 3 に示す。

[0071] [表3]

	光照射時間 (hr)		
	4	12	24
脱フッ素化率(%)	47	75	81

Nafion は PFOS と比較して脱フッ素化率が低下する。Nafion は、ポリマーであることと、主鎖が PTFE であることによると考えられる。

[0072] 実施例 7. MPA 配位 CdS ナノ粒子を用いる PFOS の光分解 (ナノ粒子含有率)

実施例 3 と同様の方法で合成した MPA を配位した CdS ナノ結晶を使用し、実施例 4 に記載した方法と同様の方法を用いて、実施例 7 のナノ粒子分散体を製造した。ただし、ナノ粒子の含有量を、ナノ粒子分散体を 100 質量%として、0.50 質量%、0.33 質量%、0.17 質量%、0.08 質量%、0.04 質量%の 5 種類のナノ粒子分散体を得た。それらの各々を、実施例 4 に記載した方法と同様の方法を用いて (光照射時間は、4 時間)、PFOS の光分解反応を行った。結果を表 4 に示す。

[0073] [表4]

	ナノ粒子含有率 (mass%)				
	0.50	0.33	0.17	0.08	0.04
脱フッ素化率(%)	8.57	16.96	25.2	30.36	27.99

[0074] 実施例 8. MPA 配位 CdS ナノ粒子を用いる PFO S の光分解 (温度)  
 実施例 3 に記載した方法と同様の方法を用いて合成した MPA を配位した CdS ナノ結晶を使用し、実施例 4 に記載した方法と同様の方法を用いて 2 つの実施例 8 のナノ粒子分散体を得た。各々のナノ粒子分散体について PFO S の光分解反応を行った (照射時間は 時間)。ただし、2 つの片方は、38℃にて、光分解反応を行い、もう一方は 23℃で光分解を行った。結果を表 5 に示す。

[0075] [表5]

	反応温度 (%)	
	38	23
脱フッ素化率(%)	56	41

### 産業上の利用可能性

[0076] 本発明の実施形態のナノ粒子を用いると、より低エネルギーで、より小型、より安価な光源を用いて、水和電子を生成することができ、そのナノ粒子は、イリジウムなどのレアメタルを含まず、よりコストが安く及びより持続可能性に優れ (コントリブリスクがより低く)、より汎用性に優れる。更に、本発明の実施形態のナノ粒子を用いて、含フッ素化合物の分解方法を提供することができ、また、フォトクロミック材料なども提供することができる。

[関連出願]

本出願は、2023年2月8日に日本国でされた特願2023-17884を基礎出願とするパリ条約第4条又は日本国特許法第41条に基づく優先権を主張する。この基礎出願の内容は、参照することによって、本明細書に組み込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1]

下記一般式 (1)



[式 (1) 中、Xは、第16族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式 (2)



[式 (2) 中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1~20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ もしくは炭素数1~6の有機基を示す。]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトクロミック材料用のナノ粒子。

[請求項2]

下記一般式 (1')



[式 (1') 中、Xは、第16族元素を示す。]

で表される粒子の表面に、下記一般式 (2')



[式 (2') 中、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数3~20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示し、又は、 $R^{21}$ は、 $NH_2$ もしくは $OH$ で置換されていてもよい炭素数1~20の有機基を示し、 $R^{22}$ は、炭素数1~6の有機基を示す。]

で表される有機配位子を有する、粒子を含む、ナノ粒子。

[請求項3]

$R^{21}$ は、炭素数1~6の有機基を示し、 $R^{22}$ は、 $H$ を示す、請求項1に記載のナノ粒子。

[請求項4]

前記Xは、O、S、Se又はTeから選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のナノ粒子。

[請求項5]

平均粒子径が1nm以上100nm以下である、請求項1又は2に記載のナノ粒子。

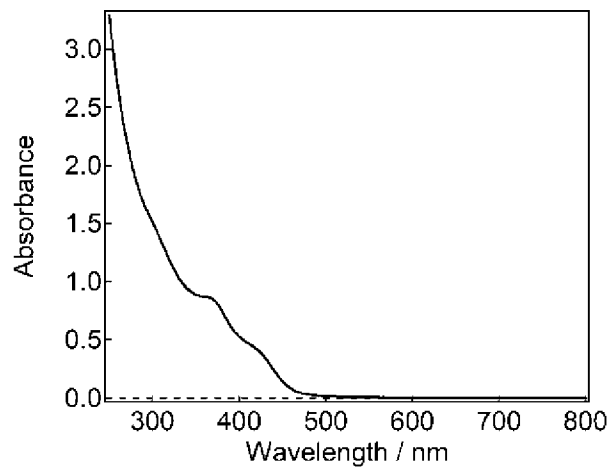
[請求項6]

