

# 研究報告書

## 「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 杉本敏樹

### 1. 研究のねらい

メタン分子の C-H 結合は非常に安定であるため、メタンを付加価値の高いガスに変換する際には、例えば水蒸気メタン改質法においては、700°C以上の高温が必要となり大量のエネルギー消費を伴う。メタン資源を有効活用し持続可能社会を実現するためには、メタンの C-H 結合を室温近傍の低温条件で活性化させる化学技術と基礎学理を構築することが本質的に重要である。エネルギー消費を究極的に抑制して室温・大気圧付近の環境下でメタンを活性化させる魅力的な化学技術の候補として、光エネルギーを利用する光触媒が挙げられる。光触媒としては、水分解反応はこれまで盛んに研究されているのに対し、メタン改質反応の研究例は極めて乏しく、その反応メカニズムも未解明である。

本研究では、酸化物光触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応(図 1)に着目し、その反応メカニズムの解明を目指す。光触媒としては、 $d^0$  金属酸化物である  $\text{NaTaO}_3$  や  $\text{TiO}_2$ 、 $d^{10}$  系金属酸化物である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に焦点を当てる。光触媒反応メカニズムを解明するためには、反応活性種に関する情報を得ることが必要不可欠である。そこで、反応中の光触媒試料を分光計測することを可能とする独自のオペランド分光装置を開発する。これにより、メタンや水蒸気の圧力を実験パラメータとして系統的に変化させながら反応の活性や選択性を調べ、同時にオペランド分光計測を展開する。特に、反応分子種や光誘起電荷の検出において有利な赤外分光を基軸とし、反応と相関を持つ分光情報を抽出する。得られた反応活性や反応選択性のガス圧力依存性、及び各条件下のオペランド分光計測の結果に基づいて物理化学的・表面科学的な考察を行い、光触媒反応メカニズムを解明する。これにより、メタンの水蒸気改質光触媒反応に有利な表面反応場のデザイン・エンジニアリングに資する微視的知見を得る。

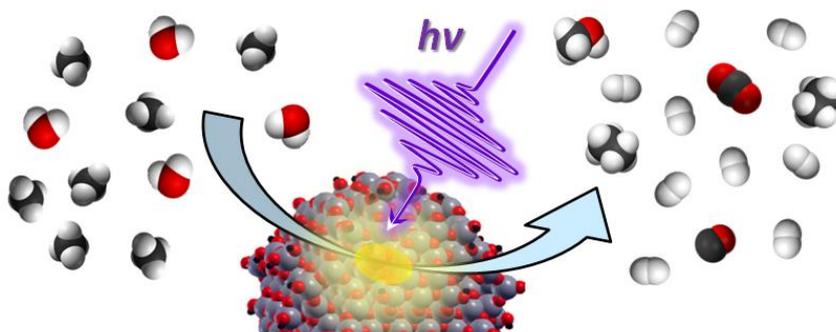


図 1. 本研究で着目するメタンの水蒸気改質光触媒反応の概念図

## 2. 研究成果

### (1) 概要

一般に、半導体を用いた光触媒反応とは、バンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光に誘起される電子( $e^-$ )と正孔( $h^+$ )による還元反応と酸化反応のことを指す。本研究では、メタンと水の酸化還元電位の外側に価電子帯と伝導帯が位置する  $d^0$ 系・ $d^{10}$ 系遷移金属酸化物半導体に着目し、特に水分解光触媒としての実績がある  $\text{NaTaO}_3$  や  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を試料とした(図2)。過去の水分解反応の研究において、これらの光触媒は金属助触媒を担持しない場合には反応活性が小さくなることが報告されている。そこで、本研究ではこれらの酸化物微粒子に Pt 助触媒あるいは Pd 助触媒を担持させたものを試料とした。

