

# 理想モデル系と実材料系の狭間で——実物質・実プロセスにおける界面水の構造機能分子科学の夜明け

## 杉本 敏樹 物質分子科学研究領域 准教授

2007年3月 京都大学理学部（物理学教室）卒業、2011年9月 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士後期課程修了、博士（工学）。日本学術振興会特別研究員（PD）を経て、2012年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻にて助教、2018年5月より現職。専門は、物理化学・表面界面物性・原子分子物理学・非線形光学・真空工学など。水分子を中心として、物質表面界面における分子凝集系の特異な構造物性&機能化学に関心がある。



### はじめに

水分子（ $\text{H}_2\text{O}$ ）は、私たちにとって最も身近な分子の一つである。地球上において実に様々な物質の表面や界面に吸着・凝集し、電気・熱伝導特性などの物性、腐食性・触媒活性などの化学的特性、摩擦などの機械的特性、さらには生命機能等に重大な影響を与えていることは定性的には古くから知られている。ところが、具体的に「表面・界面という空間反転対称性が破れた環境において、水分子がバルクの液体水や氷とどう異なる特殊な水素結合ネットワークを形成し、それが如何に特異な特性や機能の発現に影響するのか？」と微視的に踏み込んでみると、実は分子レベルでは驚くほど未解明であり、広大な未開拓研究領域が広がっていることに気がつく。

このような状況に関連して、表面界面科学分野では「God made solids, but surfaces were the work of the Devil: 神は固体を創造し、悪魔は表面を創作した」というProf. Wolfgang E. Pauli (1990年–1958年、パウリの排他原理等を発見した理論物理学者)が残したとされる有名な言葉がある。

固体の内部（バルク）は、3次元的な周期性や連続性・空間反転対称性などが成立しており実験や理論で取り扱いやすい研究対象であるが、表面界面は、これらの性質・対称性が本質的に破れており、欠陥や不純物の影響も受けるため、理論的にも実験的にも取り扱うことが難しかった、という背景がある。こうした問題を克服するため、1960年代後半頃から超高真空中で構造が良く規定された（well-defined）単結晶モデル表面を対象とした精密な表面科学研究が盛んに行われるようになった。その結果、バルクとは異なる構造や電子状態がしばしば観測され、固体表面での特異的な構造・機能物性の重厚な学術体系が確立されるに至っている。また、固体表面は異なる物質相間（例えば『気相–固相間』や『液相–固相間』）の原子や分子が出会う場であるため、吸着種と固相表面の相互作用に加えて吸着種間の相互作用が複雑に競合する。これらの複雑な多体現象も、モデル単結晶表面をプラットフォームとした伝統的な超高真空表面科学研究において重要な研究対象となってきた。私自身も低温・超高真空環境下で分子吸着系

の研究を精力的に行ってきた<sup>[1,2]</sup>。

ここで改めて、身近な水分子が物質の表面や界面に吸着・凝集し、機能を発揮する状況について考え直してみる。例えば、化学的観点では光触媒作用や電気化学・腐食現象が、機械工学的観点では水で濡れた物質間の摩擦特性や研磨現象などが容易く頭に浮かぶ。生命科学的観点での水の必要不可欠性・本質的重要性はここで述べるまでもない。このように、水分子が本領を発揮している舞台の多くは、真空環境ではなく溶液中やガス環境下であり【プレッシャーギャップ】、温度も（極）低温ではなく室温やより高温の環境である【エネルギーギャップ】。さらに、研究対象も、2次元周期系のwell-definedな単結晶理想モデル表面ではなく、構造や電子状態が不均一で時にダイナミックに変化する ill-definedな非理想表面である【マテリアルギャップ】。とりわけ、興味ある研究対象の特性や機能の根源に微視的に迫るためには、実際のプロセスが進行している状況、つまり特性や機能がまさに創発されている状況下・動作下（operando）での研究が欠かせない。上記の3つのギャップを克服し、

その上で『マクロに発現する特性や機能』と『構造やダイナミクス等の微視的な情報』の相関・因果関係を明らかにする斬新なoperando計測解析のアプローチに立脚し、モノのコトワリ（自然の摂理）としての物理的・物理化学的な知見を一つずつ積み上げていく研究アプローチが本質的に重要となる。

