

令和元年6月22日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220806

研究課題名(和文)光エネルギー変換系におけるナノ触媒の単一分子化学

研究課題名(英文)Single-molecule chemistry of nanocatalysis for light energy conversion

研究代表者

真嶋 哲朗(MAJIMA, Tetsuro)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：00165698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 149,300,000円

研究成果の概要(和文)：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を目的として研究を展開した。本研究では半導体ナノ材料の構造的特徴が光触媒活性に及ぼす影響を明らかにし、半導体ナノ材料触媒系における界面反応ダイナミクスを単一粒子・単一分子レベルで明らかにすることで、不均一系触媒の活性発現のメカニズムを明らかにするなどの成果が得られ、不均一界面反応における新たな知見を明らかにした。本研究より得られた知見は超高活性なナノ触媒による太陽光を最大限に活用できる光エネルギー変換系の実現に資するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現には“光エネルギー変換系”の構築が不可欠であり、光触媒はそのひとつとして有望である。光触媒の不均一界面における化学反応過程を理解することは、高効率な光エネルギー変換系の構築において必須の課題である。しかし、従来のバルク試料を対象とした測定法では、組成やサイズ・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問題があった。本研究では触媒活性を単一粒子および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を検討する。本研究の学術的意義は高活性水素光触媒を構築するために不均一界面の学理を確立することであり、持続可能な社会に資する点に社会的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we investigated the photo-energy conversion processes of nanometer-sized semiconductor photocatalysts (nano-catalysts) by using single particle- and single-molecular spectroscopy to realize highly efficient artificial photosynthesis systems. Especially, we clarified photo-carrier dynamics and reaction dynamics at inhomogeneous interfaces of various nano-catalysts. These studies clarified effects of various factors such as size, shape, and compositions on photo-catalytic activities. In addition, multi-disciplinary studies including time-resolved diffuse reflectance provided detailed picture of reaction mechanisms of nano-catalysts. Novel knowledge from the present study will be important for the development of highly efficient photocatalysts which utilize wide spectrum of solar energy.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：光エネルギー 単一分子蛍光イメージング 光触媒 時間分解拡散反射 蛍光プローブ 水素発生 人工光合成 不均一性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 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一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ことより本研究計画を提案した。

### 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。以下、本研究の目的を述べる。

(A) 半導体ナノ材料の構造的特徴が光触媒活性に及ぼす影響を明らかにする

申請者は、単一分子超解像蛍光イメージング法を用い、TiO<sub>2</sub>光触媒反応の結晶面依存性などを見出してきた。同様の手法を他の半導体ナノ材料にも適用し、触媒の組成、形状、サイズ、結晶面、格子欠陥などが分子の吸着・解離過程や酸化還元反応過程に及ぼす影響を分子論的に解明する。

(B) 半導体ナノ材料/均一系触媒系における界面反応ダイナミクスを単一粒子・単一分子レベルで明らかにする

申請者は、これまで、様々な半導体ナノ材料と有機分子との界面電子移動反応を分光観測し、その機構を明らかにしてきた。本研究では、半導体ナノ材料と均一系触媒（金属錯体触媒、生体酵素触媒）との界面電子移動に着目し、反応速度における分子配向、熱力学パラメータ、時間的・空間的不均一性の影響を調べることで反応の機構的特徴を見出す。

(C) 均一系触媒の構造・反応ダイナミクスを単一分子レベルで明らかにする

水の光分解（水素発生・酸素発生）を目的とした金属錯体触媒や生体酵素触媒における酸化還元反応を溶液中で単一分子観察する。基質分子の吸脱着過程や触媒分子の構造変化ダイナミクスなどが、触媒活性とどのように関連付けられるのかを定量的に明らかにする。

(D) “不均一系”分子触媒の活性発現のメカニズムを明らかにする

近年、均一系触媒であるはずの金属錯体の中に、基板上で微粒子を形成することによって初めて触媒活性を発現するものが存在することがわかってきた。触媒活性のサイズ依存性や活性サイトの空間分布を明らかにすることで、上記現象を説明する物理化学的描像を提案する。

