

研究活動の概要と主な成果

1. メタン水蒸気改質光触媒反応における活性キャリアのオペランド赤外分光

天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンと地球上にあまねく存在する水を用いて太陽光から水素生成を行う光触媒反応は、持続可能な社会の実現に向けて重要な化学技術である。これまでの分光研究では、実際に反応が進行している『実反応条件下』において反応活性との相関を明確にするような光誘起キャリアや反応中間体の観測例が極めて少ない。そのため、反応高効率化に向けた触媒材料表面のデザインに必須となる反応メカニズムや反応素過程に関する微視的知見はほとんど得られていないのが現状である。

特に、光を連続的に照射しながらの通常の分光測定では、表面に蓄積していく反応生成種や光照射時に発生する熱の影響のために、反応に直接関与する活性種由来の微弱な分光情報が埋没してしまうという問題があった。この問題を克服すべく、強度を矩形的に変調した紫外光を照射しながら反応活性評価と赤外吸収分光計測を同時に行うことができる独自の装置を構築した。その装置を用いることで、Pt 及び Pd を助触媒として担持させた β -Ga₂O₃ 光触媒において、メタンの水蒸気の混合ガス雰囲気下で水素生成反応に直接関与する活性光誘起電子の微弱な赤外分光スペクトル測定に世界初で成功した。Ga₂O₃ の伝導帯下端より約 0.25 eV 安定化された準位に存在する光誘起電子が水素発生反応の活性種であることを解明した。

Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-methane-reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light

Hiromasa Sato & Toshiki Sugimoto;

Vacuum and Surface Science, **63**, 476–481 (2020) [DOI: 10.1380/vss.63.476]

2. 氷表面における異常に高いプロトン活性の実証

氷表面のプロトンは、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応等に直接関係する重要な化学種である。このプロトンは水分子の自己プロトリシス ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) で生じ、主にヒドロニウムイオン (H_3O^+) として水素結合ネットワーク中に存在して動き回ることができると想定されてきたが、水素結合ネットワークの動的な揺らぎや構造の不均一性がプロトンのダイナミクスや機能にどのような影響を与えるのかコンセンサスが得られていなかった。

軽水 (H_2O) の結晶氷とその同位体である重水 (D_2O) の結晶氷の積層氷においては、H/D 同位体交換反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$) が水分子の自己プロトリシスによるプロトンの生成、及び移動によって誘起されると考えられる。我々は、この現象に着目し、氷表面と内部における H/D 交換反応を同時に調べたところ、氷の表面では H/D 交換反応が十分に早く進行してほぼ H/D 交換平衡に達しているのに対して、氷の内部では H/D 交換反応が実験の時間スケールでほぼ進行していないことを明らかにした。H/D 交換反応の速度論モデルを構築し、種々の温度で観測された実験結果の解析を行ったところ、氷最表面層における H/D 交換の速度定数が氷内部層に比べ 3 桁以上も大きいことが明らかになった。プロトンの『移動度』については、結晶氷の表面は内部よりも 3 桁程度低かったことから、氷表面層のプロトンの濃度が内部層に比べて 6 桁以上も高くなっていることを世界で初めて定量的に実証することに成功した。本成果は、極域成層圏や星間空間においてプロトンが本質的に関わる種々の氷表面の機能とそのメカニズムを微視的に理解するための重要な

物理化学的礎となることが期待される。

Direct experimental evidence for markedly enhanced surface proton activity inherent to water ice

Fumiaki Kato, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto;
J. Phys. Chem. Lett. **11**, 2524-2529 (2020) [DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c00384]

3. アモルファス氷超薄膜の結晶化メカニズムと特異なサイズ効果の起源解明

非晶質物質の結晶化メカニズムは、結晶核の形成のされ方に応じて不均一核生成メカニズムと均一核生成メカニズムに分類される。一般に、薄膜の非晶質物質ではその表面や界面が核生成の場となって結晶化が進行するケースが多く、水分子が非晶質的に固まったアモルファス氷の薄膜においても、結晶化の際には不均一核生成メカニズムで進行するものと長年信じられてきた。

我々は、Pt(111)をモデル基板としてアモルファス氷の超薄膜を作製し、その厚さを数 nm から数十 nm の範囲で系統的に変化させながら結晶化過程を系統的に調べた。氷試料の表面における結晶化をプローブすることができる脱離フラックス計測法と氷試料の全体における結晶化をプローブすることができる赤外吸収分光法を同時に用いることにより、従来の定説を覆し、アモルファス氷薄膜の結晶化が均一核生成メカニズムで進行している事を突き止めた。

さらに、均一核生成メカニズムで結晶化が進行しているにもかかわらず、アモルファス氷薄膜の結晶化キネティクスや結晶化温度が薄膜の厚さに依存して大きく変調されていくという新奇な現象を見出した。水素結合の構造解析を行ったところ、熱力学的に最も安定なアモルファス氷(結晶化の一步手前の状態)の水素結合の強さが薄膜の厚さに依存して顕著に変化する、という特異なサイズ効果とその起源であることを明らかにすることができた。本成果により、『膜の厚さ』が非晶質超薄膜のデザインや安定性の制御において本質的に重要となり得ることが示された。

Thickness dependent homogeneous crystallization of ultrathin amorphous solid water films

Kuniaki Harada, Toshiki Sugimoto, Fumiaki Kato, Kazuya Watanabe & Yoshiyasu Matsumoto;
Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 1963-1973 (2020) [DOI: 10.1039/C9CP05981D]

総説・著書

1. Unique Hydrogen-Bond Structures of Water Molecules at Ice Surface

Toshiki Sugimoto,
Chem. Chem Ind. **73**, 490 (1page) (2020), 日本化学会 デイビジョン・トピックス(物理化学デイビジョン)

2. Peculiar Hydrogen-Bond Structure, Physical Properties and Function of Interfacial Water Molecules Elucidated by Nonlinear Laser Spectroscopy

Toshiki Sugimoto,
Mol. Sci. **14**, A0112 (13 pages) (2020) [DOI: 10.3175/molsci.14.A011]

受賞

1. 第14回日本物理学会若手奨励賞

杉本敏樹；

“固体表面の対称性の破れに誘起される水分子集合体の新奇な水素結合構造物性の開拓”

メンバー



准教授 杉本 敏樹 Toshiki SUGIMOTO

D1 佐藤 宏祐 Hiromasa SATO

助教 櫻井 敦教 Atsunori SAKURAI

M1 林 仲秋 Zhongqiu LIN

博士研究員 斎藤 晃 Hikaru SAITO

秘書 横田 光代 Mitsuyo YOKOTA

博士研究員 鶴岡 和幸 Kazuyuki TSURUOKA

秘書 志村 真希 Maki SHIMURA

特任専門員 松尾 剛 Goh MATSUO