そのような研究の在り方は、少し考えてみると、実は界面水の研究に限らず、様々な基礎・応用分野における実材料や実プロセス技術における表面界面科学研究全般において普遍的に重要である。したがって、表面界面科学分野は今、大きな時代の転換点にあるといえる。すなわち、対象とする現象や分野に応じた『新しい実験のデザイン』や『新たな計測・分光分析方法論の開発』などにも果敢に取り組み、次世代の研究のスタンダードを確立していくことが、表面界面科学分野の今後の発展やイノベーション、さらには関連諸分野への貢献の度合いを大きく左右するだろう。このような観点に立って、私は

2018年に分子研で研究室を構えて以来、大きく次の3つの基軸で研究展開を図ってきた（図1）。(i)既存の分光分析手法の特性・信頼性を活かしながらのoperando計測による実材料・実プロセス下の界面水の構造機能物性化学の開拓、(ii)未踏表面界面領域を理学的研究対象に落としこむための非線形分子分光手法の開発と応用、(iii)非線形分光法とピコ・ナノ・マイクロフォトリクスの融合による光の回折限界を超えた分解能を持つ極微非線形分子分光手法の新規開発と応用。以下では、紙面の都合上、基軸(i)の取り組みについて、特に、水分子が関わる光触媒反応場の赤外分光研究について、最近の私達の成果を紹介する。

#### 水分子が関わる光触媒反応場の実像に迫る赤外分光研究

2050年カーボンニュートラルの実現や持続可能社会への移行に向けて、化学産業の脱石油資源化や代替エネルギーの確保は喫緊の課題である。様々な代

替エネルギーの中でも、大規模なエネルギーを地球に供給している太陽光を有効利用する技術の革新は重要な研究課題である。光触媒や光電変換等の光が関わる環境・エネルギー技術は、一般に半導体をベースとしている。特に光触媒では、光照射により伝導帯と価電子帯に生成された光誘起電子及び正孔が分離し触媒表面へ拡散・到達し、電荷再結合を免れて、分子の還元・酸化反応を駆動する。しかし、これまでの分光研究では、前節で述べた本質的なギャップ等の問題に起因して、反応活性の創出に關与する界面水分子の構造や状態、反応素過程などに関する分子レベルでの知見は限定的であった。特に、光触媒分野の主要な舞台である水溶液中では、反応に無関係なバルク溶媒水が圧倒的に多数存在するため、それらに阻まれて、反応活性に寄与する溶液・触媒界面場の水分子の分光情報が遮られるという致命的な問題があった。

私は、分子研に着任する以前に、低温・超高真空中での表面分光研究<sup>[1,2]</sup>に加え、「室温の真空容器内で水蒸気を $10^{-4}$ – $10^3$  Paの圧力領域で変化させた際に固体物質の表面を覆う水分子層の厚さが如実に変化する」という現象を実験と理論の両面から独自に研究・考察していた<sup>[3,4]</sup>。そこで、これらの知見をベースに室温（あるいはそれより高温）の水蒸気雰囲気下で水分子薄膜を定量的に形成させる技術確立し、「反応に無関係なバルク溶媒水を除去しつつ光触媒の表面上には水分子を吸着・凝集させ、その厚さを0.1分子層レベルの精度で制御しながら光触媒反応に関わる界面水分子の分光学的研究を行う」という新たな方向性の開拓を目指した<sup>[5-9]</sup>。

