

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分
平成28年3月24日現在

光エネルギー変換系におけるナノ触媒の単一分子化学
Single-molecule chemistry of nanocatalysis for light
energy conversion

課題番号：25220806

真嶋 哲朗 (MAJIMA TETSURO)

大阪大学・産業科学研究所・教授



研究の概要

ナノサイズの触媒（ナノ触媒）上で起こる光エネルギー変換過程を、単一粒子および単一分子レベルで分光観測し、反応の空間的・時間的不均一性に関する知見を獲得することで、不均一界面反応における新しい化学的概念を創出する。超高活性なナノ触媒の有する構造的特徴や反応の特異性を見出すことで、太陽光を最大限に活用できる光エネルギー変換系を提案する。

研究分野：光化学

キーワード：太陽光エネルギー、光触媒、単一分子蛍光イメージング

1. 研究開始当初の背景

人類が持続可能な社会を実現するためには“光エネルギー変換系”の構築が必要不可欠であり、光エネルギーを利用して水から水素や酸素を発生させる光触媒はそのひとつとして極めて有望である。光触媒は、光を捕集し、電子（もしくは正孔）を供給する光増感剤（有機色素、半導体ナノ粒子、貴金属ナノ粒子など）と、高効率に電子の授受を行う酸化・還元触媒から構成される。これらの役割を単体で果たす光触媒も存在するが、不均一系の固体触媒同士、もしくは固体触媒を不均一系の金属錯体触媒や生体酵素触媒と組み合わせることで、太陽光の利用効率を大幅に向上させることができる。これらの同種・異種材料が形成するナノスケールの不均一界面で引き起こされる化学反応過程を正しく理解することは、高効率な光エネルギー変換系の構築において重要かつ必須であることは疑う余地がない。しかしながら、従来のバルク試料を対象とした測定法では、触媒の組成、サイズ、形状など、反応効率に影響する因子が平均化されてしまう上、観測結果が試料の均質性に大きく依存するという問題点があった。したがって、触媒活性を単一粒子、そして単一分子レベルで直接評価できる手法を用いた反応機構の研究が強く望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、光の回折限界を超えた空間分解能で触媒反応を直接観測できる単一分子超解像蛍光イメージング法を用いて、光エネルギー変換系を構成するナノ触媒上で起こ

る化学反応をその場観測し、反応機構の詳細を明らかにする。対象とする“ナノ触媒”は、ナノスケールで構造制御された固体触媒、金属錯体触媒、生体酵素触媒とそれらの複合体である。

3. 研究の方法

光エネルギー変換系における分子間相互作用や化学反応過程を明らかにするため、ナノ触媒および蛍光プローブ分子の設計・合成、アンサンブルおよび単一粒子・単一分子レベルでの反応解析、量子化学計算などを用いた反応機構の理論的検証を行う。

4. これまでの成果

(i) 二種の金属酸化物ナノ粒子より形成されるメソ結晶超構造の合成と評価

金属酸化物メソ結晶は金属酸化物ナノ粒子を周期的に配列した超構造であり、電子的光学的磁気的性質を制御視する物質として触媒および光電子工学的デバイスへの応用が期待される物質である。われわれのグループではすでにアナターゼ型酸化チタン(TiO_2)メソ結晶を原料溶液から一段階で合成できることを示しているが、本研究では、二種の金属ナノ粒子より形成されるメソ結晶を合成することに成功した。生成したメソ結晶の構造は電子顕微鏡像、電子線回折、XRDなど種々の測定手段により確定された。例えば ZnO と CuO ナノ粒子から形成されるメソ結晶では、特にn-typeおよびp-typeの組み合わせになるため光照射により電荷分離が期待される。実際に電荷分離が起こることが、EPR

スペクトルより確認された。また、メソ結晶において、より高効率な電荷分離が起こることが、共焦点顕微鏡による単一粒子蛍光寿命測定および近赤外フェムト秒拡散反射測定より確認された。