(E) CO<sub>2</sub>光固定化反応を手掛かりに、太陽光エネルギーによる有機合成プロセスの単一分子観測を達成し、その反応機構を明らかにする

ナノ触媒におけるCO<sub>2</sub>光固定化反応に着目し、太陽光利用の目標の一つである太陽光、CO<sub>2</sub>、水を原料とした有機合成プロセスを単一粒子・単一分子レベルで観察することに世界で初めて挑戦する。

### 3. 研究の方法

“単一分子反応解析法”は、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。光照射や電圧印加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

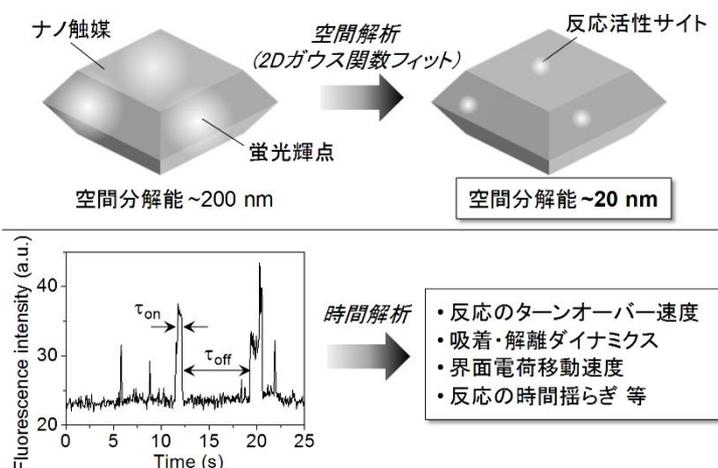


図1. 単一粒子・単一分子蛍光観察から得られる情報。

点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できる(図1)。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、界面電荷移動速度、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できる。これに加えて、フェムト秒時間分解拡散反射法を用いてナノ触媒中のキャリアダイナミクスを明らかにすることができる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 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・磁氣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二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )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

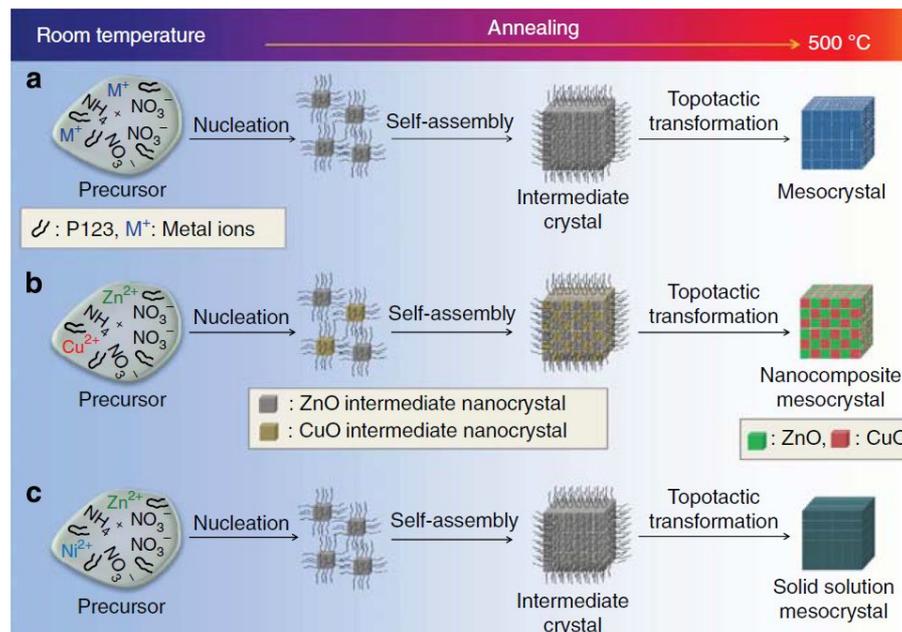


図 2. 二種の金属酸化物ナノ粒子より形成されるメソ結晶超構造の合成

究では、二種の金属ナノ粒子より形成されるナノ結晶を合成することに成功した。具体的には、二種の金属イオン、硝酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )および両親媒性 triblock copolymer (P123)の水溶液を加熱することにより前駆体となる結晶を経てメソ結晶が生成した(図 2)。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。