その試みの例として、白金を担持した複数の結晶構造のTiO<sub>2</sub>ナノ粒子光触媒系に対して、リアルタイム質量分析と赤外吸収分光を組み合わせ、水分解

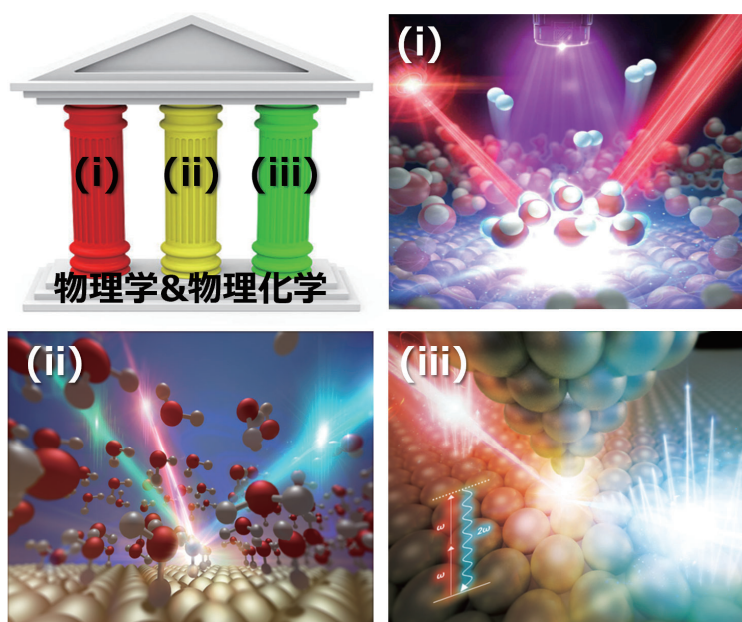


図1. 分子研・杉本グループにおける表面界面研究の3つの基軸。(i)operando分光アプローチの開拓と応用、(ii)マクロ非線形分子分光手法、及び(iii)ミクロ非線形極微分子分光手法の新規開発と応用。



水素発生光触媒反応における界面水の水素結合ネットワークの影響を系統的に調査した<sup>[5]</sup>。その結果、TiO<sub>2</sub>光触媒の結晶構造にかかわらず、以下の非自明な知見を獲得するに至った（図2(i)）。

- ・表面と直接相互作用している第一層吸着水だけでなく、最大で3分子層程度（厚さ約1 nm程度）の水分子層が光触媒反応に関与する。

- ・3分子層程度以上に吸着分子数（層数）が増えると、水素生成活性はむしろ減少する。

水中環境では十分に多層（≒無限層極限）の水分子が光触媒表面及びその近傍に存在（吸着）しているため、これらの実験結果から、イオン等の不純物の存在を極力低減させた純粋な水分子系においては、水中よりも水蒸気雰囲気下の方が水素生成に適していることが判明した。

この非自明な謎の挙動の微視的起源を解明するべく、光触媒表面上の水分子の吸着量が増え水素結合のネット

ワークが次々と形成されていく際の水分子の構造に着目した。複数の白金担持TiO<sub>2</sub>光触媒微粒子試料に対して、水蒸気圧力（水分子吸着量）を系統的に変化させながら赤外吸収スペクトル測定を行った<sup>[5]</sup>。その結果、多層の水分子吸着に伴い、界面水（TiO<sub>2</sub>光触媒表面の第1・第2分子層）のO-H伸縮振動バンドが低波数シフトする図2(ii)の挙動が複数の試料で共通して得られた。すなわち、TiO<sub>2</sub>表面第1・第2分子層の水のO-H…O水素結合ネットワークが、より上層の液体水的な水分子との水素結合によって強固なものに変化することが明らかになった。一般に、水分解反応の律速段階は光誘起正孔による水分子の酸化的O-H結合切断（プロトン生成）であることが知られている（ $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ）。大局的には、このプロトンが光誘起電子により還元されて水素原子となり（ $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ ）、それらが会合して水素分子となる（ $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ）。したがって、図2の実験結果

は、「界面水の水素結合ネットワークが吸着初期3分子層程度の比較的柔らかい状態においては、正孔への界面水の水和作用により、光誘起正孔が触媒表面直上の第1分子層内に限定されず最大でその周囲3分子層程度まで水素結合ネットワーク中に分散して存在でき、その厚さの分だけ、反応に寄与できる水分子数が増加する」ことを示唆している。一方、それ以上に吸着水の層数が増加すると、水素結合の多体効果により界面水のO-H…O水素結合の再構成・強化が誘起される（図2(ii)）。界面水分子の運動性低下に伴って正孔に水和しにくくなり、正孔の存在可能領域が触媒表面直上の第1分子層内に限定された結果として反応に寄与できる水分子数が減少し、プロトンの生成や移動が不利になり水素生成速度が減少する（図2(i)(iii)）、という新たなメカニズム・分子科学的描像を獲得するに至っている<sup>[5]</sup>（なお、水分子集合体の厚さ（サイズ）の増加による分子運動性の低下については、非晶質氷薄膜系においてより明確に確認されている<sup>[10]</sup>）。

また、私たちは、界面分子系の振動分光だけでなく、プロトンからの水素生成にかかわる光誘起電子系のオペランド分光も発展させてきた<sup>[6]</sup>。これまでの分光研究においては、反応を駆動するための光照射による試料の温度上昇で熱誘起電子由来の巨大なバックグラウンド信号が生じ、光誘起反応活性電子種に由来する微弱信号が埋没する問題があった。私たちは、反応の時間スケールであるミリ秒オーダーの周期で光照射と非照射を繰り返すことで、定常的な光触媒反応の進行を維持したまま、光照射時と非照射時の試料の温度変化を1 K以下に抑制することに成功した（図3(ii)）。この光変調周期にFT-IR光源のマイケルソン干渉計を同期

