

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750145

研究課題名（和文） 単一粒子反応解析に基づく酸化チタン光触媒の機能解明と新規複合ナノ材料への展開

研究課題名（英文） Mechanistic Studies of TiO₂ Photocatalytic Reactions Based on Single-Particle Analysis for Design of Novel Composite Nanomaterials

研究代表者

立川 貴士 (TACHIKAWA TAKASHI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：20432437

研究成果の概要（和文）：二酸化チタン（TiO₂）は、環境浄化型光触媒や機能性コーティングなど様々な分野で実用化されている重要な機能性ナノ材料である。本研究では、単一分子蛍光分光法を用いて、TiO₂ナノ・マイクロ結晶およびそれらと貴金属ナノ粒子との複合ナノ材料における光触媒反応を単一分子・単一粒子レベルでその場観測することで反応過程の詳細を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Titanium dioxide (TiO₂) has attracted great attention as the promising material for photocatalysts for environmental purification, functional coating, etc. In this work, we developed the methodologies for understanding the photocatalytic reaction mechanism of TiO₂ nano- and microcrystals and their composites with noble metal nanoparticles at the single-molecule, single-particle levels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究代表者の専門分野：光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性、表面・界面、機能触媒

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを有効利用した反応プロセスの開発は、昨今の環境・エネルギー問題とも関連する極めて重要な研究課題の一つである。そのような中、二酸化チタン（TiO₂）ナノ粒子は、その合成法や機能性などに関して多くの基礎的・応用的研究が為されており、環境浄化型光触媒や色素増感太陽電池など様々な分野で実用化が期待されている。近年では、球状のナノ粒子のみならず、ナノチューブなどの一次元構造体、ナノシートなどの二次元構造体、チタニア分子ワイヤを含有するチタノシリケート結晶などの合成法が見出され、興味深い光学的・電気的特性が報告されている。これらはTiO₂の更なる応用とい

う点において多くの可能性を秘めた新規ナノ材料であるが、機能性をもたらしている本質的要因についてはほとんど明らかになっていない。例えば、ナノ材料内における電子およびホール拡散過程や分子吸着や触媒活性に重要な役割を果たしている欠陥サイトの空間分布などについては、実験的にも理論的にも十分な知見が得られていない。その主な要因の一つは、ナノ材料の構造や反応における不均一性である。従来の分光法は、多数粒子系における反応機構を明らかにする上では非常に有力な手法であるが、ナノ材料のサイズや形状が支配的な因子となる場合には、重要な情報が集団平均化によって埋もれてしまう可能性が高い。したがって、光触

媒反応機構の解明には、単一分子・単一粒子レベルで反応をその場観測することで必要である。

2. 研究の目的

本研究では、TiO₂からの欠陥発光や蛍光プローブからの蛍光を単一粒子および単一分子レベルで観測することで、以下の項目について明らかにする。また、得られた知見に基づき、様々なTiO₂ナノ構造体を利用した新規複合ナノ材料の創製を行うことで、今後の研究展開を図る。

(1) 構造に由来する特徴的な電子（ホール）移動過程

(2) 光触媒反応における分子の吸脱着過程

(3) ナノ・マイクロ構造体における反応活性サイトの空間分布と反応性

3. 研究の方法

(1) ナノ・マイクロ材料の合成

TiO₂ナノワイヤ、チタノシリケートゼオライト、結晶異方性を有するTiO₂結晶はアルカリ水熱反応によって合成した。Au/TiO₂複合ナノ粒子は、析出沈殿法によって合成した。結晶の形状および構造は、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、粉末X線回折（p-XRD）などによって評価した。

(2) 蛍光プローブの合成

光触媒酸化反応を検出するための蛍光プローブとして、アミノフェニルフルオレセイン（APF）を用いた。また、還元反応応答型蛍光プローブとして、フルオロフォアとしてBODIPYを、還元反応部位としてジニトロフェニル基を有する還元反応応答型蛍光プローブ、3,4-dinitrophenyl-BODIPY（DN-BODIPY）を合成した。NMR法や蛍光分光法などを用いた構造解析および発光特性解析の結果、ジニトロフェニル基のひとつのニトロ基が多電子的に還元されることで、強蛍光性の4-hydroxyamino-3-nitrophenyl-BODIPY（HN-BODIPY）を生成することがわかった。

(3) 単一分子蛍光分光法

単一分子蛍光観測は全反射蛍光顕微鏡（Olympus IX71）を用いて行った。蛍光色素およびTiO₂の光励起には、それぞれ連続波レーザー（488 nm）およびLED光源（365 nm）を用いた。検出器には、高感度EM-CCDカメラを用いた。また、時間分解共焦点蛍光顕微鏡を用いて、光触媒反応によって生成した蛍光性生成物の蛍光寿命を観測した。色素の励起にはピコ秒パルスレーザーを用いた。蛍光は、シングルフォトンアバランシェフォトダイオードを用いた。

