

# 平成25年度(基盤研究(S))研究概要(採択時)

## 【基盤研究(S)】

理工系(化学)



### 研究課題名 光エネルギー変換系におけるナノ触媒の単一分子化学

大阪大学・産業科学研究所・教授 まじま てつろう  
真嶋 哲朗

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

#### 【研究の背景・目的】

太陽光エネルギーを化学・電気エネルギーに変換できる光エネルギー変換系の実用化には、ナノスケールの不均一界面で起こっている分子間相互作用や化学反応過程を理解し、構成要素の構造を最適化する必要がある。

本研究では、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、従来のバルク試料を対象とした測定では得ることができない反応の空間的・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。さらに、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の設計指針を提案する。

#### 【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。

#### 単一分子蛍光イメージング法による反応観測

触媒反応を選択的に検出するため、選択性の高い反応部位(蛍光消光部位)を有する非蛍光性色素をプローブ分子とする。光照射などによって触媒反応を誘起し、生じた蛍光性生成物1分子からの発光を顕微分光システムで観測する。蛍光輝点を二次元ガウス関数によって解析することで、反応サイトの空間分布を数十ナノメートルの精度で決定することが可能である。また、蛍光輝点の発生頻度や発光持続時間の定量解析から、粒子毎の反応ターンオーバー速度、吸着・解離のダイナミクス、界面電子移動速度、反応の時間揺らぎなど、従来のバルク測定では得ることができない知見を獲得する。

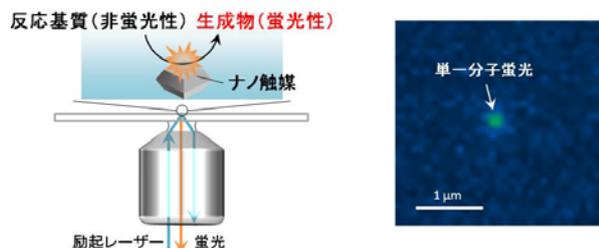


図1 光触媒反応の単一分子蛍光イメージング

#### ナノ触媒における光エネルギー変換機構の解明

平成25年度は、半導体光触媒に焦点を絞ってデータの蓄積と解析を行い、触媒構造と反応活性の関連性を検証する。同時に、半導体ナノ材料と均一系触媒の複合化に着手し、次年度以降に行う触媒活性評価と構造最適化につなげる。また、平成26年度には、実際の反応環境下における均一系および不均一系触媒の活性評価を開始する。さらに、平成27年度以降は、二酸化炭素光固定化反応の単一分子観測へと進展させ、最終年度にはナノ触媒を基盤とする光エネルギー変換過程の系統的な理解に到達する。

具体的には、二酸化チタンをはじめ、バナジウム酸ビスマスなど可視光照射下でも光触媒活性を示す金属酸化物ナノ・マイクロ材料の合成を行う。新たに開発する酸化還元反応検出用蛍光プローブを用い、光触媒反応の単一分子蛍光観察を行う。蛍光プローブの濃度、溶媒、pH、照射光強度などを変化させることで、反応条件の最適化を達成する。反応サイトの空間分布から、反応性と表面構造との関連性を明らかにする。蛍光輝点の発生頻度や発光持続時間の定量解析から、粒子毎の反応ターンオーバー速度、吸着・解離のダイナミクス、界面電子移動速度、反応の時間揺らぎなどに関する知見を得る。さらに、貴金属ナノ粒子や、超分子、DNAあるいはタンパクなどの生体関連分子における光反応ダイナミクスをアンサンブルおよび単一分子レベルで明らかにし、ナノ触媒としての応用可能性を検討する。

#### 【期待される成果と意義】

本研究で達成される不均一界面における構造と反応に関する基礎的理解の進展は、環境やエコに配慮したナノ触媒の応用開発につながると期待される。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7197–7204.
- T. Tachikawa, T. Yonezawa, T. Majima, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 263–275.

#### 【研究期間と研究経費】

平成25年度–29年度  
145,900千円

#### 【ホームページ等】

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