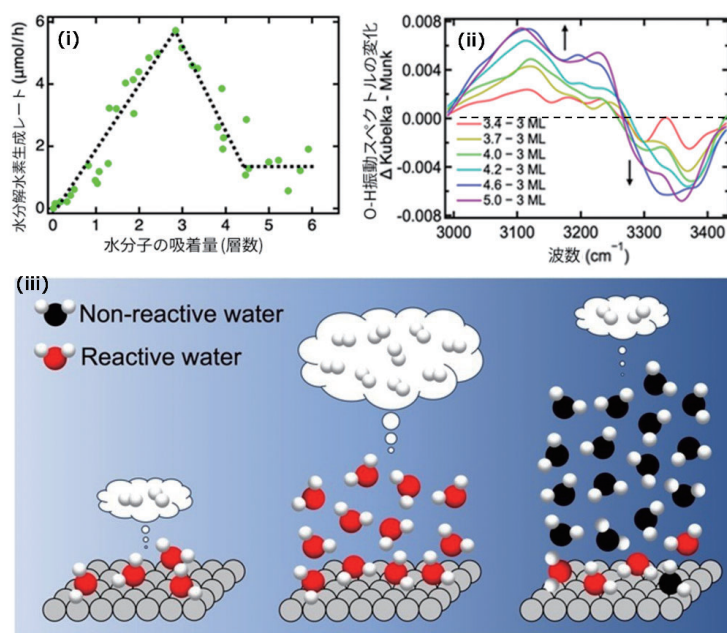


図2. (i) 様々な水蒸気圧力雰囲気下で水分子の吸着量(層数)を系統的に変化させた際の、ブルックライト型TiO<sub>2</sub>光触媒における水分解水素生成レートの変化<sup>[5]</sup>。(ii) 3分子層以上の多層吸着水分子が存在することにより誘起される界面水（第1・第2層目吸着水）成分のO-H振動スペクトルの変化。(iii) 水分子の吸着層数の変化に伴う反応活性の変化の概要。

させてオペランド赤外吸収分光を実施することで、試料の温度変化を最小限に抑えながら、光非照射非反応条件をレファレンスとした光照射反応条件下の赤外スペクトル測定が可能となった。白金担持  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  光触媒系において、熱誘起電子系由来のバックグラウンド信号が2-3桁程度削減され、光誘起電子系が水分解水素生成反応に消費されている様子を克明に観測することに成功した(図3(ii)(iii))。また、一連のスペクトルの比較解析と速度論的考察を行うことで、実はこの反応活性電子種は、光触媒分野において長年想定されてきた『担持金属内に補足された自由電子種』ではなく、『担持金属-酸化物半導体の複合界面領域に補足された電子種』であるという従来の定説を覆す新描像も浮かび上がってきた<sup>[6]</sup>。

こうしたオペランド分光技術を構築する中で、私たちは、産学官連携で推進する大型国家研究プロジェクトに参画する機会を得て、基礎的な物理化学・分子科学研究者の立場から界面水の機能物性化学を応用・社会実装する方向性に向けて歩み始めている。紙面の都合上、詳細は割愛するが、バイオマス・天然ガス資源に豊富に含まれるメタン分子を水分子や光・電気により非熱的に活性化させ、次世代エネルギーとしての水素を高効率に取り出す水素発生化学技術やより高級な炭化水素系への分子変換化学技術の構築に取り組んでいる(図4)。その一環で、水蒸気圧力を制御して水分子の吸着量を第1層吸着領域から多層領域にかけて系統的に変化させながら非熱的光触媒メタン転換反応を系統的に調査した。その結果、数分子層程度の厚さの水分子で覆われた触媒においてメタンの非酸化カップリング反応( $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ )による水素及びエタン分子の生成効率が顕著に増