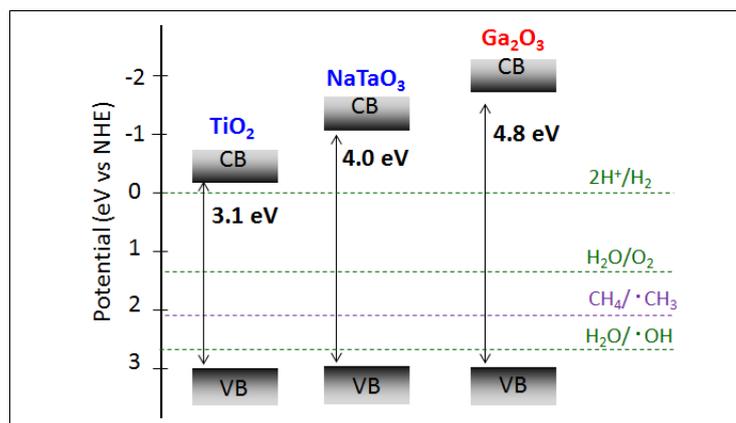


図2. 本研究で対象とする光触媒試料の酸化還元電位図

温度一定の吸着脱離平衡条件下では、メタンと水蒸気的气体圧を実験パラメータとして系統的に変化させることにより、反応に直接寄与するメタン分子と水分子の吸着状態(吸着エネルギー)に関する知見を得ることができる。そこで Pt あるいは Pd 助触媒を 1 wt%担持させた  $\text{NaTaO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  試料に対して以下の圧力条件下でメタンの水蒸気改質光触媒反応を調べ、さらにオペランド赤外分光計測を行った。【メタン圧力: 0-1 MPa; 水蒸気圧力: 0-2 kPa (2kPa  $\approx$  室温(約 20°C)の飽和水蒸気圧)】。その結果、[研究テーマ A]これらの光触媒試料に対して普遍的に、35-40 kJ/mol 程度のエネルギーでメタン分子が酸化的解離吸着する過程がメタン改質光触媒反応全体の律速過程であることを見出した。また、このメタン初期酸化反応を直接担う触媒表面の活性種は水酸基ラジカル(水分子が光誘起正孔を補足して解離したもの)であることを解明した。

さらに本研究では、[研究テーマ B]独自の計測手法として紫外光強度変調オペランド赤外分光法を開発することができた。これにより、光照射時に生じる『熱誘起電荷や水分子の吸着脱離現象に由来する反応に直接関与しない分光情報』を大幅に取り除くことが可能となり、光触媒反応に直接かかわる表面光誘起電荷や水分子に由来する微弱な分光情報を抽出することに成功した。また、[研究テーマ C]水分子の代わりに重水( $\text{D}_2\text{O}$ )を用いたメタン改質光触媒反応実験も試み、メタン改質効率には水の同位体効果が無視できることを見出した。

## (2) 詳細

### ・研究テーマ A 「室温・常圧近傍で駆動する水蒸気メタン改質光触媒反応の高効率化に寄与する活性メタン種・水分子種の正体解明」

$d^0$  金属酸化物である  $\text{NaTaO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  光触媒と  $d^{10}$  金属酸化物である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒に対して、2000 Pa の水蒸気雰囲気下のメタン改質光触媒反応を調べた。Pt 助触媒を 1 wt%担持させた  $\text{NaTaO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  試料に対して深紫外光を定常的に照射し、 $10^{-2}$ – $10^6$  Pa の範囲で圧力可変のメタンガスと 2000 Pa の水蒸気の混合ガス雰囲気下において生成される分子種とそのレートを系統的に調べた(非吸着性の生成分子種は質量分析計で、吸着性の生成分子種はオペランド赤外分光で検出した)。その結果、これらの試料に共通して、 $10^5$  Pa(1 気圧)以下の圧力領域においてメタン改質反応の活性が顕著に増大される臨界メタンガス圧力が存在することを突き止めた。具体的には、 $10^4$  Pa の前後で酸化反応生成種( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$ )並びに還元反応生成種( $\text{H}_2$ )の生成レートが約 1 桁増大し、より高圧の反応条件( $10^5$ – $10^6$  Pa; 1 気圧–10 気圧)においては、これらの分子種の生成レートが増大しないことを明らかにした。

これらの生成レートの圧力依存性に対して、準定常状態近似を用いた速度論的解析を行った。その結果、メタンが触媒表面に近接した際に 35–40 kJ/mol 程度の吸着エネルギーで解離吸着[ $\text{CH}_4^{\text{気相}} \rightarrow \cdot\text{CH}_3^{\text{吸着相}}$ ]する過程がメタン改質反応全体の律速過程であることを突き止めた。研究開始当初は、50 kJ mol<sup>-1</sup> 程度の非常に大きな吸着エネルギーで分子状吸着する特殊な強吸着メタン分子種が光触媒表面に存在しなければ光誘起正孔によってメタン分子は活性化[ $\text{CH}_4^{\text{強吸着相}} \rightarrow \cdot\text{CH}_3^{\text{吸着相}}$ ]され得ないと想定していた。そのため、この結果は当初の想定を覆す重要な研究成果である。さらに、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  分子の生成レートはメタンの解離性吸着反応によって生じる表面吸着  $\cdot\text{CH}_3$  種の濃度に対して比例すること、 $\text{C}_2\text{H}_6$  分子の生成レートは表面  $\cdot\text{CH}_3$  種の濃度の 2 乗に比例する事を見出すことができた。これにより、メタン改質光触媒反応は気相反応ではなく表面反応に起因していることの確たる証拠を得ることができた。