請求項1又は2に記載のナノ粒子が水に分散している、ナノ粒子水

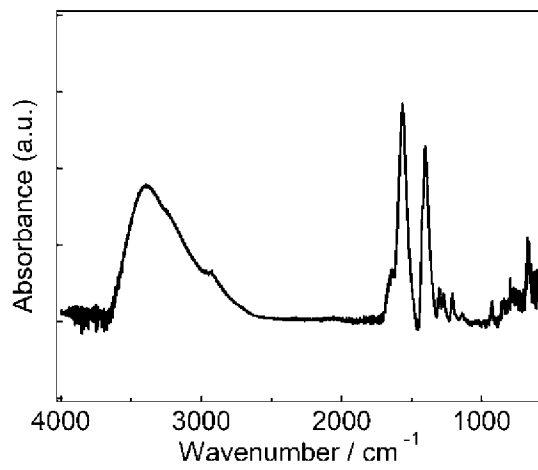
分散体。

- [請求項7] 水和電子発生用、ハロゲン含有有機材料分解用、又はフォトクロミック材料用の請求項2に記載のナノ粒子
- [請求項8] 請求項1又は7に記載の水和電子発生用ナノ粒子を使用する、水和電子発生方法。
- [請求項9] 請求項1又は7に記載の水和電子発生用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射することを含む、請求項8に記載の水和電子発生方法。
- [請求項10] 請求項1又は7に記載のハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子を使用する、ハロゲン含有有機材料分解方法。
- [請求項11] 請求項1又は7に記載のハロゲン含有有機材料分解用ナノ粒子に、可視光又は紫外光を照射して、ハロゲン含有有機材料のハロゲン-炭素結合を切断することを含む、ハロゲン含有有機材料分解方法。

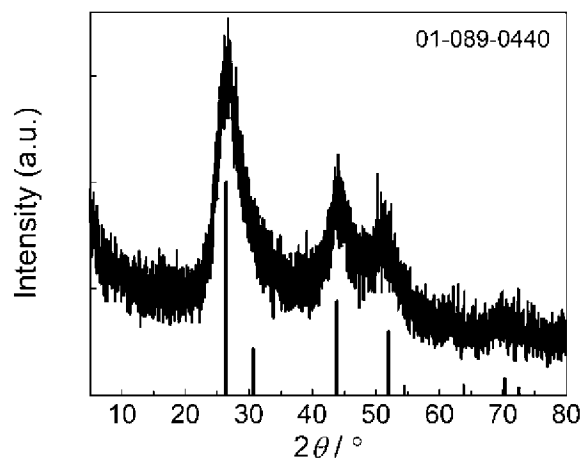
[図1]



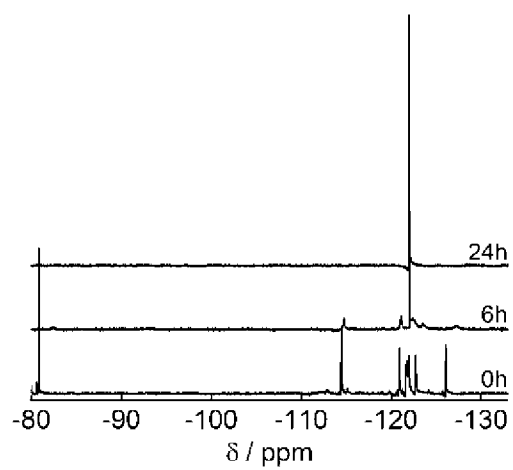
[図2]



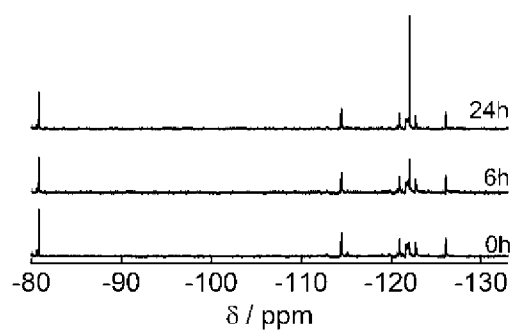
[図3]