大することを見出した<sup>[7]</sup>。この反応式には水分子が露わに関与しないため、この非自明なメタンカップリング反応促進効果の分子起源を探るべく、水分子同位体( $\text{D}_2\text{O}$ )を用いてメタン転換光触媒過程のオペランド赤外分光測定を行った。その結果、吸着水分子は光触媒反応中に優先的に水酸基ラジカルとなり( $\text{D}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OD} + \text{D}^+$ )、それがメタンから水素をバリアレスに引き抜きメチルラジカルを効率的に生成させ( $\text{CH}_4 + \cdot\text{OD} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HDO}$ )、そのメチルラジカル同士のカップリングによりエタン生成反応が誘起されている( $2 \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ )事を突き止めるに至った<sup>[8]</sup>。界面水が、他の分子系の光触媒反応において素過程レベルにおいて重要な触媒作用を果たし得ることを具体的に示すモデルケースの成果である。

ちなみに、光や電気を用いた非熱的

な反応系においては、半導体に金属を担持することで活性が劇的に増加することが古くから知られている。そこで私たちは、PtやPdなどの種々の金属を担持した $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒系に対して、反応生成種のリアルタイム質量分析と表面反応場のオペランド赤外分光計測を系統的に行った。その結果、担持金属種に依存して、メタンと水の混合系における完全酸化種・部分酸化種の生成(反応選択性)が大きく変調されること、さらに金属助触媒が正孔を補足し自身も酸化されながら分子の酸化反応に深く関与・貢献していることを発見した<sup>[9]</sup>。一般に、光触媒分野において金属助触媒は光誘起電子を補足し還元反応を促進するものと想定されてきた。したがって本研究により、還元反応場としての従来の定説を超えて、金属担体が酸化反応場としても機能して

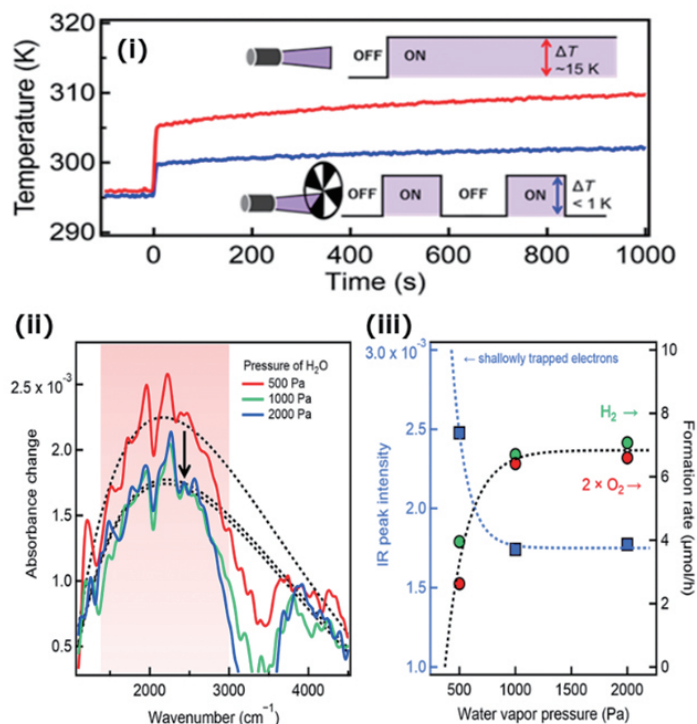


図3. (i) 光触媒反応駆動光の定常的照射、及び100 msスケールでの周期的な光照射/非照射時の白金担持  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒微粒子試料の温度変化<sup>[6]</sup>。(ii) 光照射周期と同期させて測定した白金担持  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の光誘起電子系のオペランドFT-IRスペクトル。複数の水蒸気圧下(水分子吸着量制御下)での測定結果。(iii) 水分解光触媒反応と相関がある(ii)のスペクトル成分の強度と水素・酸素生成レートの水蒸気圧力依存性<sup>[6]</sup>。

いる実像を暴き出すことに成功した。

## おわりに

本稿では、実光触媒材料・実反応プロセスにおける界面水の機能物性化学を開拓するために近年私たちが取り組んできた赤外分光研究の成果を取り上げた。これまでの触媒化学研究では、触媒材料自身に専ら焦点が当たる研究開発が主流であったと感じる。今後は、反応分子としてのみならず触媒機能場としても非自明かつ多様な作用を発揮する界面水の挙動・機能にも着目し、界面水の存在量や存在状態・構造・運動性を能動的に制御する方向性、すなわち『界面水エンジニアリング』・『界面戦略』の基礎を重厚に確立していきたい。これにより、既存の材料科学研究の限界を超えた高活性・高機能触媒反応系の研究、及びその産業応用的発