このメタン分子の初期酸化(解離性吸着、C–H 活性化)を誘起する触媒表面の活性種(活性サイト)を解明することは反応メカニズムの解明や反応場設計に対して本質的に重要な課題である。一般に、光触媒反応においては光誘起正孔が酸化反応を担う媒体であることが知られている。この光誘起正孔は酸化物表面において格子酸素イオン( $\text{O}_s^{2-}$ )や水分子種と反応して格子酸素ラジカル( $\text{O}_s^{\cdot}$ )や水酸基ラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を生じさせている可能性がある。そこで、酸素同位体水( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )と重水( $\text{D}_2\text{O}$ )を用いて種々の水蒸気圧力下でメタン改質反応実験とオペランド赤外分光を行った。その結果、(i)吸着水が存在しなければメタン活性化の効率が著しく低下し、(ii)酸素同位体水( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )を用いた際に生じた酸化分子種の酸素は大部分が  $^{18}\text{O}$  体から成り、触媒表面の格子酸素イオン由来の  $^{16}\text{O}$  体がほとんど検知されないこと、(iii)重水( $\text{D}_2\text{O}$ )を用いた反応中に  $\text{HDO}$  分子が生成すること、等を見出した。これらの結果により、メタン初期酸化反応を誘起する表面活性種が光誘起正孔によって吸着水分子から生じた水酸基ラジカルであり[ $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ;  $\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ]、酸化物表面の酸素イオン種はメタン活性化に直接寄与していないことが判明した。これにより、光照射によって生じた光誘起正孔( $h^+$ )を表面吸着水分子と反応させて水酸基ラジカル( $\cdot\text{OH}$ )に効率的に変換させることがメタン改質反応活性を増大させるうえで極めて重要であることが明らかになった。

・研究テーマ B 「紫外光強度変調オペランド赤外分光法の開発と水蒸気メタン改質光触媒反応への応用」

研究テーマAで明らかになったように、光誘起正孔( $h^+$ )を表面吸着水分子と反応させて効率的に水酸基ラジカル( $\cdot\text{OH}$ )に変換させることが重要であるが、光誘起正孔が効率的に反応に消費されるためには、光誘起電子( $e^-$ )との再結合を抑制させることも重要な課題である。電子と正孔の再結合 $[h^+ + e^- \rightarrow h\nu]$ を抑制するためには、酸化反応過程 $[\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+]$ で生じるプロトン( $\text{H}^+$ )と光誘起電子を反応させる水素生成反応 $[2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2]$ によって光誘起電子を効率的かつ有用に消費させることが望ましい。したがって、メタン分子の C-H 活性化をより効率的に誘起する水蒸気メタン改質光触媒系を実現するには、(1)光誘起正孔に対して高い反応活性を示す吸着水分子、及び(2)プロトンとの反応に直接活用される光誘起電子、の正体を突き止めることが本質的に重要である。こうした水分子種や光誘起電子は赤外領域に典型的な吸収帯を持つと考えられるため、赤外分光法は極めて強力な研究手法になりうる。しかし、単純に紫外光照射の on/off を切り替えて反応中と非反応中の分光を試みると、光照射によって試料の温度が数十度も上昇するため、半導体光触媒試料中に熱誘起電子の量が増大し、さらに水蒸気下の光触媒表面における吸着水の量が減少することが避けられない。したがって、紫外光照射 off から on に切り替えた際の赤外スペクトルの変化の大部分が『熱誘起キャリアの生成による吸光度の増大』と『吸着水の熱脱離による吸光度の減少』に起因したものとなる。これらの“光触媒反応とは無関係”な大部分の分光情報に埋没してしまい、メタン改質反応活性に本質的に資する活性種(吸着水分子や光誘起電子)の微弱な分光信号を有効に抽出できないという問題が立ちあがる。そこで本研究では、ただ単純に紫外光照射の on/off を切り替えるのではなく、オプティカルチョッパーやロックインアンプを導入して紫外光強度を周期的(短期的)に変調させながら反応条件下の赤外分光計測を行うという実験的アプローチをとった(図 3)。