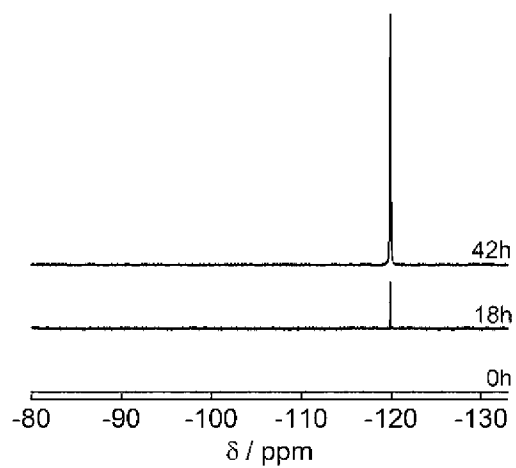
[図4]



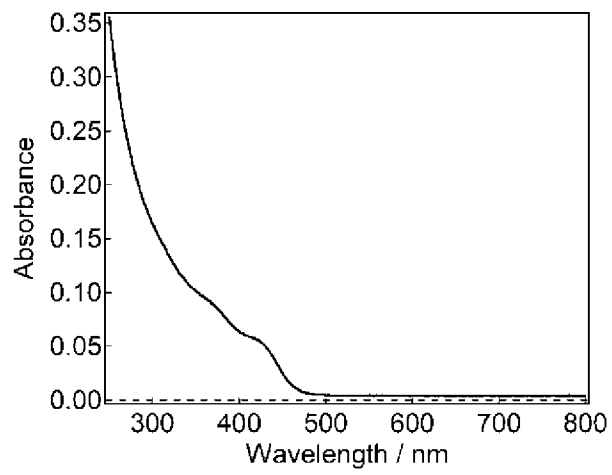
[図5]



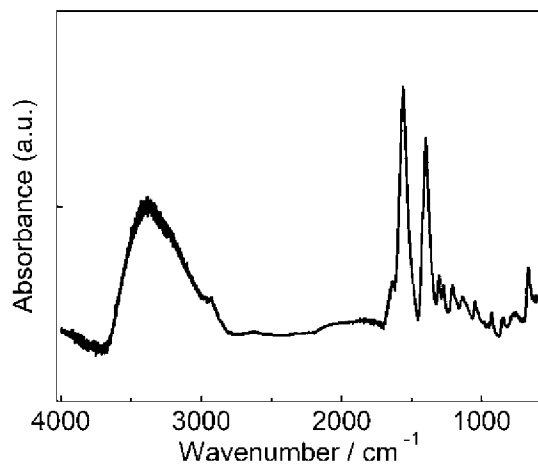
[図6]



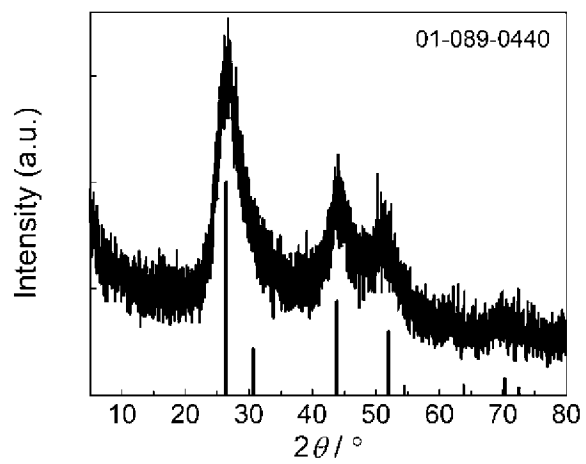
[図7]



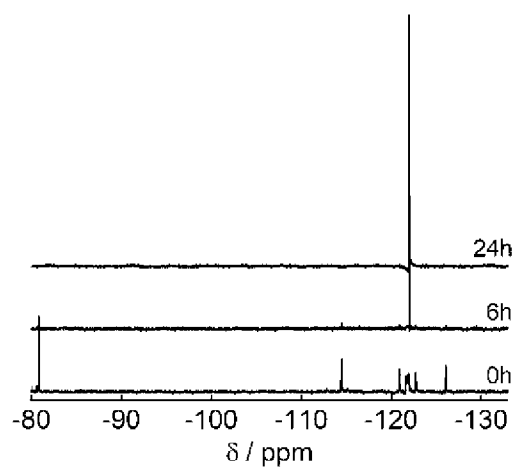
[図8]