##### (2) Au ナノ粒子と $\text{TiO}_2$ メソ結晶を用いたプラズモニック光触媒の構築

$\text{TiO}_2$  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一つであるが、光励起した Au ナノ粒子から  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  メソ結晶に金属ナノ粒子を担持させることで触媒活性の向上を検討した。Au ナノ粒子の担持方法としては、熱的付着(Au/Meso $\text{TiO}_2$ )と光化学的付着を(Au/Meso $\text{TiO}_2$ -PD)の二種を検討し、その触媒活性をしらべ、Au ナノ粒子を担持した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子(Au/ $\text{TiO}_2$  NP)と比較したところ、Au/Meso $\text{TiO}_2$  は Au/Meso $\text{TiO}_2$ -PD と Au/ $\text{TiO}_2$  NP にくらべ 10 倍以上の methylene blue 分解効率など水分解による水素発生等にも高い効率を示すことが確認された。Au/Meso $\text{TiO}_2$  が高い効率を示すことは、Au/Meso $\text{TiO}_2$  がその他に比べ長寿命の電荷分離を示すことと対応しており、 $\text{TiO}_2$  メソ結晶中に anisotropic な電荷移動が存在することが示唆された。

##### (3) 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(Pt-tipped Au NRs)、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

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できたメカニズムである。

端面の修飾の重要性は Pd 修飾 Au ナノロッド(Pd-tipped Au NRs)でも確認された(図 3)。Pd-tipped Au NRs は室温以下でも蟻酸より水素発生を可能にすることを確認し、さらに単一粒子発光スペクトルより LSPR の消光を確認した。Finite difference time domain (FDTD) simulation より端面にコートした Pd のみがエネルギー移動による消光に寄与することを確認した。

(4) Au ナノロッドによるエチルアルコール酸化センシング

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発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、特にエチルアルコール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。

(5) 単一分子発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-ローダミン(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薬品会社によって製品化まで進展し、2016 年 2 月には世界に向けて販売開始され、現在も継続されている。

(6) 可視光応答  $Ti^{3+}$ 自己ドープ  $TiO_2$  ナノ結晶の検討

$TiO_2$  は紫外光によってのみ励起可能であることから、これまで可視光応答型の  $TiO_2$  の開発が広く行われてきたが、多くの場合、ドーパントの導入にともなう熱的な安定性の低下が問題となった。本研究では、酸素欠陥に起因する  $Ti^{3+}$ 自己ドープ  $TiO_2$  を用いることで、ドーパントを用いない可視光応答型光触媒を検討した。すなわち、近年表面修飾方法として注目される原子層積層技術(ALD)を用いることで  $Ti^{3+}$ 自己ドープ  $TiO_2$  ナノ結晶(TNCs)にアモルファス  $TiO_2$  層を生成し、さらに Pt 修飾することで metal-insulator-semiconductor (MIS)構造を構築し、その水素発生能力を検討した。生成した MIS 触媒は紫外領域から近赤外領域に及ぶ光吸収能力を示し、 $52 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  の良好な水素発生を示した。さらに 16 時間に及ぶ繰り返し利用など長期安定性も確認された。本触媒の良好な水素発生能力は、insulator 層を介したトンネル効果によるホールと電子の電荷分離に起因すると考えられ、実際、時間分解拡散反射測定から上述のメカニズムが支持され、insulator 層の制御による光触媒活性の可能性が示された。

(7) 可視光応答  $TiO_2$  メソ結晶の検討

長距離構造制御された多孔性の  $TiO_2$  メソ結晶(TMC)が、高速な粒子間電荷移動に起因する高い光触媒活性を示すことを報告していたが、今年度は、 $NH_4TiOF_3$  を原料に用いることで、可視光応答型 F-ドープ TMC を新たに生成することに成功し、可視光照射を行うことで水素発生が可能であることを見出した。さらに時間分解拡散反射測定より、光照射により生成する活性種が F-ドーピングに起因する伝導性向上および表面変化により長寿命化することを確認した。