4. 研究成果

(1) 単一TiO₂ナノワイヤの欠陥発光観測

アルゴン雰囲気下（酸素濃度0.2 vol%）においてTiO₂ナノワイヤを405 nmレーザーで光励起することにより、著しい発光強度の増加が観測された（図1A）。スペクトル測定および反応速度式の定量的解析から、観測された発光は捕捉キャリアによる欠陥発光に帰属された。特に、単一粒子電気化学分光測定から、600~650 nmに極大を有する発光は、主にTiO₂ナノワイヤ表面に捕捉された電子に起因していることが明らかになった。また、空間分布解析から欠陥発光サイトはナノワイヤ上に不均一に存在していることがわかった。

図1Aの矢印で示すように、発光のバースト現象が観測され、発光サイトにおいて顕著であった。バーストの持続時間（on time）は酸素濃度の増加に伴い減少し、Langmuir-Hinshelwood機構に従うことが明らかになった（図1B）。この結果は、ナノワイヤ表面において捕捉電子と吸着酸素との電子移動反応が起こったことを強く示唆し

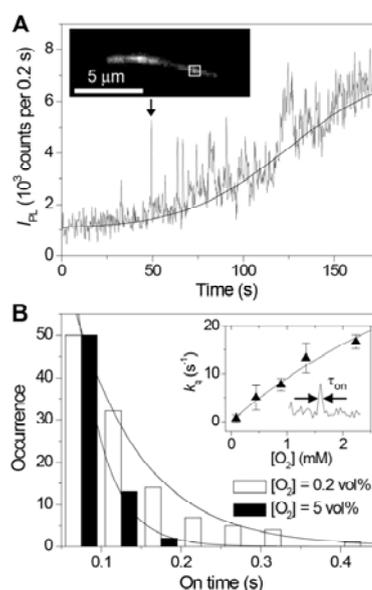


図1. (A) 単一ワイヤにおける発光強度の時間変化. 実線は反応速度式に基づくフィッティングの結果である. 光像. 四角は蛍光強度を解析した領域を示している. (B) On time (τ_{on}) の酸素濃度依存性. 挿入図は酸素による消光速度の酸素濃度依存性である.

ている。

ナノワイヤにおけるキャリア移動過程を明らかにするため、局所的な光励起による欠陥発光の観測を行った。その結果、励起位置から空間的に離れた位置においても発光が観測された。これは、光励起によって生成した電荷キャリアがワイヤ内を長距離移動していることを示唆している。

(2) 単一チタンシリケートゼオライトにおける光触媒反応活性点の蛍光検出

紫外光 (UV) 照射によって誘起される ETS-10 表面での色素の発光を観測し、同一結晶における活性の空間分布やフッ酸処理による結晶毎の活性分布の変化について解析した。図 2 に表面構造に欠陥のある部分とない部分での UV 照射時の蛍光強度変化を示す。欠陥部分で他より高い活性を示すことが分かった。また、HF 処理により吸着や反応性が增加することも分かった。これらのことから通常ケイ素に囲まれているチタニア鎖が反応に関与しており、暴露量の増加により活性が向上することが明らかになった。

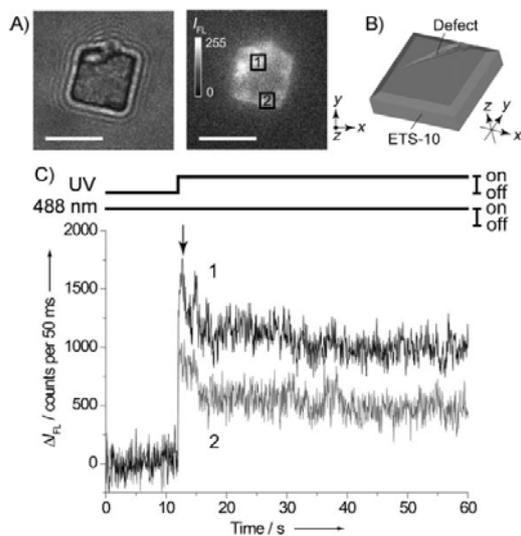


図 2. (A) チタンシリケート結晶の透過像(左)と UV 照射下における蛍光像(右). (B) 結晶構造. (C) 蛍光強度の時間変化. UV 照射により、欠陥の位置でより強い蛍光が観測された(図 2A の 1 の箇所).

