



## 光触媒上でのプロトン移動 観測への挑戦

信州大学 錦織広昌

光触媒を用いた水分解では、水分子から光触媒粒子表面の活性部位へのプロトンの移動の過程が重要である。実際に、著者らの研究グループは、光触媒表面を、ホスホン基で修飾し、プロトンの伝達を円滑にする方法により、水分解における水素生成効率を向上させることに成功している[1]。しかし、このような表面における反応過程を直接観測することは、その感度に限界があり容易なことではない。一方で著者らは、固体表面でのプロトン移動を、有機色素をプローブ分子として用いた過渡分光法により、間接的に観測する方法を開発している[2]。この手法を用いれば、光触媒表面上のプロトンの動きを高感度に観測できる可能性があり、現在注目しているところである。

チタニア薄膜表面は、紫外光照射により塩基性水酸基の密度が増加することが知られている。図1にシリカガラスおよびチタニア薄膜付きガラス上に吸着したフルオレセイン色素(pKa 6.4)の過渡吸収スペクトルを示す。励起直後から480~580 nmの範囲で負の信号が現れ、通常のレーザー色素で観測される誘導放出と基底状態ブリーチングに帰属される[3]。350 nmの光励起により、チタニアだけでなく色素も励起されているためである。経過時間とともにこれらの信号強度は減衰し、数十~百 psのオーダーで色素の基底状態が回復した。この時間スケールにおいて、チタニア上では、シリカ上と比較して、アニオン種に帰属される500 nm付近の負の強度がジアニオン種に帰属される520 nm付近に比べて大きい。これは、チタニア上では、相対的にジアニオン種よりアニオン種の量が多いことを示している。また、基底状態ブリーチングの回復もジアニオンのほうが速かった。すなわち、チタニアの光励起により、アニオン種からジア

ニオン種への変化がおこっていることを示唆しており、色素からチタニアへのプロトン移動が観測されたと考察している。

以上の結果より、チタニアに紫外光照射を行うと、表面に塩基性水酸基が生成するため、表面付近の水からチタニア表面へのプロトン移動がおこることが予想される。

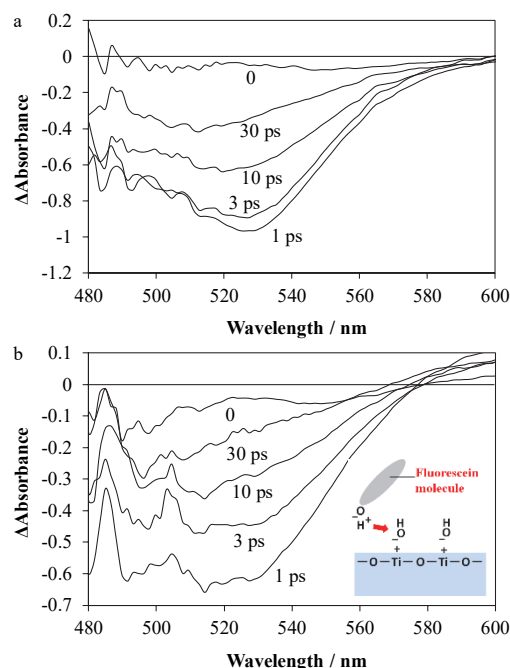


図1 (a) シリカおよび (b) チタニア上に吸着したフルオレセインの過渡吸収スペクトル ポンプ波長 350 nm

光触媒表面における反応の制御のためには、瞬時に起こるプロトン移動過程と定常状態での水素生成過程を関連付けて議論することが重要である。有機プローブ分子を用いた高感度な過渡分光測定により、これまでに得られなかった触媒表面での分子の反応の本質的な理解、さらには表面構造制御を含めた高効率な人工光合成系の開発促進に貢献できることを期待している。

[1] Kageshima, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, in press, DOI: 10.1002/anie.202011705.

[2] Nishikiori et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 4172.

[3] Nishikiori et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9008.