(8) グラフェンによる水素発生触媒の活性化

Au ナノ粒子と Pt ナノ粒子をともにグラフェンに付着させた複合体においては、可視光照射下、Au ナノ粒子プラズモン共鳴励起により Au ナノ粒子から Pt ナノ粒子への電子移動が、グラフェンによって効率よく進行して、Pt ナノ粒子上で水の分解によって水素が効率よく発生することを見出した。

(9) 黒リンを用いた近赤外応答水素発生触媒の構築

近赤外光までの光を吸収可能な黒リン(BP)と高速な電荷移動が可能な  $TiO_2$  メソ結晶(TMC)を複合化し、さらに Pt ナノ粒子で修飾することで(BP/Pt (3wt %)/TMC)、紫外から近赤外までの光で作動可能な水素発生光触媒を構築した。BP/Pt (3wt %)/TMC に対し 420 nm 以上の可視および近赤外光を照射すると  $1.9 \mu\text{mol h}^{-1}$  の水素発生が確認され、また、780 nm 以上の近赤外光照射下では  $0.41 \mu\text{mol h}^{-1}$  の水素発生が確認されたことより、BP/Pt (3wt %)/TMC により可視および近赤外光による水素発生活性が示された。光電気化学的測定ならびにフェムト秒拡散反射測定より、光照射による高速な電荷分離および界面での高速な電荷移動が示されたことより、本触媒系の高効率な活性がメカニズム的にも支持された。さらにこれらの測定より、BP の厚さを減らすことで、電荷分離が高速化することが示され、高効率な触媒構築の指針が得られた。

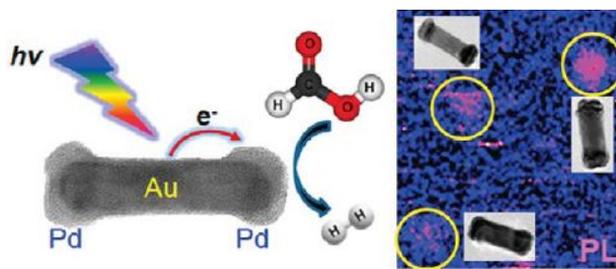


図 3. Pd tipped Au NRs による  $H_2$  発生。単一粒子発光測定の後、同一サンプルを TEM 観察することで不均一性を解析より排除する

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](6件)

M. Zhu, Z Sun, M. Fujitsuka, T. Majima “Z-scheme photocatalytic water splitting on a 2D heterostructure of black phosphorus/bismuth vanadate using visible light” *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読

有 57 (8), 2160–2164 (2018). DOI: 10.1002/anie.201711357

M. Zhu, S. Kim, L. Mao, M. Fujitsuka, J. Zhang, X. Wang, T. Majima “Metal-free photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution in visible to near-infrared region: Black phosphorus/graphitic carbon nitride” *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 139 (37), 13234–13242 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b08416

Z. Zheng, T. Majima “Nanoplasmonic Photoluminescence Spectroscopy at Single-Particle Level: Sensing for Ethanol Oxidation” *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有 55 (8), 2879–2883 (2016). DOI: 10.1002/anie.201511764

Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima “Single-particle Study of Plasmon-Enhanced Formic Acid Dehydrogenation using Anisotropic Pd-Au Nanorods” *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 137 (2), 948–957 (2015). DOI: 10.1021/ja511719g

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.* 査読有 136 (19), 6870–6873 (2014). DOI: 10.1021/ja502704n

Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima “Au/TiO<sub>2</sub> Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity” *J. Am. Chem. Soc.* 査読有 136 (1), 458–465 (2014). DOI: 10.1021/ja410994f

総論文数 原著論文 114 報

〔学会発表〕(計 5 件)

2018.7.12, 27<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Photochemistry 2018, Dublin, Ireland, Plenary lecture, T. Majima, Efficient Photocatalysts under Solar Light Irradiation

2017. 11.11, 17<sup>th</sup> Asia Pacific International Symposium on Microscale Separation and Analysis (APCE 2017), Plenary lecture: T. Majima: Fluorescence Imaging during Photodynamic Therapy

2017.3.25–27 2<sup>nd</sup> International Workshop on Graphene and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based Photocatalysts (IWGCP2), Plenary lecture, T. Majima, Visible and near-IR light responsible photocatalysts composited with 2D nanomaterials

