

Title	Studies on the Mechanism of TiO ₂ Photocatalytic Reaction by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy
Author(s)	内藤, 一也
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49500
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	内藤 一也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22902 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on the Mechanism of TiO ₂ Photocatalytic Reaction by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy (単一分子蛍光分光法を用いた酸化チタン光触媒反応機構に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗 (副査) 教授 井上 佳久 教授 生越 専介 太陽エネルギー化学研究センター教授 松村 道雄 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宜明 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

論文内容の要旨

本論文では、全反射蛍光顕微鏡による単一分子蛍光分光法を用いた酸素活性種(ROS)の単一分子検出系の構築により、これまで明らかでなかった酸化チタン光触媒反応機構におけるROSの寄与を時間的・空間的に明らかにした。

第 1 章では、TiO₂光触媒非接触酸化反応において、大気中に拡散したROSによって引き起こされる蛍光色素の酸化分解過程を単一分子レベルで観測した。その結果、色素とROS(*OH)の反応によって弱蛍光性の色素の酸化中間体が生成し、その後、無蛍光性の酸化生成物に変化するという、少なくとも二段階の酸化反応過程で進行することを見出した。これにより、酸化反応効率を単一分子レベルで直接決定することができる。

第 2 章では、¹O₂の芳香環付加反応によるジエポキシド体の生成に基づく蛍光プローブ(TDI)を用いて、大気中¹O₂の単一分子検出系を構築した。その結果、UV照射されたTiO₂表面から大気中に¹O₂が拡散していることを明らかにした。これは、非接触酸化反応において¹O₂が関与していることを示しており、芳香環を含む有機物の光触媒酸化過程を解明する上で、重要な知見である。

第 3 章では、TDIおよびHPFを用いた¹O₂、*OHの単一分子蛍光検出により、可視光応答型TiO₂光触媒において波長選択的な大気中ROSの生成が可能であることが示された。また、リアルタイムでの単一分子蛍光検出系の構築により、UV照射されたTiO₂表面から大気中およびガラス界面上を拡散する*OHの時間的・空間的な濃度変化を観測した。これにより、大気中における*OHの平均拡散距離は約87 μmであることが示され、*OHは¹O₂に比べてよりTiO₂表面近傍における非接触酸化反応にのみ寄与できることを明らかにした。さらに、*OHによる非接触酸化の反応機構を考える上では、ガラスなどの不均一界面に存在する吸着水層における異常拡散過程が重要であることが示された。

第 4 章では、ゾルゲルテンプレート法により合成された単一チタニアナノチューブにおける光触媒反応により生成した*OHを単一分子レベルで検出することにより、光触媒活性と多孔質構造(マクロ孔およびメソ孔)との関

係を明らかにした。その結果、マクロ孔はメソ孔よりも約一桁高い光触媒活性を示した。これは、細孔構造におけるROS濃度の蓄積よりも基質分子の拡散過程の寄与が大きいことを表しており、光触媒活性における分子拡散の重要性を示している。

これらの結果は、通常行われる多数分子における測定では得られない知見であり、効率的な光触媒を設計する上で有用であると考えられる。また、本手法は不均一触媒における反応機構の新たな研究手法となることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文では、全反射蛍光顕微鏡による単一分子蛍光分光法を用いた酸素活性種(ROS)の単一分子検出系の構築により、これまで明らかでなかった酸化チタン光触媒反応機構における ROS の寄与を時間的・空間的に明らかにしている。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) TiO₂光触媒非接触酸化反応において、大気中に拡散した ROS によって引き起こされる蛍光色素の酸化分解過程を単一分子レベルで観測することに成功している。その結果、色素と ROS (*OH)の反応によって弱蛍光性の色素の酸化中間体が生成し、その後、無蛍光性の酸化生成物に変化するという、少なくとも二段階の酸化反応過程で進行することを明らかにしている。これにより、酸化反応効率を単一分子レベルで直接決定することができる。

(2) ¹O₂の芳香環付加反応によるジエポキシド体の生成に基づく蛍光プローブ(TDI)を用いて、大気中 ¹O₂の単一分子検出系の構築に成功している。これにより、UV 照射された TiO₂表面から大気中に ¹O₂が拡散していることを明らかにしている。これは、非接触酸化反応において ¹O₂が関与していることを示しており、芳香環を含む有機物の光触媒酸化過程を解明する上で、重要な知見である。

(3) TDI および HPF を用いた ¹O₂、*OH の単一分子蛍光検出により、可視光応答型 TiO₂光触媒において波長選択的な大気中 ROS の生成が可能であることを見出している。また、リアルタイムでの単一分子蛍光検出系の構築により、UV 照射された TiO₂表面から大気中およびガラス界面上を拡散する*OHの時間的・空間的な濃度変化を観測している。これにより、大気中における*OHの平均拡散距離は約 87 μm であることが示され、*OH は ¹O₂に比べてより TiO₂表面近傍における非接触酸化反応にのみ寄与できることを明らかにしている。さらに、*OH による非接触酸化の反応機構において、ガラスなどの不均一界面に存在する吸着水層上の異常拡散過程が重要であることを示している。

(4) ゼルゲルテンプレート法により合成された単一チタニアナノチューブにおける光触媒反応により生成した*OHを単一分子レベルで検出することにより、光触媒活性と多孔質構造(マクロ孔およびメソ孔)との関係を明らかにしている。その結果、マクロ孔はメソ孔よりも約一桁高い光触媒活性を示し、細孔構造における ROS 濃度の蓄積よりも基質分子の拡散過程の寄与が大きいことを表している。これは光触媒活性における分子拡散の重要性を明確に示している。

以上のように、本論文は、通常行われる多数分子における測定では得られない知見を明らかにしており、効率的な光触媒を設計する上で有用であると考えられる。また、本研究で確立された手法は不均一触媒における反応機構の解明に大きく貢献するものであり、高く評価することができる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。