展と普及に向けて貢献していきたいと考えている。

また、計測方法論の更なる発展性という観点では、例えば、オペランド赤外分光観測の方法論を正孔活性種の可視分光に応用・拡張していくことはもちろんのこと、紙面の関係で説明を割愛した図1(ii)(iii)の残る二つの基軸、すなわち既存の計測限界を突破した非線形分光法や非線形極微分光法を実物質・実プロセスのオペランド観測手法として高度に昇華させていくことにも奮闘しているところである。ここで強調しておきたいポイントとして、新しい計測手法の開発や高度化、新規物理現象や物理概念の発見・実証・深化などのフェーズにおいては、超高真空環境で精密かつ適切にデザインされたwell-defined理想モデル系は強力かつ革新的な研究プラットフォームとして今後も

意義を持ち続けるであろう<sup>[1,2,11]</sup>。私たちは、このような理想モデル系と応用的な実材料系の表面界面を自由な発想で行き来しながら、次世代的な研究展開に必要な計測・解析のノウハウ構築や、独自研究の方向性をクリエイティブに打ち出すことに拘りを持っている。今後はこのような強みを更に大きく活かしながら、例えば、従来の実験手法では微視的研究が困難であった、真に『悪魔の化身』とでも称すべき複雑系実材料群の固-液界面や固-固界面などの未踏界面（水）系の構造機能分子科学を開拓することにも精力的に挑戦していきたい。同時に、そうした最先端の学際的研究に果敢に挑戦し次代を担う『骨太の研究者』を育成することにも今後一層努めていきたいと考えている。

上記で取り上げた研究成果は、研究論文の著者である当グループメンバーはもちろんのこと、共同研究者の方々、並びに分子研の機器センター・装置開発室のスタッフの方々を含め各研究トピックを直接的・間接的にサポートして下さった多くの皆様のおかげで得られたものです。研究費は、科研費、JST・環境省等からの受託研究、及び分子科学研究所・自然科学研究機構からの支援を受けました。この場をお借りして、心から感謝申し上げます。

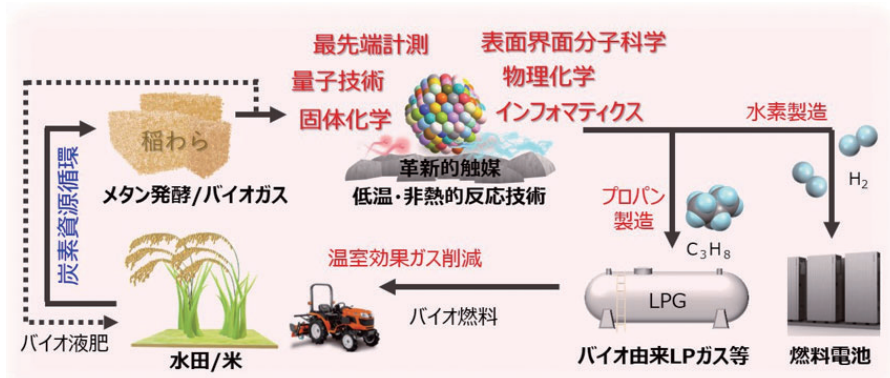


図4. 湿潤バイオマス資源としてのメタン・水分子の有効利用をもたらす低温・非熱的反応技術の開拓構想。

## 参考文献

- [1] T. Sugimoto & K. Fukutani, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 146101 (2014); *Nature Phys.* **7**, 307 (2011).
- [2] T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016).
- [3] T. Sugimoto, K. Takeyasu & K. Fukutani, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 322-329 (2013)
- [4] K. Shirai, T. Sugimoto, et al., *Nano Lett.* **16**, 1323 (2016); *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415 (2018).
- [5] Z. Lin, H. Saito, H. Sato & T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 22276 (2024).
- [6] H. Sato & T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* just accept; *Vac. Surf. Sci.* **66**, 580 (2020)
- [7] F. Amano, A. Ishikawa, H. Sato, C. Akamoto, S. P. Singh, S. Yamazoe & T. Sugimoto, *Catalysis Today* **426**, 114375 (2024).
- [8] H. Sato, A. Ishikawa, H. Saito, T. Higashi, K. Takeyasu & T. Sugimoto, *Commun. Chem.* **6**, 8 (2023).
- [9] H. Saito, H. Sato, T. Higashi & T. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e2023060 (2023).
- [10] K. Harada, T. Sugimoto, F. Kato, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 1963 (2020).
- [11] N. Aiga & T. Sugimoto, *ChemRxiv* **10**.26434, psqq6 (2023).