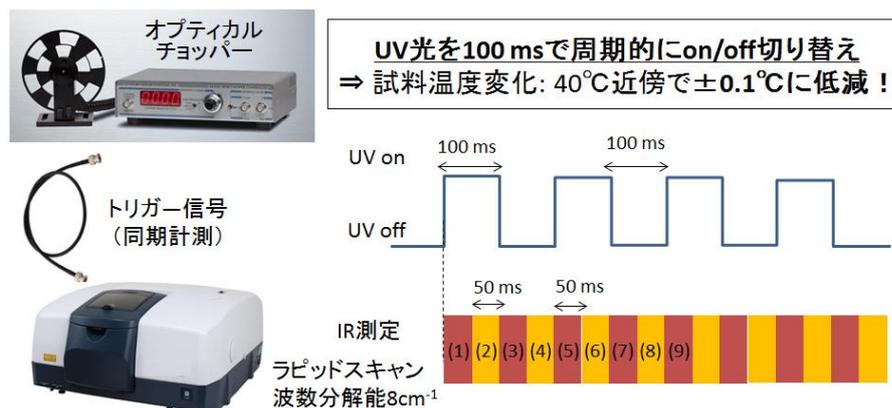


図 3. 紫外光強度変調オペランド赤外分光法の概念図

まず、紫外光の強度変調時に試料の温度が変化する時間スケールが数秒から数十秒程度であることを突き止めることができた。そこで、この時間スケールよりも十分早い 100 ms 間隔で周期的に紫外光強度を変調(光照射を on/off)させたところ、強度替え時の温度変化が 0.1°C 以下に抑制され、温度変化に起因する赤外スペクトルの変化を大幅に抑制させることに

成功した。この分光手法を用いて、100 ms の時間スケールで繰り返される反応条件下と非反応条件下の赤外光強度分布を計測し、それを積算することによって、光触媒反応そのもの起因した試料及びその表面の状態変化に起因する微弱な吸光度スペクトルを測定することに成功した。そこで、上記の研究テーマ A で見出したようにメタン圧力を制御して反応活性を変えた種々の条件に対して系統的に紫外光強度オペアンド赤外分光計測を展開した。その結果、『 $3400\text{cm}^{-1}$  近傍で顕著な吸収を示す』吸着水、及び『 $1000\text{--}4000\text{cm}^{-1}$  という広範囲で強度が単調減少する特徴的な吸収を示す』光誘起電子に由来するスペクトルの強度が反応活性のメタン圧力依存性と良く相関することを突き止めることができた。本研究の成功により、メタン改質光触媒反応活性に直接関与する分子種、及び光誘起電荷を分光計測する方法論を開拓することができた。

・研究テーマ C 「水蒸気メタン改質光触媒反応における水の同位体効果:光触媒表面における水分子の吸着脱離特性を支配する量子効果の解明」

研究テーマ A で明らかにできたように、水分子が光誘起正孔を補足し分解されることで生じた水酸基ラジカルがメタンの初期酸化反応を誘起する活性種である。したがって、メタン活性化において表面吸着水の存在は本質的に重要である。また、水蒸気メタン改質光触媒の還元反応 [ $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ] に関するメカニズム解明を試みる際には、水の水素同位体 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を水素のラベリングに用いたメタン改質の反応実験が有用であると考えられる。

このような水素のラベリングによって光触媒の還元反応メカニズムの解明を目的とする場合、重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) と軽水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) でのメタン改質反応の比較が有用である。これらの同位体水を用いて同一圧力の雰囲気下でメタンの酸化種や還元水素種全体の反応生成レートの評価を行ったところ、顕著な同位体効果が観測されなかった。この無視できる同位体効果の起源の一端を探るべく、先ず光触媒表面上に形成される吸着水の吸着特性を調べた。純重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) と純軽水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、並びにそれらの混合水 ( $\text{D}_2\text{O} \cdot \text{HDO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の吸着エネルギーを詳細に調べたところ、H を介した  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  結合と D を介した  $\text{O-D}\cdots\text{O}$  結合における相互作用の量子効果で分子の吸着ポテンシャルエネルギー面が変化するが、脱離分子の表面吸着状態 (始状態) における束縛回転振動の零点エネルギーの差異が 2 つの量子効果 (図 4) によって相殺され、結果的に純重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) と純軽水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ではほとんど同じ吸着エネルギーを有することが見出された [著者の論文: *Phys. Rev. Materials*, **3**, 112001(R) (2019)]。