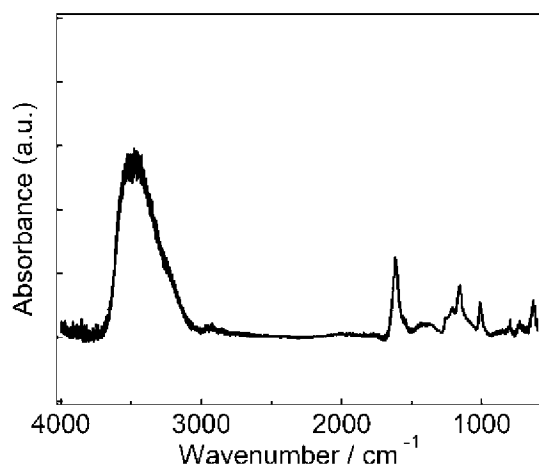
[図9]



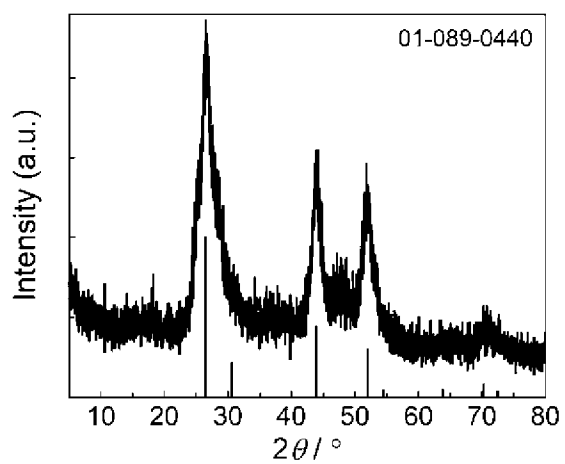
[図10]



[図11]

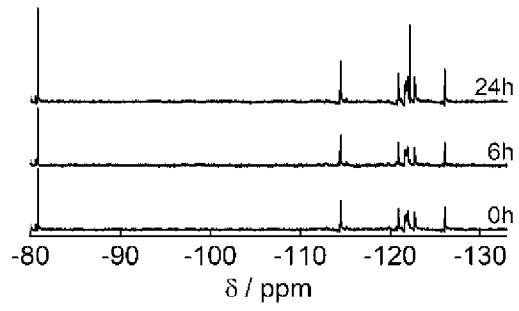


[図12]