2016.10.12, The 70<sup>th</sup> anniversary of KCS and the 40<sup>th</sup> anniversary of KRICT/Busan, Korea, Plenary lecture, T. Majima, Single-Molecule, Single-Particle Chemistry of Nanocatalysis for Light Energy Conversion

2015.6.28 -7.3, 27<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry, Jeju, Korea, Plenary lecture, T. Majima, Single-Molecule Chemistry of Nanocatalysis for Light Energy Conversion

総件数 Plenary lectures 27 件、Invited lectures 23 件

〔図書〕(計 5 件)

K. Kawai, T. Majima, “Photoinduced charge-separation in DNA” in “Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids for Topics in Current Chemistry”, ed by Mario Barbatti, Antonio C. Borin, and Susanne Ullrich, Springer-Verlag, Inc., Berlin, 356,165–182 (2015).

J. Choi, T. Majima, “Charge Transfer in Non-B DNA with a tetraplex structures” in “DNA in supramolecular chemistry and nanotechnology”, ed by Eugen Stulz and Guido Clever, Wiley & Sons, Chichester UK, 121–136 (2014). ISBN number 978-1-118-69686-6.

M. Fujitsuka, T. Majima, “Fundamental Reaction Mechanisms in Radiation Chemistry and Recent Examples”, Chapter 1 in “Applications of EPR in Radiation Research”, ed by Anders Lund and Masaru Shiotani, Springer-Verlag, Inc., Berlin, 3–32 (2014).

T. Tachikawa, T. Majima, “Single-molecule reactive oxygen species detection in photocatalytic reactions”, in “The Chemistry of Peroxides”, Vol. 3 (Pt. 1), Patai Chemistry Series of Functional Groups, edited by Alexander Greer and Joel F. Liebman, John Wiley & Sons, Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, UK, 421–435 (2014).

真嶋哲朗、藤塚 守、「有機光化学の分子理論」,「分子光化学の原理」井上晴夫,伊藤攻監訳、第 6 章第 14–21 節、289–303 頁、丸善出版 (2013)。

総件数 5 件

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：ハロゲンイオンと一重項酸素の比色分析剤及び一重項酸素検出剤

発明者：真嶋哲朗、金 水縁、藤塚守、宮田幹二

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許権

番号：特願 2015-115290

出願年：2015 年

国内外の別： 国内

名称：自己集合体形成化合物及び該化合物を含む一重項酸素産生剤

発明者：真嶋哲朗、金 水縁、藤塚守、宮田幹二

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許権

番号：特願 2017-164826  
出願年：2017 年  
国内外の別： 国内

取得状況（計 2 件）

名称：蛍光プローブ、一重項酸素検出剤、又は一重項酸素検出方法  
発明者：真嶋哲朗、金 水縁、立川貴士、藤塚守  
権利者：国立大学法人大阪大学  
種類：特許権  
番号：特許 2014-124543. PCT Int. Appl. PCT/JP2015/67522  
取得年：2018 年  
国内外の別： 国内、国外

名称：金属酸化物メソ結晶及びその製造方法  
発明者：真嶋哲朗、立川貴士、卞 振鋒  
権利者：国立大学法人大阪大学  
種類：特許権  
番号：特願 2013-017258. PCT Int. Appl. PCT/JP2013/082345  
取得年：2017 年  
国内外の別：国内、国外

6 . 研究組織

研究分担者氏名：藤塚 守  
ローマ字氏名：(FUJITSUKA, Mamoru)  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：産業科学研究所  
職名：准教授  
研究者番号（8 桁）： 40282040

研究分担者氏名：立川 貴士  
ローマ字氏名：(TACHIKAWA, Takashi)  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：産業科学研究所  
職名：助教  
研究者番号（8 桁）： 20432437

研究分担者氏名：Choi Jungkweon  
ローマ字氏名：(CHOI, Jungkweon)  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：産業科学研究所  
職名：助教  
研究者番号（8 桁）： 00574328

研究分担者氏名：小阪田 泰子  
ローマ字氏名：(OSAKADA, Yasuko)  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：産業科学研究所  
職名：助教  
研究者番号（8 桁）： 00579245

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。