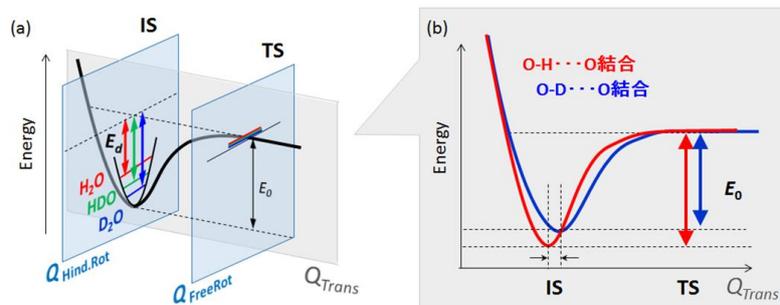


図 4. 水分子凝集系の吸着エネルギーを支配する 2 つの量子効果の概念図

### 3. 今後の展開

本研究において、水蒸気メタン改質光触媒反応活性に直接関連する反応分子種や光誘起電荷の分光計測に成功した。これにより、これまでほとんどブラックボックスであった光触媒反応の表面過程について種々の微視的な知見を与えることができた。とりわけ、高活性な反応条件が普遍的に1気圧以下の圧力条件で達成されることを微視的メカニズムと共に解明できた。これにより、「高温・高圧」の条件で性能を発揮する熱触媒系に比して、本質的に「常温・低圧」で性能を発揮する光触媒系のアドバンテージを示すことができた。しかし、持続可能な社会の実現に向けては、本研究でターゲットとしたバンドギャップの広い紫外応答性の光触媒ではなく、よりバンドギャップの狭い可視応答性の光触媒系をターゲットとした研究展開が今後必須である。人口光合成分野で開発されているZスキーム等に基づく可視光応答型の光触媒系に対して、本研究で開拓した種々の微視的研究の方法論を応用していく。これにより、太陽光(可視光)と水を用いて豊富なメタン資源を有用な分子に変換する光触媒の反応メカニズム解明に挑み、可視光応答型光触媒を基軸とした化学技術の構築に貢献したい。

また、2019年度より、JST さきがけ「革新光」領域の一期生の研究者として新たに研究課題が採択された。これまでには無かったような革新的な光科学技術を開拓し、様々な科学分野の新局面を切り開くような挑戦的な研究を推進する領域である。この新領域で本研究者が新たに開発する計測手法は非線形光学と近接場光学を高度に応用・融合したものであり、固体表面上の吸着水やメチルラジカル等のような重要な極性分子系・ラジカル系の吸着状態・配向状態を極微空間分解能で観測する事を可能とする唯一無二の手法である。この手法が成功した暁には、メタンや水などの重要な分子の光触媒メカニズムの解明に積極的に活用していきたい。

### 4. 自己評価

本研究者のこれまでの表面科学研究・分光研究は、物理学的な現象をターゲットとするものが多く、本研究のように実際に化学反応を起こしてメタンのような高安定な分子を他の分子に変換するという試みは初挑戦であった。既存の研究の延長線では無かったため、光触媒反応の評価と分光検出を同時に行うことを可能とする装置の設計・構築の段階から試行錯誤の連続であった。そのような初挑戦であったため、自ら構築した装置で実際にメタン改質光触媒反応が起きた瞬間の喜びは非常に大きいものであった。

一般に、反応に必ずしも関与しない様々な吸着状態の分子種やキャリアが不均一に混在している実用触媒系において、反応活性種からの有用な分光情報のみを有効に抽出することは困難である。本研究では、この状況を打破するために、紫外光強度変調オパール赤外分光法を成功させることができたことは大きな進歩であった。さらに、得られた結果に対して物理化学的・表面科学的な考察を多角的に行うことで、メタンの水蒸気改質光触媒反応に有利な表面反応場のデザイン・エンジニアリングに資する微視的知見を得ることに成功した。また、このように新分野に果敢に挑戦し、それを元に物理化学的考察を積み上げて本研究を推進することで、本プロジェクトの実験補助員の学生・後進に対して、新分野に挑戦する醍醐味とワクワクと基礎研究の面白さを存分に伝えることもできたと自負する。これは人材育成の観点において極めて重要であると考えている。

また、研究費の追加支援の元で領域内の他の研究者との共同研究も精力的に展開した。これにより、本研究で得られた知見や手法の幅をさらに広げつつ深化させることができた。また、関連諸分野の若手研究者を中心とする国際会議を分子科学研究所(愛知県岡崎市)で開催し、最先端の研究の進展と今後の展望に関する集中的な議論と交流を通じて、当該分野の今後の発展に重要となる若手研究者の国際的なネットワーク作りに貢献することができた。

このように、本さがけの研究費を様々な観点で有意義に活用しながら当初の挑戦課題を乗り越え、本研究の目的を十二分に達成することができたと考えている。領域会議では総括・アドバイザーの先生方から様々なアドバイスを頂き、刺激的で建設的な議論と交流を通じて研究者としての視野を広げることができた。こうした充実した研究活動を展開できたのは、目先の成果・論文発表に過度に捕らわれることなく、新分野に果敢に挑み開拓する精神を大切に日々の研究をワクワク楽しみながら継続し続けた賜物であると考えている。本研究期間中に得られた種々の開拓的な成果をこの数年のうちに精力的に論文発表することにより、実用光触媒の開発に資する一連の新しい表面科学的コンセプトを打ち出していきたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. Di Valentin, and Y. Matsumoto, "Water-assisted hole trapping at highly curved surface of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415 (2018).  
DOI:10.1021/jacs.7b11061
2. F. Kato, T. Sugimoto, K. Harada, K. Watanabe and Y. Matsumoto, "Unveiling two deuteration effects on hydrogen-bond breaking process of water isotopomers", *Phys. Rev. Materials.* **3**, 112001(R) (2019). [Rapid Communication]  
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.112001
3. F. Amano, H. Mukohara, H. Sato, C. Tateishi, H. Sato, T. Sugimoto, "Vapor-Fed Photoelectrolysis of Water at 0.3 V Using Gas-Diffusion Photoanodes of SrTiO<sub>3</sub> Layers", *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 1443-1453 (2020).  
DOI: https://doi.org/10.1039/C9SE01068H

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 学会発表

1. 佐藤宏祐、加藤史明、櫻井敦教、山本旭、吉田寿雄、杉本敏樹、“光触媒的メタン水蒸気改質反応の紫外光強度変調オパールFT-IR分光”、2019年日本表面真空学会学術講演会(つくば国際会議場)、2019年10月29日、ポスター発表
2. 佐藤宏祐、加藤史明、櫻井敦教、山本旭、吉田寿雄、杉本敏樹、“紫外光強度変調 FT-IR 分光による光触媒的メタン水蒸気改質反応のオパール観測”、第38回光がかかわる触

<p>媒化学シンポジウム(トヨタ産業技術記念館)、2019年6月21日、ポスター発表</p>
<p>3. Toshiki Sugimoto, “Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting”, The 2nd IMS-NANOTEC Joint Research Meeting (Okazaki, Japan,), 2018年11月22日、招待講演</p>
<p>4. 杉本敏樹、“赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究”、2018年度日本分光学会年次大会(慶応大学日吉キャンパス)2018年5月23日、招待講演</p>
<p>5. Toshiki Sugimoto, Kotaro Takeyasu, Taisuke Higashi, Naoto Mochizuki, Kenji Fujiwara, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Kazuya Watanabe and Yoshiyasu, “Effect of methane pressure on photocatalytic water–steam reforming reaction by d0 semiconductor metal oxides” The 8th International Symposium on Surface Science (Tsukuba, Japan), 2017年10月26日、ポスター</p>

## 受賞

<p>1. 第14回日本物理学会若手奨励賞「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」&lt;2019年11月&gt;</p>
<p>2. 第12回分子科学会奨励賞「和周波発生振動分光法による水分子集合体の特異な水素結合構造と物性の解明」&lt;2019年9月&gt;</p>
<p>3. 公益信託 分子科学研究奨励森野基金(2018)「対称性の破れに誘起される分子凝集系の創発物性と反応ダイナミクスの研究」&lt;2018年8月&gt;</p>
<p>4. 日本分光学会、奨励賞(2018)「赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究」&lt;2018年5月&gt;</p>
<p>5. 2018年 日本化学会第98回春季年会, 優秀講演賞(学術) “Structural transition and acceleration of H-D exchange reaction at topmost surface of hexagonal ice (0001)” &lt;2018年3月&gt;</p>
<p>6. PCCP Prize 2018 “Unveiling Emergent Properties of Strongly Correlated and Frustrated Proton System: Sum-Frequency-Generation Spectroscopy of Heteroepitaxial water Ice” &lt;2018年3月&gt;</p>