[図13]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004156

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><b>C01G 11/02</b>(2006.01)i; <b>A62D 3/15</b>(2007.01)i; <b>A62D 3/34</b>(2007.01)i; <b>A62D 3/176</b>(2007.01)i; <b>B01J 31/28</b>(2006.01)i; <b>B01J 35/39</b>(2024.01)i; <b>B01J 35/45</b>(2024.01)i; <b>B82Y 20/00</b>(2011.01)i; <b>C07C 309/17</b>(2006.01)i; <b>C07F 1/08</b>(2006.01)i; <b>A62D 101/22</b>(2007.01)n</p> <p>FI: C01G11/02 ZAB; A62D3/15; A62D3/176; A62D3/34; B01J31/28 M; B01J35/39; B01J35/45; B82Y20/00; C07C309/17; C07F1/08 D; A62D101:22</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C01G11/02; A62D3/15; A62D3/34; A62D3/176; B01J31/28; B01J35/39; B01J35/45; B82Y20/00; C07C309/17; C07F1/08; A62D101/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-272795 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 06 October 2005 (2005-10-06)	1-11
Y	claims 1-18, paragraphs [0016], [0022], [0024]-[0027]	2, 5, 7
X	JP 2004-352594 A (HITACHI SOFTWARE ENG CO., LTD.) 16 December 2004 (2004-12-16)	1, 3-4, 6, 8-11
Y	claims 1-7, paragraphs [0022], [0024]-[0028]	2, 5, 7
X	JP 2013-089969 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 13 May 2013 (2013-05-13)	1, 3-5, 8-11
Y	claims 1-29, paragraphs [0002], [0040]-[0041]	2, 7
A		6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 April 2024		23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/004156**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-332477 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 22 November 2002 (2002-11-22) claims 1-9, paragraphs [0013]-[0027]	1-11
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/004156</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-272795 A	06 October 2005	US 2005/0121648 A1 claims 1-24, paragraphs [0064]-[0066], [0073], [0075]- [0080]	
JP 2004-352594 A	16 December 2004	US 2007/0065665 A1 claims 1-12, paragraphs [0021], [0031]-[0036] EP 1491502 A2	
JP 2013-089969 A	13 May 2013	US 2013/0092885 A1 claims 1-39, paragraphs [0005], [0055] EP 2584608 A2 KR 10-2013-0042372 A CN 103059868 A	
JP 2002-332477 A	22 November 2002	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G 11/02(2006.01)i; A62D 3/15(2007.01)i; A62D 3/34(2007.01)i; A62D 3/176(2007.01)i;                  B01J 31/28(2006.01)i; B01J 35/39(2024.01)i; B01J 35/45(2024.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i;                  C07C 309/17(2006.01)i; C07F 1/08(2006.01)i; A62D 101/22(2007.01)n                  FI: C01G11/02 ZAB; A62D3/15; A62D3/176; A62D3/34; B01J31/28 M; B01J35/39; B01J35/45; B82Y20/00;                  C07C309/17; C07F1/08 D; A62D101:22</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G11/02; A62D3/15; A62D3/34; A62D3/176; B01J31/28; B01J35/39; B01J35/45; B82Y20/00; C07C309/17;                  C07F1/08; A62D101/22</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-272795 A（富士写真フイルム株式会社）06.10.2005（2005 - 10 - 06） 請求項1-18,段落[0016], [0022], [0024]-[0027]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 5, 7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-352594 A（日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社）16.12.2004 （2004 - 12 - 16） 請求項1-7,段落[0022], [0024]-[0028]</td> <td>1, 3-4, 6, 8-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 5, 7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-089969 A（三星電子株式会社）13.05.2013（2013 - 05 - 13） 請求項1-29,段落[0002], [0040]-[0041]</td> <td>1, 3-5, 8-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2005-272795 A（富士写真フイルム株式会社）06.10.2005（2005 - 10 - 06） 請求項1-18,段落[0016], [0022], [0024]-[0027]	1-11	Y		2, 5, 7	X	JP 2004-352594 A（日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社）16.12.2004 （2004 - 12 - 16） 請求項1-7,段落[0022], [0024]-[0028]	1, 3-4, 6, 8-11	Y		2, 5, 7	X	JP 2013-089969 A（三星電子株式会社）13.05.2013（2013 - 05 - 13） 請求項1-29,段落[0002], [0040]-[0041]	1, 3-5, 8-11	Y		2, 7	A		6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2005-272795 A（富士写真フイルム株式会社）06.10.2005（2005 - 10 - 06） 請求項1-18,段落[0016], [0022], [0024]-[0027]	1-11																								
Y		2, 5, 7																								
X	JP 2004-352594 A（日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社）16.12.2004 （2004 - 12 - 16） 請求項1-7,段落[0022], [0024]-[0028]	1, 3-4, 6, 8-11																								
Y		2, 5, 7																								
X	JP 2013-089969 A（三星電子株式会社）13.05.2013（2013 - 05 - 13） 請求項1-29,段落[0002], [0040]-[0041]	1, 3-5, 8-11																								
Y		2, 7																								
A		6																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.04.2024</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>森坂 英昭 4G 4760</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-332477 A (三菱化学株式会社) 22.11.2002 (2002 - 11 - 22) 請求項1-9, 段落[0013]-[0027]	1-11
-----		

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/004156

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-272795 A	06.10.2005	US 2005/0121648 A1 請求項1-24,段落[0064]- [0066],[0073],[0075]- [0080]	
JP 2004-352594 A	16.12.2004	US 2007/0065665 A1 請求項1-12,段落[0021], [0031]-[0036] EP 1491502 A2	
JP 2013-089969 A	13.05.2013	US 2013/0092885 A1 請求項1-39,段落[0005], [0055] EP 2584608 A2 KR 10-2013-0042372 A CN 103059868 A	
JP 2002-332477 A	22.11.2002	(ファミリーなし)	