(ii) Au ナノ粒子と TiO₂ メソ結晶を用いたプラズモニック光触媒の構築

TiO₂ は有用な光触媒であるが、可視光を吸収しないため、可視光応答性を実現する手法が種々検討されている。Au ナノ粒子などの表面プラズモン共鳴吸収 (SPR) の応用は有望な方法のひとつであるが、光励起した Au ナノ粒子から TiO₂ の伝導体へ注入した電子が短寿命であることから、触媒活性に問題があった。本研究では TiO₂ メソ結晶に Au ナノ粒子を担持させることで触媒活性を検討したところ、Au ナノ粒子を担持したナノ粒子にくらべ 10 倍以上の有機物分解効率や高水素発生高い効率を示すことが確認された。高い活性は、TiO₂ メソ結晶中の anisotropic な電荷移動に起因することが示唆された。

(iii) 単一粒子測定による Pt 修飾 Au ナノロッドの触媒活性の検討

Au ナノ粒子は SPR による吸収を可視近赤外領域に示すことから有望な光触媒として検討されており、種々の形状ならびにサイズの効果が検討されている。特に近年 Pd や Pt 等を修飾することで水素発生の効率向上が報告されていることから、本研究では種々の Pt 修飾 Au ナノロッドを調整し水素発生効率を検討したところ、Au ナノロッドの両端面に Pt を修飾した場合、全体を Pt 修飾したナノロッドや Pt 修飾 Au ナノ粒子よりも 3-4 倍高い水素発生効率を示すことを確認した。高効率な水素発生のメカニズムを明らかにすることを目的とし、Au ナノロッドの発光を単一粒子レベルで測定するとともに、発光測定に用いたサンプルそのものを電子顕微鏡観察することで、個々の粒子について発光と構造の相関を検討した。Au ナノロッドでは longitudinal SPR (LSPR) と transversal SPR (TSPR) が重要であるが、Pt 修飾した Au ナノロッドでは LSPR 発光が著しく消光することを確認した。さらに消光の効率はナノロッドの径に依存することを明らかにした。これらの結果は LSPR 励起により生じた電子が主に Pt に捕捉され触媒反応に寄与することを示すもので、単一粒子測定によって初めて明らかに出来たメカニズムである。

(iv) Au ナノロッドによる ethanol 酸化センシング

Au ナノ粒子の SPR は環境に大きく影響を受けることが予測されるが、われわれは単一粒子蛍光測定を用いることで、単一粒子から生じる発光強度および位置を検討し、特に ethanol 酸化時には著しく消光することを確認した。これらの結果は FDTD simulation から支持された。

(v) 単一分子蛍光の生体反応への応用

生体触媒反応への応用を前提とし、細胞内の一重項酸素を選択的にプローブする分子として生体透過性の高い近赤外領域に発光を示す Si-rhodamine 骨格を有する新規色素を合成し、実際に細胞内の一重項酸素の検出に成功した。開発したプローブ分子は製品化まで進展し、2016 年 2 月には世界に向けて販売開始された。

5. 今後の計画

ナノ触媒の高活性化を実現する手法として、単一粒子計測により得られた知見を基にしたナノ構造制御を中心として行う。特に、MIS 構造の TiO₂ ナノ触媒への導入と Au ナノブリズムの検討する予定である。さらに、半導体ナノ材料と生体酵素触媒との複合体における界面電子移動過程の観測、均一系触媒反応を単一分子追跡、金属錯体触媒の微粒子化と触媒活性のその場観測、CO₂ 光固定化反応の単一分子観察を予定している。これらの研究より、単一粒子計測に基づく触媒反応ダイナミクスの学理の確立を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

Z. Zheng, T. Majima "Nanoplasmonic Photoluminescence Spectroscopy at Single-Particle Level: Sensing for Ethanol Oxidation" *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (8), 2879-2883 (2016).

Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima "Plasmon-Enhanced Formic Acid Dehydrogenation Using Anisotropic Pd-Au Nanorods Studied at the Single-Particle Level" *J. Am. Chem. Soc.* 137(2), 948-957 (2015).

Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima "Single-Particle Study of Pt-Modified Au Nanorods for Plasmon-Enhanced Hydrogen Generation in Visible to Near Infrared Region" *J. Am. Chem. Soc.* 136(19), 6870-6873 (2014).

Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima "Au/TiO₂ Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity" *J. Am. Chem. Soc.* 136(1), 458-465 (2014).

Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima "A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge transfer interfaces" *Nat. Commun.* 5, 4038/1-4038/9 (2014).

真嶋哲朗 2014 年放射線化学賞、2015 年日本光医学・光生物学会賞など受賞

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mec/index1>