



山方 啓

(北海道大学 触媒化学研究センター 表面分子化学研究部門)

< 研究タイトル >

「赤外分光法を用いた表面反応機構の解明」

< 研究概要 >

触媒は気相や凝縮系では起こりえない化学反応を低い活性化エネルギーかつ高い選択率で引き起こすことができます。この触媒の活性をさらに向上させるためには、反応機構に関する理解が不可欠です。そこで、私はこれまでに時間分解赤外分光法を用いて触媒作用のメカニズムを調べる研究を行ってきました。特に、光触媒にパルスレーザーを照射して生成する光励起キャリアーを観察し、触媒中での再結合失活過程や吸着分子へ電荷移動過程、そして寿命の短い反応中間体の挙動を実時間観察しました。また、北海道大学に赴任してからは、電極触媒表面での超高速過程を調べるために電極電位を高速に変化させる手法を確立し、固液界面反応を支配する水分子のダイナミクスを調べてきました。

### 1. 光触媒反応の光励起ダイナミクス

エネルギー問題や環境問題を解決する触媒として光触媒が注目されています。この光触媒反応の量子効率、半導体をバンドギャップ励起して生成した光励起キャリアーの再結合失活速度と反応分子への電荷移動速度できまり、反応選択性は励起された反応中間体の挙動に支配されます。したがって、反応機構を解明するには、これらの光励起キャリアーと反応中間体の挙動を観測する必要があります。私は、光励起電子が赤外域に与えるブロードな過渡吸収を時間分解観察することで、電子正孔再結合過程だけではなく、触媒から反応分子への電荷移動過程も調べられることを明らかにしました。とくに Pt/TiO<sub>2</sub> 上で水は電子より先に正孔と反応し、アルコールなどの有機物は水よりさらに速く正孔を消費することをはじめて観測しました。そして、正孔移動を受けたイソプロパノールが、アセトンアニオンラジカルに変化し、これが最終生成物のアセトンになる過程の観察にも成功しました。

この手法は、酸化チタンだけでなく、タンタル酸ナトリウムや可視光応答性を持つ硫黄ドーパド酸化チタン、タングステン酸ピスマスや窒化ガリウムなどの光触媒の研究にも応用できることを明らかにしました。さらに、光触媒系だけではなく、色素増感太陽電池や光電極反応系にも応用できることを実証し、バイアス電圧が光励起キャリアーや分子への電荷移動に及ぼす影響などを調べる研

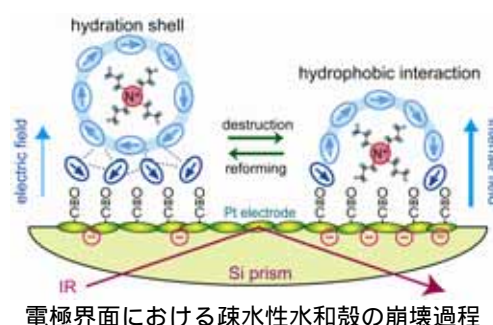
究に発展しています。

## 2.電極触媒反応過程観測のためのピコ秒電位ジャンプ法の確立

光触媒の場合と同様に、電極触媒反応のメカニズムを解明するためには、反応素過程を実時間観測することが不可欠です。電極過程のダイナミクスの測定には電極電位を高速に変えることが不可欠ですが、電位を電気化学的に制御する従来法では、電気二重層の充放電が律速過程になるため、観測できる反応過程はサブミリ秒以上で制限されていました。私は、電気二重層中の水分子をパルスレーザーで高速加熱し、水分子の熱運動を利用した超高速電位変化法と、表面増強赤外吸収分光法を組み合わせることによって、固液界面におけるピコ秒時間分解赤外測定に世界で初めて成功しました。こうした計測は、電極界面における電子移動過程などを直接とらえられる可能性をもたらすもので、今後の電極反応の超高速ダイナミクス研究に新たな展開が期待されます。

## 3.電極界面におけるイオン水和殻崩壊過程の赤外分光観測

固液界面反応の特徴として、物質が表面に吸着して反応するには、まず、物質のまわりの水和構造が破壊されることが必要です。私は、電場の力を利用して有機イオンを電極表面に押しつけると、ある電位以上で有機イオンの周りの疎水性水和殻が破壊され、それから表面に吸着した CO 分子と直接相互作用する過程をはじめて観測しました。イオンと CO 分子との直接相互作用は環境変化に敏感に反応する CO 分子の振動スペクトル形の変化として観察されました。さらに、電極表面の水分子の構造は疎水性イオンよりも親水性イオンが接近することで容易に破壊されることが、そしてイオンの水和殻が表面で壊れる過程の時間分解観測にも成功しました。



光触媒の時間分解赤外分光は、前職の(財)神奈川科学技術アカデミーで大西洋博士（現神戸大学教授）と石橋孝章博士（現広島大学准教授）の指導のもと始めた研究です。この研究は北海道大学に赴任して、同じセンターの大谷文章教授・天野史章助教、東京大学の堂免一成教授・久保田純准教授と共同研究を行う機会に恵まれ、酸化チタン以外の光触媒や光電極系にも発展しました。また、電極系の赤外分光は大澤雅俊教授の指導のもとはじめましたが、電気化学は専門ではなかったおかげで、“イオン水和殻の崩壊過程”という、大変重要であるにもかかわらずこれまで見過ごされてきた現象に着目し、これをはじめて観測することに繋がりました。北海道に来て、いろいろな苦労もありましたがそんな私を陰ながらも支えてくれたまわりの方々、そして、多くの候補者の中から私を選出していただいた選考委員会の皆様方に感謝致します。