

TiO<sub>2</sub> 光触媒反応における結晶面選択性の単一分子蛍光観察

(阪大産研) ○立川 貴士, 山下 聡一郎, 真嶋 哲朗

**【序】** 二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) ナノ粒子は、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材料である[1]。近年、より高活性かつ高選択的な光触媒を開発するため、特定の結晶面を有する TiO<sub>2</sub> 結晶の合成が注目されている[2]。これまでも結晶面による反応性の違いが指摘されてきたが、通常バルク測定では表面反応のみを評価することが困難であるため、未だ明確な結論は得られていない。そこで本研究では、単一分子蛍光分光法[3]を用いて、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 結晶における光触媒還元反応を単一分子レベルでその場観測し、反応における結晶面選択性を明らかにすることを目的とした。

**【実験】**

還元反応を選択的に検出するための蛍光プローブには、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 3,4-dinitrophenyl-BODIPY

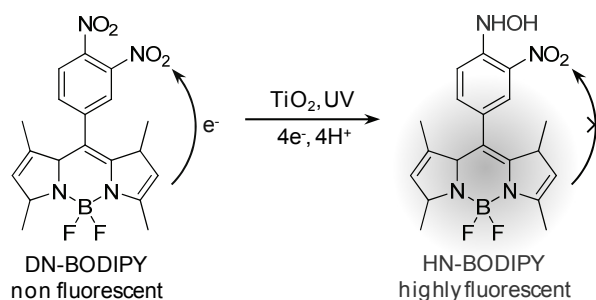
(DN-BODIPY) を用いた [4]。

DN-BODIPY は、図 1 に示したように、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。

{001}面および{101}面からなるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 結晶は、Ti 前駆体と結晶成長抑止剤である HF を含む水溶液の水熱反応によって合成した (図 2A) [4]。TiO<sub>2</sub> 結晶を固定化したカバーガラスをフローチャンバーに設置した後、アルゴンガスを飽和させた DN-BODIPY メタノール溶液を注入し、観察試料とした。

単一分子蛍光観察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 TiO<sub>2</sub> の励起には、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。

**【結果と考察】** TiO<sub>2</sub> 結晶に紫外光を照射することで、蛍光プローブの蛍光性生成物である HN-BODIPY の単一分子蛍光が結晶上で観測された (図 2B)。観測された蛍光輝点の中心位置を解析することで、反応活性サイトの空間分布について調べた。図 2C に示したように、{101}面では{001}面と比べ、単位面積あたりより多くの反応活性サイトが存在していることがわかった。これまで不均一触媒における表面反応では、表面エネルギーの高い結晶面でより反応が進行しやすいと考えられてきた。しかしながら、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の{101}面は{001}



**Fig. 1.** Generation of fluorescent HN-BODIPY from nonfluorescent DN-BODIPY during TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction reactions.

面より表面エネルギーが低い  
ため、表面エネルギーの差のみで  
反応活性の違いを説明できない。

分子吸着のダイナミクスにつ  
いての知見を得るため、反応頻  
度および蛍光輝点の持続時間

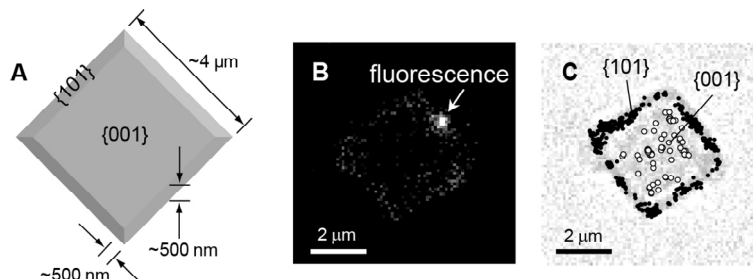
( $\tau_{\text{on}}$ ) の蛍光プローブ濃度依存  
性について検討した。その結果、  
反応頻度は蛍光プローブの濃度  
増加に伴って増加し、  
Langmuir-Hinshelwood の式に  
従うことがわかった。個々の結

晶によって、吸着の平衡定数の値にばらつきがある  
ものの、平均的には{101}面と{001}面に大きな差はみ  
られなかったことから、分子吸着の違いにより反応  
活性が異なっているのではないことが推測される。  
一方、図 3 に示したように、生成物の解離速度に対  
応する $\tau_{\text{on}}^{-1}$ の蛍光プローブ濃度依存性では結晶面  
による顕著な違いがみられた。解析の結果、{001}面  
では生成物である HN-BODIPY が異なる吸着サイトを  
介して溶液中へ解離することが示唆された。

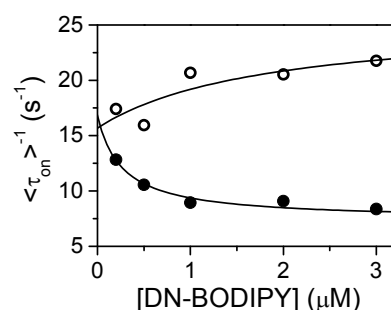
半導体光触媒では、光照射によって生成した電子  
もしくはホールが表面まで拡散し、吸着分子と反応  
する。本系では、ホールは溶媒であるメタノールに捕捉され、伝導帯に生じた電子が  
DN-BODIPY のニトロ基を還元する。したがって、{101}面の伝導帯準位が{001}面のそれよ  
り低い場合、異方的な電子の流れが生じると期待される。この仮説を確認するため、{001}面  
への選択的な紫外光照射を行い、蛍光観察を行った。その結果、励起されていない{101}面上  
でも多くの蛍光輝点が観測された。一方、{101}面を選択的に励起した場合、照射位置でのみ  
蛍光輝点が観測された。以上の結果から、観測された光触媒反応の結晶面選択性は、主に、  
結晶面による伝導帯準位の違いに起因する電子捕捉効率の違いによるものと結論した[5]。

### 【参考文献】

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, *63*, 515–582.
- [2] G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6763–6783.
- [3] T. Tachikawa, T. Majima, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 4802–4819.
- [4] T. Tachikawa, N. Wang, S. Yamashita, T. Majima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8593–8597.
- [5] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7197–7204.



**Fig. 2.** (A) Structure of anatase  $\text{TiO}_2$  crystal with preferential {001} facets. (B) Fluorescence image of a single  $\text{TiO}_2$  crystal on the cover glass in Ar-saturated methanol containing DN-BODIPY under 488 nm laser and UV irradiation. (C) Transmission image of the same crystal. The open and filled circles in image C indicate the fluorescence bursts located on the {101} and {001} surfaces, respectively, observed during 3 min irradiation.



**Fig. 3.** DN-BODIPY concentration dependence of  $\langle \tau_{\text{on}} \rangle^{-1}$  obtained for the {001} (open circles) and {101} (filled circles) facets of a single  $\text{TiO}_2$  crystal.