(3) 単一 TiO₂ ナノ粒子の光触媒活性観察

還元反応応答型蛍光プローブである DN-BODIPY を用いた単一分子蛍光観察により、TiO₂ ナノ粒子の光触媒還元反応を単一分子・単一粒子レベルでその場観察した。TiO₂ 表面で起こる還元反応は、確率的に起こり、また、反応活性サイトは直径約 150 nm の粒子上にほぼ均一に存在していることを見出した。さらに、反応が起こるまでの平均待ち時間は蛍光プローブ濃度の増加に伴って減少し、Langmuir-Hinshelwood の式に従うことがわかった。

(4) TiO₂ 光触媒反応における結晶面依存性

TiO₂ マイクロ結晶上における光触媒還元反応を還元反応応答型蛍光プローブ DN-BODIPY を用いた単一分子蛍光イメージング法によ

って直接観測した。図 3 に示すように、表面エネルギーの高い{001}面より、{101}面でより多くの蛍光輝点が観測された。この結果は、光触媒還元反応が表面エネルギーの違いの

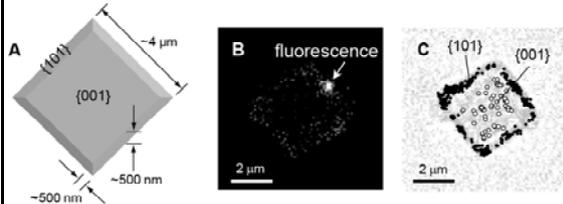


図 3. (A) 本研究で用いた TiO₂ マイクロ結晶の結晶面. (B) UV 照射下における蛍光像. 矢印で示した蛍光輝点は還元反応が起こったことを示している. (C) 観測された蛍光輝点の空間分布.

みで説明できないことを示している。

(5) 金ナノ粒子担持 TiO₂(Au/TiO₂) の光触媒活性観察

Au/TiO₂ 複合ナノ粒子に 365 nm および 488 nm 光を同時照射することにより、間欠的な発光現象が観測された。この発光は、生成物分析等の結果から、強蛍光性である蛍光プローブ還元体からの蛍光に帰属された。Au/TiO₂ 単一粒子あたりの蛍光輝点の出現頻度は、無担時の TiO₂ ナノ粒子と比べ 2 倍以上高いことがわかった。この結果は、光励起によって生じた TiO₂ 中の電子が Au ナノ粒子に移動し、蛍光プローブを高効率に還元したことを示している。さらに、蛍光輝点の出現頻度は、蛍光プローブ濃度の増加に伴い著しく増大することがわかった。

図 4 に蛍光バーストの平均 Off time ($\langle \tau_{\text{off}} \rangle$) の逆数の UV 強度依存性を示す。UV 光の強度の増加に伴い $\langle \tau_{\text{off}} \rangle$ は短くなり、反応活性が増大していることがわかる。さらに、サイズの大きな Au ナノ粒子を有する Au/TiO₂ ほど UV 強度依存性が著しいことが明らかになった。これは、Au ナノ粒子のフェルミレベルがナノ粒子中の電子の量に密接に関係していることを示唆している。

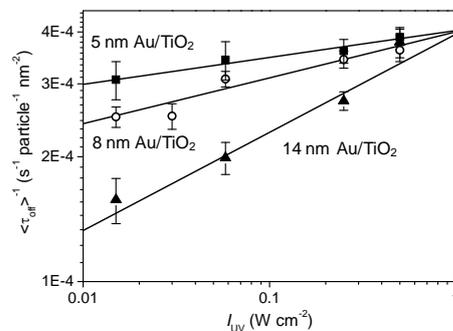


図 4. 平均 Off time の逆数 ($\langle \tau_{\text{off}} \rangle^{-1}$) の UV 強度依存性.

5. 代表的な研究成果

(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17件)

- ① T. Tachikawa, N. Wang, S. Yamashita, T. Majima, Design of a Highly Sensitive Fluorescent Probe for Interfacial Electron Transfer on a TiO₂ Surface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(46), 8593-8597 (2010). 査読有
- ② T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Probing Photocatalytic Active Sites on Single Crystalline Titanosilicates with Redox-Responsive Fluorescent Dye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(2), 432-435 (2010). 査読有
- ③ T. Tachikawa, T. Majima, Exploring the Spatial Distribution and Transport Behavior of Charge Carriers in a Single Titania Nanowire, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(24), 8485-8495 (2009). 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 立川貴士・真嶋 哲朗、Single-molecule fluorescence imaging of TiO₂ photocatalytic reactions、Pacifichem 2010、2010年12月20日、ハワイコンベンションセンター (ハワイ・アメリカ)

- ② 立川 貴士・Nan Wang・真嶋 哲朗、単一分子蛍光分光法によるAu/TiO₂複合ナノ粒子の光触媒活性評価、2010年光化学討論会、2010年9月10日、千葉大学西千葉キャンパス (千葉県)

- ③ 立川 貴士、単一分子蛍光法を用いた酸化チタン光触媒反応のその場観測、第2回 環境・生体の関わる物理・化学の研究会、2010年6月5日、琉球大学 (沖縄県)

- ④ 立川 貴士・真嶋 哲朗、蛍光顕微分光法による単一チタニアナノワイヤの発光観測、2009年光化学討論会、2009年9月17日、桐生市市民文化会館 (群馬県)

[その他]

ホームページ

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mec/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立川 貴士 (TACHIKAWA TAKASHI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：20432437

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし