

本田財団レポート No. 141

第 32 回本田賞授与式 記念講演 (2011 年 11 月 17 日)

「表面の科学とエコテクノロジーに対する分子的理解」

米国カリフォルニア大学バークレー校化学科教授

ガボール・ソモルジャイ博士

Molecular Understanding of the Science and Ecotechnologies of Surfaces

Commemorative lecture at the 32nd Honda Prize
Award Ceremony on the 17th November 2011

Dr. Gabor A. Somorjai

Professor of Chemistry, University of California, Berkeley
University Professor, University of California System

公益財団法人 **本田財団**
HONDA FOUNDATION

ガボール・ソモルジャイ博士

米国カリフォルニア大学バークレー校化学科教授

Professor of Chemistry, Chemistry Department,
University of California, Berkeley



Curriculum Vitae for Dr. Gabor A. Somorjai

■ 生まれ

1935年5月4日 (76歳) ハンガリー・ブダペスト
(米国市民)

■ 学 歴

1956年 ハンガリー・ブダペスト工科大学化学工
学科卒業
1960年 米国カリフォルニア大学バークレー校化
学科博士課程修了

■ 職 歴

1960年～64年 IBM 研究員 (ニューヨーク州ヨークタウ
ンハイツ)
1964年～現在 カリフォルニア大学バークレー校化学科
教授
1964年～現在 ローレンスバークレー国立研究所上級科
学者兼ディレクター

■ 経 歴

1956年、ブダペスト工科大学化学工学科4年在学時にハ
ンガリー革命が勃発し米国へ移住。1960年にカリフォルニ
ア大学バークレー校で博士号を取得。

卒業後はニューヨーク州ヨークタウンハイツにある IBM
研究所で研究員として勤務。1962年、米国市民権を取得。
1964年、カリフォルニア大学バークレー校化学科助教授に
就任 (1967年同科准教授、1972年同科教授)。同時にロー
レンスバークレー国立研究所先端材料センター材料科学部
門の上席科学者兼表面科学・触媒化学プログラム・ディレ
クターを兼務。

表面科学、不均一系触媒、固体化学の分野で1,000以上の
科学論文を発表し、「表面科学の父 (もしくは開拓者)」と
も呼ばれる。ソモルジャイ博士の下で140名が博士号を取
得し、250名以上の博士研究員 (ポスドク) が学んだ。そ
の内、現在約100名が大学で教鞭をとる他、産業界でも多
くの卒業生が活躍中。

世界中の研究者が読む博士が著した教科書には、「表面
化学の原則」Prentice Hall 社(1972年)、「モノグラフ・固
体表面の吸着単分子膜」Springer-Verlag 社(1979年)、
「二次元の化学～表面」Cornell 大学出版(1981年)、「表面
化学と触媒入門」Wiley-Interscience 社(1994年)、「表面化
学と触媒入門・第2版」Wiley 社(2010年)等がある。

■ BORN

4th May, 1935, Budapest, Hungary (U.S. citizen)

■ DEGREES

1960 Ph.D., Chemistry, University of California, Berkeley (UC
Berkeley), CA
1956 B.S., Chemical Engineering, Technical University,
Budapest, Hungary

■ APPOINTMENTS

1964 – Present Professor, Department of Chemistry, UC
Berkeley
1964 – Present Faculty Senior Scientist, Lawrence Berkeley
National Laboratory
1960 – 1964 Research Staff, IBM, Yorktown Heights,
New York

■ SELECTED HONORS

Somorjai was born in Budapest, Hungary, on May 4, 1935.
He was a fourth year student of Chemical Engineering at the
Technical University in Budapest in 1956 at the outbreak of
the Hungarian Revolution. He left Hungary and emigrated to
the United States, where he received his Ph.D. degree in
Chemistry from the University of California, Berkeley in 1960.
He became a U.S. citizen in 1962.

After graduation, he joined the IBM research staff in
Yorktown Heights, NY, where he remained until 1964. At that
time, he was appointed Assistant Professor of Chemistry at the
UC Berkeley. In 1967, he was named Associate Professor, and
in 1972 promoted to Professor. Concurrent with his faculty
appointment, he is also a Faculty Senior Scientist in the
Materials Sciences Division, and Director of the Surface
Science and Catalysis Program at the Center for Advanced
Materials, at the Lawrence Berkeley National Laboratory.
He was appointed University Professor by the UC Board of
Regents in March of 2002.

Somorjai has educated 140 Ph.D. students and more than
250 postdoctoral fellows, about 100 of which hold faculty
positions and many more are leaders in industry. He is the
author of more than 1000 scientific papers in the fields of
surface chemistry, heterogeneous catalysis, and solid state
chemistry. He has written three textbooks, *Principles of
Surface Chemistry*, Prentice Hall, 1972; *Chemistry in Two
Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, 1981
Introduction to Surface Chemistry and Catalysis,
Wiley-Interscience, 1994 and *Introduction to Surface
Chemistry and Catalysis*, Second Edition, Wiley 2010; and a
monograph, *Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces*,
Springer-Verlag, 1979

■受賞歴 Awards and Honors

- 2011 ENI New Frontiers of Hydrocarbons Prize
BBVA Foundation Frontiers of Knowledge Award in Basic Sciences
- 2009 Senior Miller Fellow, Miller Institute, UC, Berkeley
Japanese Society for the Promotion of Science Award
Excellence in Surface Science Award from the Surfaces in Biointerfaces Foundation
Fellow of the American Chemical Society
Honorary Membership, Chemical Society of Japan
- 2008 Priestley Medal from the American Chemical Society
- 2007 Langmuir Prize from the American Physical Society
- 2006 Remsen Award from the Maryland Section of the ACS
Honorary Fellow, Cardiff University
- 2003 Cotton Medal, Texas A&M University
- 2002 National Medal of Science
- 2000 American Chemical Society Award for Creative Research in Homogeneous or Heterogeneous Catalysis
Linus Pauling Medal for Outstanding Accomplishment in Chemistry, American Chemical Society, Puget Sound, Portland and Oregon Section
- 1998 Wolf Prize in Chemistry
- 1997 Von Hippel Award, Materials Research Society
- 1995 Chemical Pioneer, American Institute of Chemists
- 1994 Adamson Award in Surface Chemistry, American Chemical Society
- 1990 Honorary Membership in Hungarian Academy of Sciences
- 1989 Peter Debye Award in Physical Chemistry, American Chemical Society
Senior Distinguished Scientist Award, Alexander von Humboldt Foundation
E.W. Mueller Award, University of Wisconsin
- 1986 Henry Albert Palladium Medal
- 1983 Member, American Academy of Arts and Sciences
- 1982 Fellow, American Association for the Advancement of Science
Distinguished Scholar for Exchange with China
- 1981 Colloid and Surface Chemistry Award, American Chemical Society
- 1979 Member National Academy of Sciences
- 1978 Miller Professorship, UC Berkeley
- 1977 Emmett Award, American Catalysis Society
- 1976 Kokes Award, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland
Elected Fellow, American Physical Society
- 1972 Unilever Visiting Professor, University of Bristol, United Kingdom
- 1969 Guggenheim Fellowship
Visiting Fellow, Emmanuel College, Cambridge, United Kingdom

■会員 Memberships

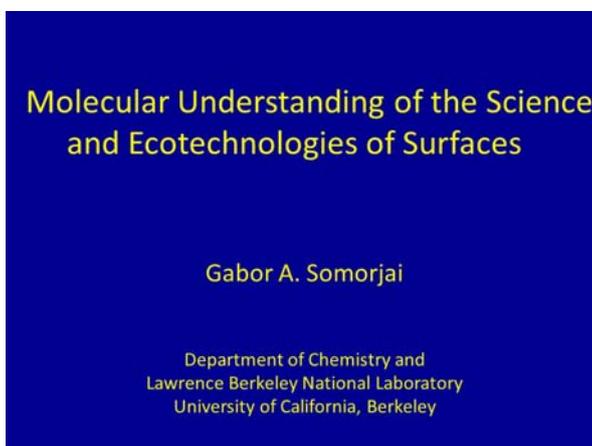
National Academy of Science
American Academy of Arts and Sciences
American Chemical Society
American Physical Society (Fellow)
American Association for the Advancement of Science (Fellow)
Cosmos Club, Washington DC

このレポートは、2011年11月17日 東京、帝国ホテルにおいて行なわれた第32回本田賞授与式記念講演の要旨をまとめたものです。

This report is the gist of the commemorative lecture at the 32nd Honda Prize Award Ceremony at the Imperial Hotel, Tokyo on 17th November 2011.

表面の科学とエコテクノロジーに対する分子的理解

ガボール・ソモルジャイ



私の表面科学と触媒作用に関する研究に対して本田賞をいただくことになり、たいへんな名誉と有難さを感じています。物質の表面を分子レベルで解明することは、科学のみならずエコテクノロジーにとっても重要な分野となっています。本田財団の提唱するエコテクノロジーは持続可能な発展に資する技術の実現を目指しており、21世紀にとって非常に重要な考え方です。エコエンジニアリングは、原子・分子レベルの科学の成果を採り入れることでその成功の確率が一気に高まりますし、逆に、エコテクノロジーの追究が最も先鋭的な科学の創出につながっています（図-1）。本日の講演では、そうした相乗効果の基礎となる分子レベルでの表面の解明についてご説明したいと思います。

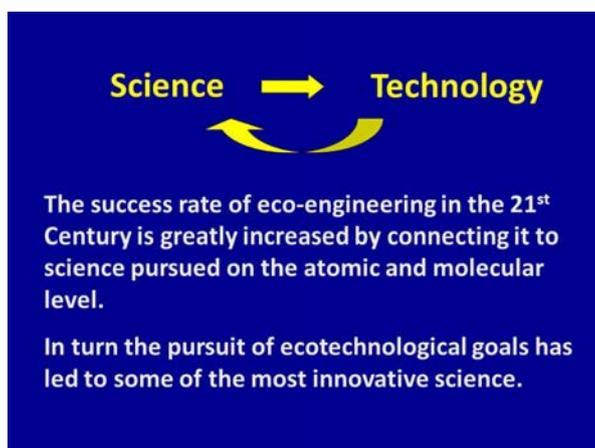


図-1

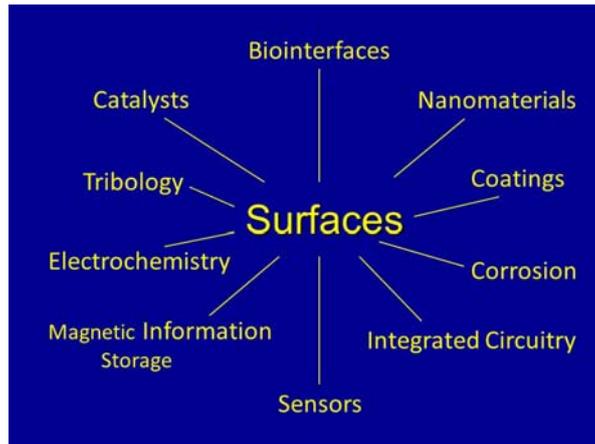


図-2 表面科学の主な応用分野

表面科学は様々な分野に応用され、私たちの日常生活に影響を与えています（図-2）。私自身が数十年にわたり重点的に取り組んできたのは、触媒作用とバイオインターフェースの分野です。本日は触媒作用を中心にお話したいと思いますが、触媒というのはナノ粒子と呼ばれる超微細な粒子でできているため、どうしてもナノ物質というものにも触れなければなりません。その上で、まず触媒作用とは何か。なぜそれがホンダの開発しているエコテクノロジーを含め、人間の生活に重要な役割を果たしているかについてご説明します。次に、触媒現象が分子の次元で解明されて以来、触媒に関する研究は人間活動の幅広い領域で科学技術の第一線に押し出されてきました。そこで、そのような触媒の分子的解明を可能にした科学技法と、器具の同時的発達についてお話したいと思います。

■ 表面科学の発展と成果

まず、表面とは何でしょうか？図-3a、3b、3cに3種類の表面を示しています。

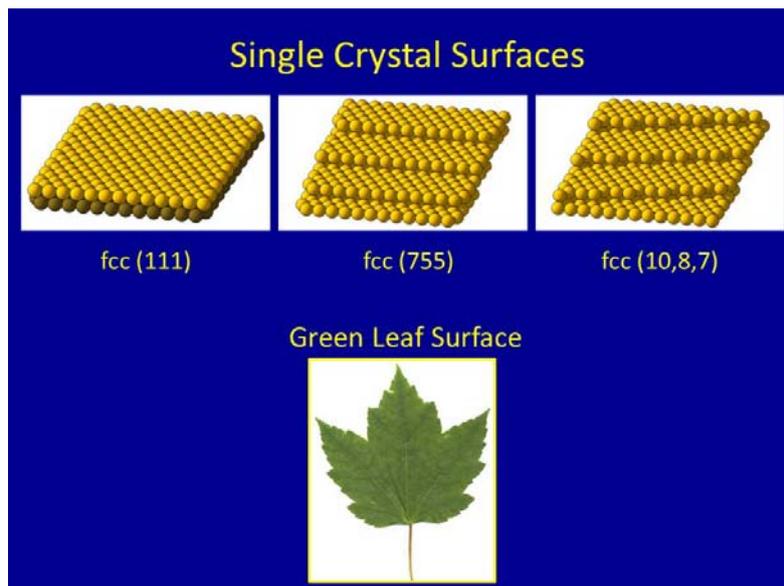


図-3a 外表面

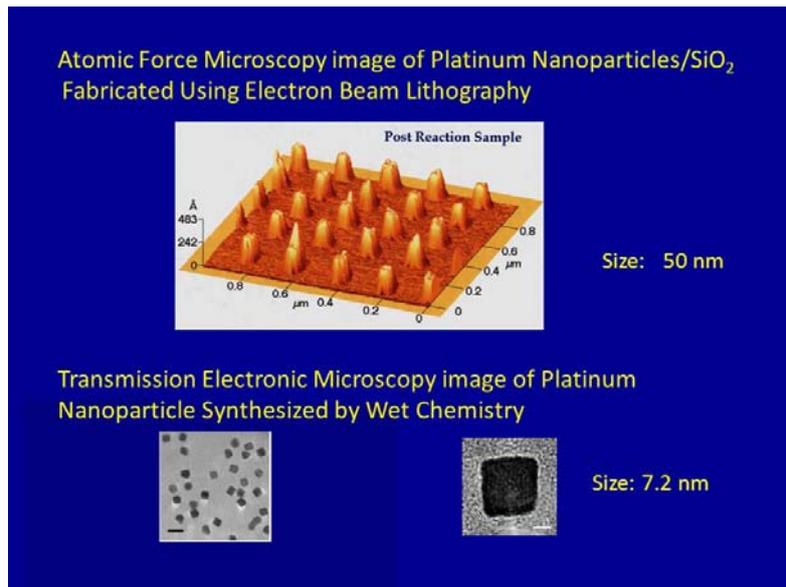


図-3b ナノ粒子の表面

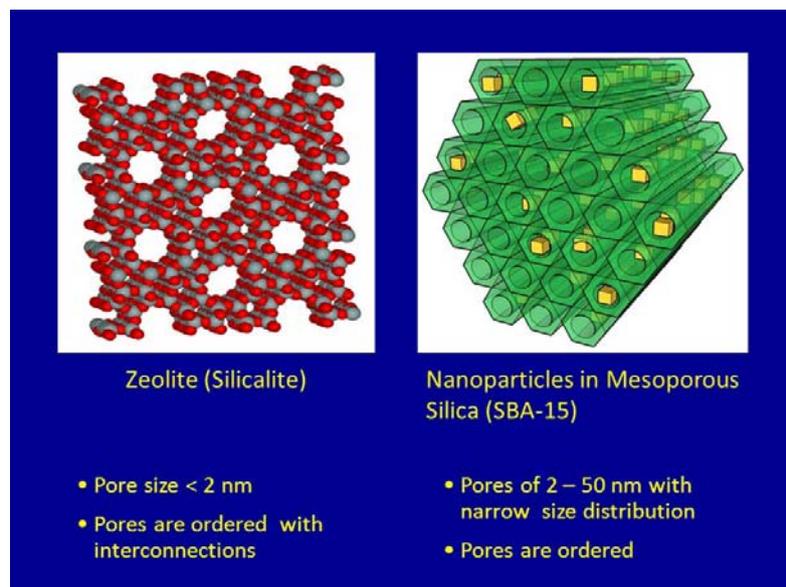


図-3c 内表面

図-3a は物の外側の表面です。上は単結晶の表面（左からフラットな表面、ステップという段差のある表面、ステップがキンクという角で凸凹になっている表面）、そして下は緑の葉の表面です。図-3b はプラチナナノ粒子の表面です。これは触媒にも使えますし、コンピュータの集積回路を構成するトランジスタ素子にも使えます。図-3c は、たくさんの微細な空孔を持つ固体の内側の表面です。空孔はそのサイズによってマイクロ孔、メソ孔などと分類されますが、人間の骨も、大量の気体や液体を吸着する装置も、こうした多孔質の物質を素材としてできています。

現代の表面科学はトランジスタ（ラジオ真空管に代わる増幅器）の発見とともに始まり、宇宙科学の成果を採り入れながら発達してきました。トランジスタを高速化するには、電子の伝達距離を短くして伝達速度を上げる必要があります、どうしても小型化が求められます。そうした小型化

の要請が、表面積の体積比を引き上げる技術の探究を活気づけました。そして最終的には、宇宙科学で開発された、不純物の存在を考えなくてよい高真空技術を利用することで、原子レベルでトランジスタ表面の構造を決定し、制御できるようになっていったのです。

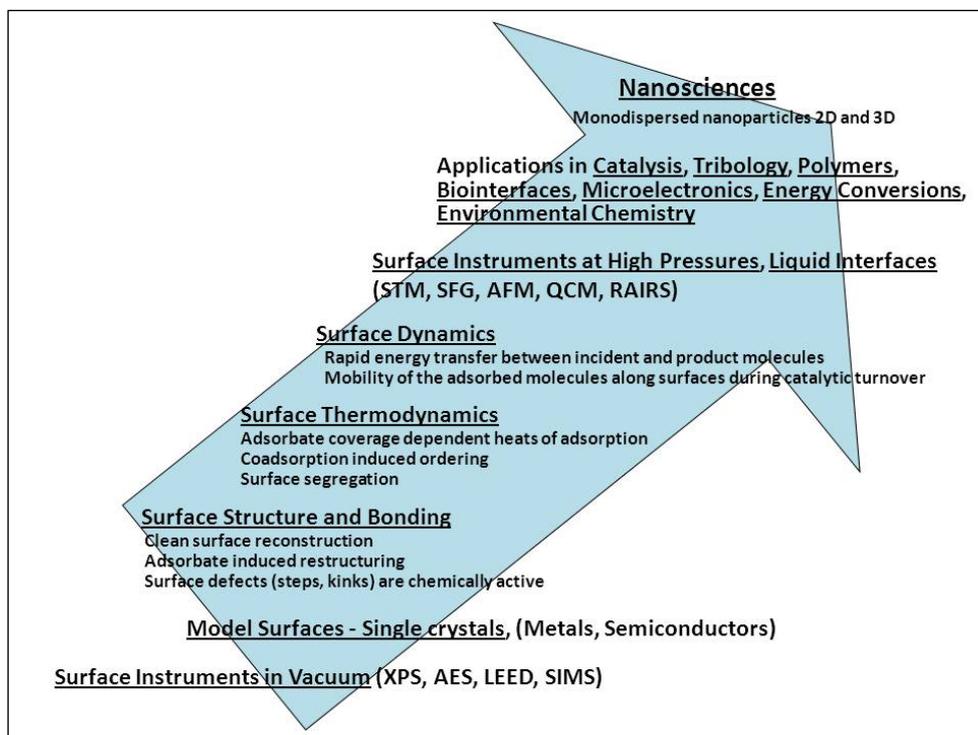


図-4 表面科学の発展

図-4は、1965年から1985年にかけての表面科学の発展を示しています。表面を解析するに当たっては、電子線、イオン線、分子線を清浄な金属表面や半導体表面に照射し、そこから散乱されるエネルギーを測定します。これにより、表面原子・分子の構造や結合だけではなく、吸着時の熱力学的・動力学的性質、表面化学反応に至るまでのエネルギーの移動や、分子の運動性なども知ることができます。

とはいえ、私たちの日常生活に直接関係する表面現象というのは、初期の表面科学が対象としていたような真空下で起こっているのではなく、その大半が高圧下の液体界面で起こっています。つまり、腐食、エネルギー変換、バイオインターフェース、環境化学、摩擦、潤滑といった化学反応で重要な役割を演じる表面分子の特性を知るには、**固体と気体あるいは固体と液体が接触する界面、しかも、じかには観測できない「埋もれた界面」の分子特性を解析する必要があります。**私は四半世紀を費やしてこの界面の解析手法を開発しました(図-4内)。私の専門は触媒反応でしたので、90年代に入ると私の研究はナノ物質の世界に足を踏み入れることになりました。触媒というのは、ほとんどがナノ粒子でできているからです。

- Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy
- High Pressure (Synchrotron)
 - X-ray Photoelectron Spectroscopy
 - X-ray Absorption Near-Edge Structure
 - Extended X-ray Absorption Fine Structure
- High Pressure Scanning Tunneling Microscopy
- Catalytic Nanodiode

図-5 高圧下における気体-液体界面の in-situ 分子解析技法

私がバークレーで利用してきた技法を、図-5 に示します。その一部はバークレーで開発されたものです。これらの技法がどのように分子解析に応用されているかは、後ほど説明いたします。

それでは、表面反応を直接利用したエコテクノロジーの実例をご紹介します。図-6a は、自動車の排気ガスを浄化する触媒コンバーターです。ロサンゼルス盆地など、都市部の大気汚染の軽減に威力を発揮しています（図-6b）。

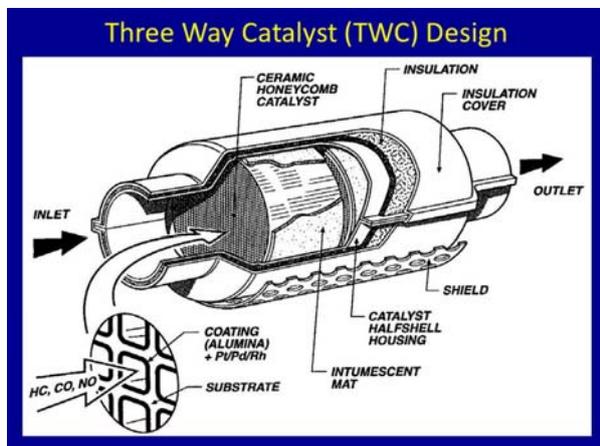


図-6a 三元触媒コンバーター(TWC)の構造

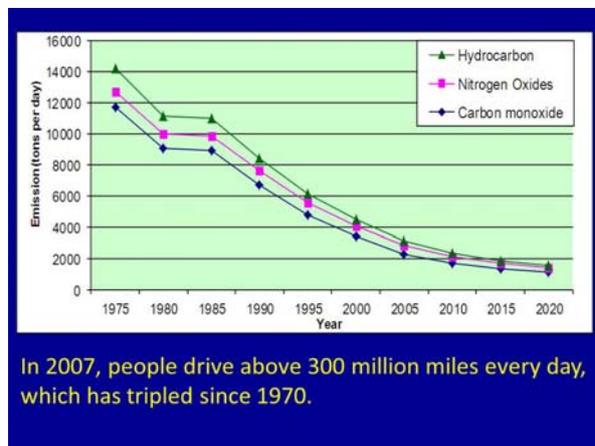


図-6b ロサンゼルスにおける排ガス量の変化

化学工程において必要な分子のみを生成し、副産物として廃棄物を生成しない化学工程を「クリーン・マニュファクチュアリング」、あるいは「グリーン・ケミストリー」と言いますが、これは化学反応の選択性を利用して、エネルギー効率を高める試みです。

例えば、ハイオクガソリンは触媒を使ってナフサを改質したものです（図-7a）。自動車のバンパーなどに使われるポリプロピレンは、イソタクチック重合反応を利用して製造します（図-7b）。天然ガスや石炭からCOとH₂の合成ガスを生成し、クリーン燃料を製造することができます（図-7c）。また高寿命社会を迎え、再生医療分野では生体移植技術を介したバイオインターフェース製品の利用が急速に拡大しています（図-7d）。

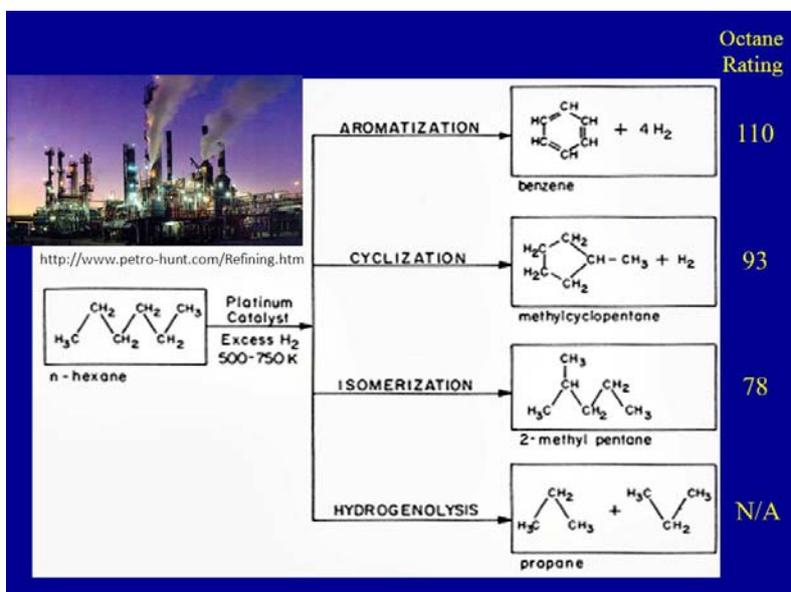


図-7a プラチナ触媒による改質

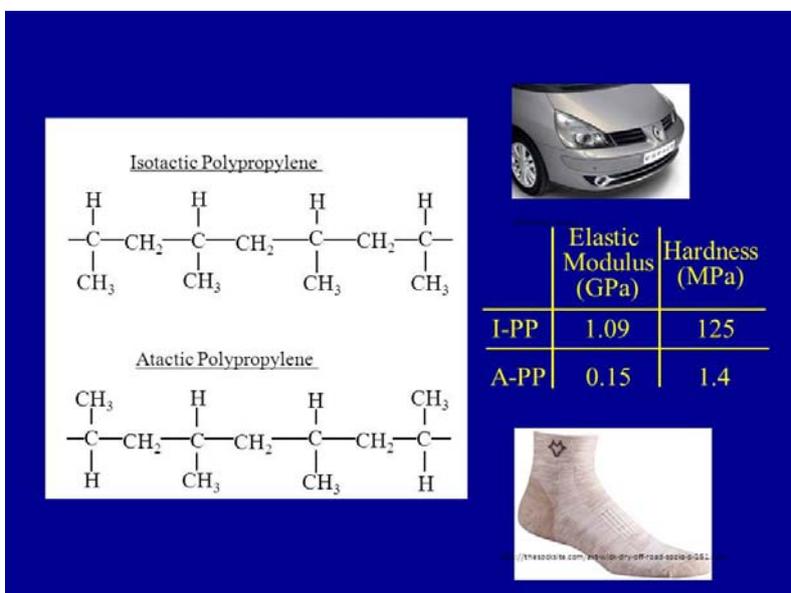


図-7b ポリプロピレンの立体規則性の違い

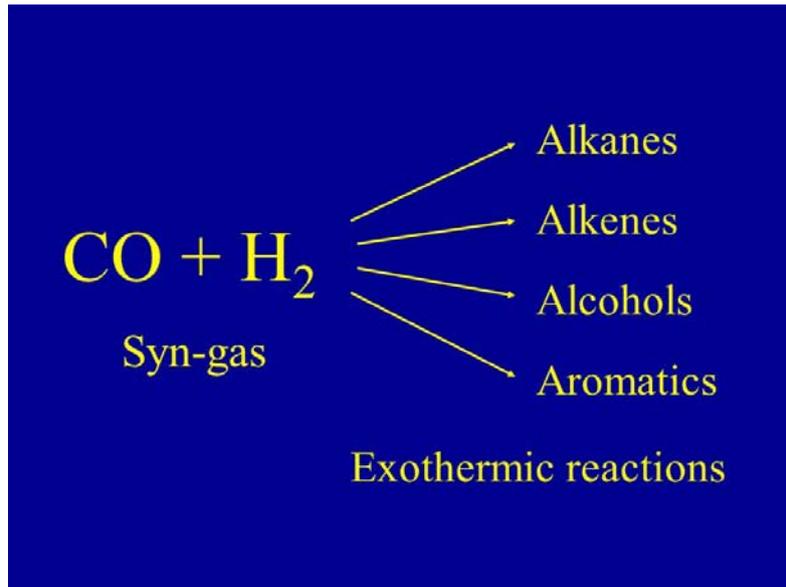
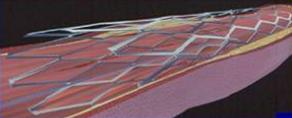
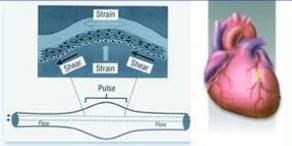
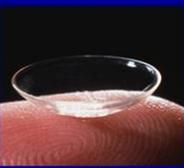


図-7c 合成ガスを利用した燃料生産

- Biomaterials improve our everyday quality of life
 - NIH estimates 8-10% of Americans have medical implants¹
- Biological Compatibility of Materials
 - Non-Specific Protein Adsorption²

Heart Stent	Soft Contact Lens	Prosthesis
 Polyurethane Under Reversible Loading (Fatigue Test) 3.2 billion heart valve loading cycles in ~80 years of normal heart function 	 Soft contact lens: crosslinked pHEMA $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]_n$ In water, pHEMA swells & forms hydrogel pHEMA = poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	 http://www.biotronik.de/sixcms/detail.php/346

¹ <http://consensus.nih.gov/2000/2000MedicalImplantsta019html.htm>
² Ratner, B.D., Bryant S.J., *Annu. Rev. Biomed. Eng.* (6) 41-75, 2004.

図-7d 医療分野におけるバイオインターフェース製品の利用

■ ナノ粒子触媒への取り組み

ここからは、私の重点研究テーマである触媒作用に話題を変えたいと思います。触媒とは酵素、均一系触媒、不均一系触媒の 3 つに大別できるナノ粒子のことです。図-8にあるように、これらはいずれも 1~8 nm (ナノメートル=10 億分の 1 メートル) の大きさしかありません。

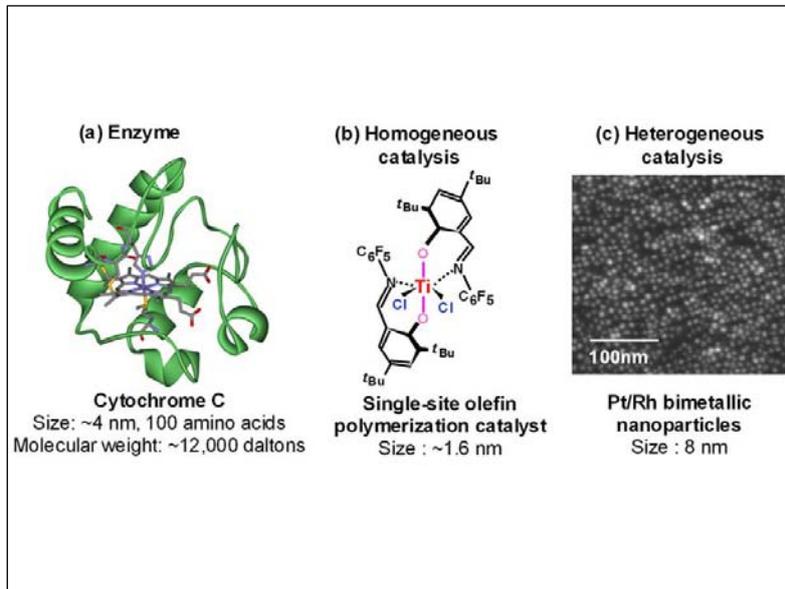


図-8 触媒はナノ粒子

私たちの研究チームでは、従来の単結晶表面に代わり、ナノ粒子を不均一系触媒に利用すること (図-9a) を考え、マイクロエレクトロニクス業界で使われていたナノリソグラフィ技術を利用して触媒を生成しようとしたのですが、うまくいきませんでした。1~10 nm の大きさである天然の触媒に比べ、私たちの作ったナノドットやナノロッド (ワイヤ) は、最小でも 25 nm ほどの大きさだったからです (図-9b)。

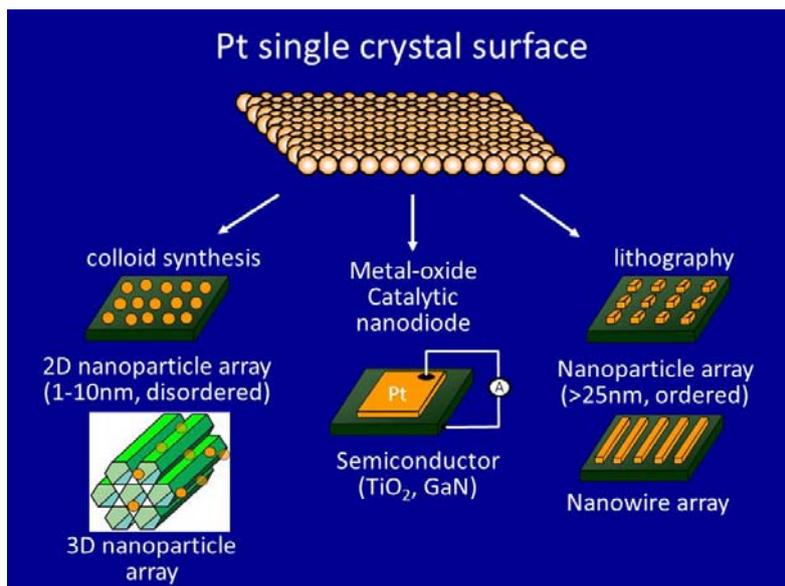


図-9a モデル触媒システムの進化

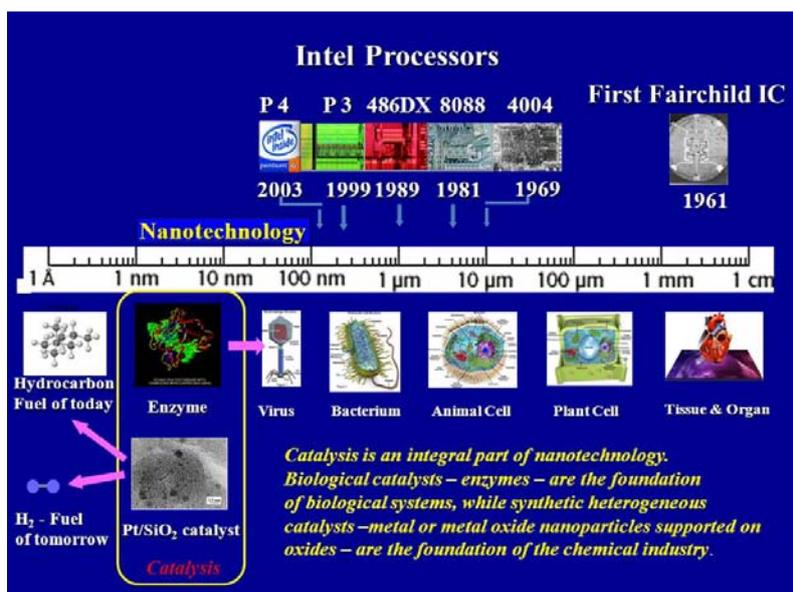


図-9b 産業技術面でも生体適合性の観点でも重要な触媒粒子のサイズ

そこで、コロイド科学の技術（図-10a~10e）を利用すると、今度はとてもうまくなりました。金属ナノ粒子の凝集を防ぎ蓄積を促すため、有機界面活性剤やポリマーで被覆を作ります。この被覆は、多孔質のため分子が通過しやすく、金属表面の触媒反応が起きやすくなります。また被覆そのものを除去できるので、清浄なナノ粒子を作ることができます。

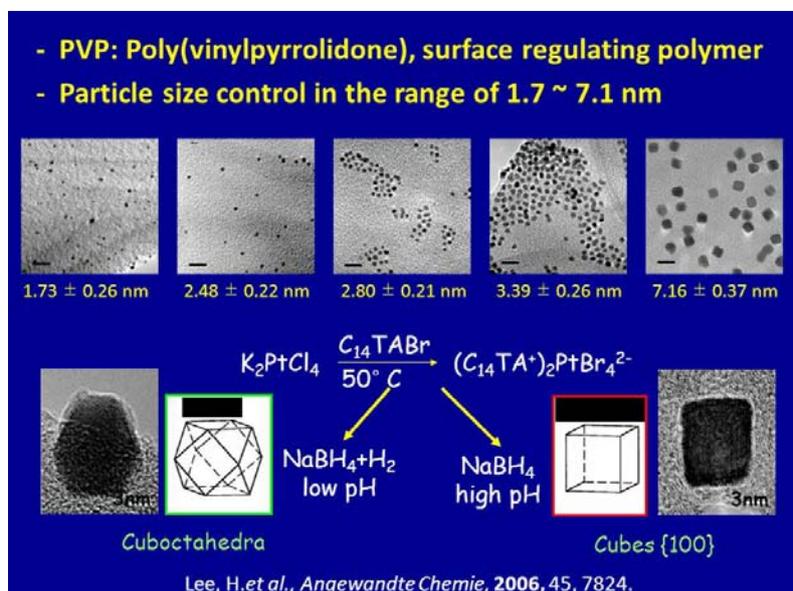


図-10a プラチナナノ粒子のサイズ・形態制御



図-10b プラチナナノ結晶の形態制御と
パラジウム-プラチナ合金ナノ結晶の形態制御

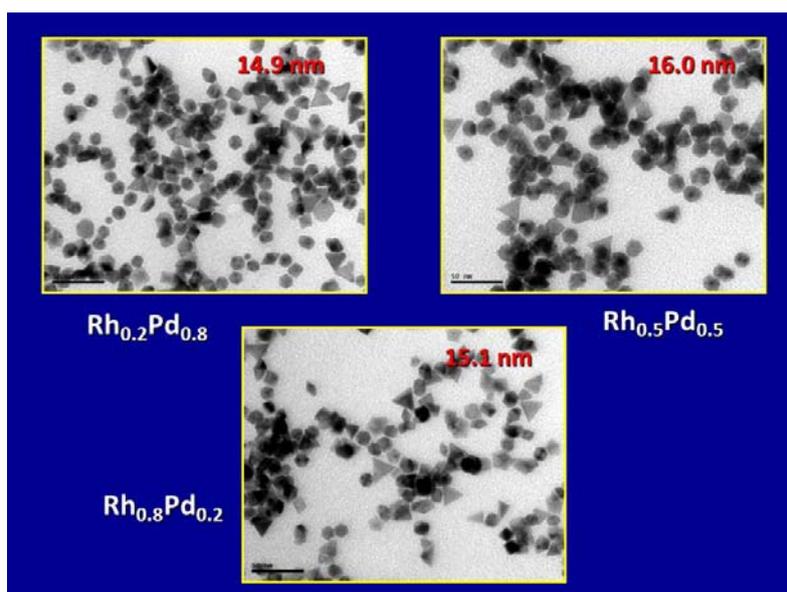


図-10c Rh_xPd_{1-x} ナノ結晶の TEM 画像

一般にナノ物質の融点は、粒子サイズが小さければ小さいほど下がりますが（図-10d）、無機酸化物で多孔質の被覆を作れば、金属ナノ粒子の熱安定性は飛躍的に増します（図-10e）。

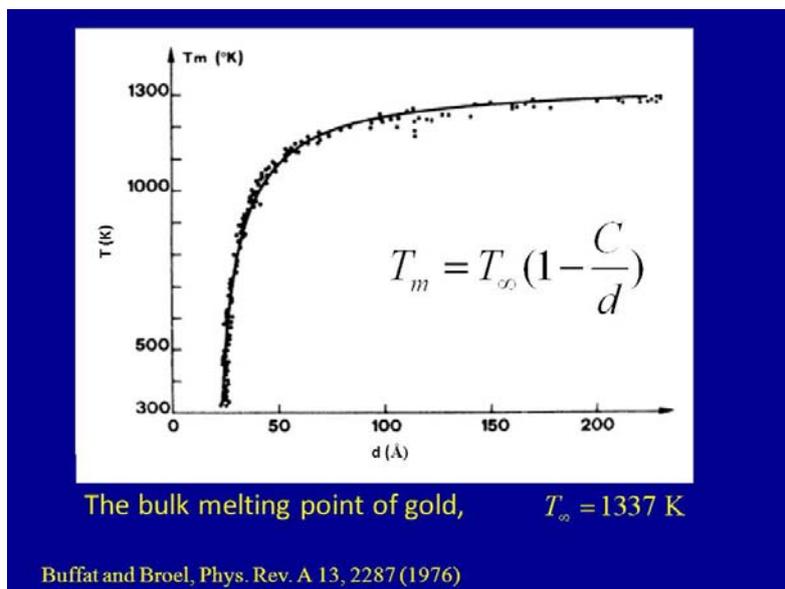


図-10d 金粒子のサイズによる融点の違い

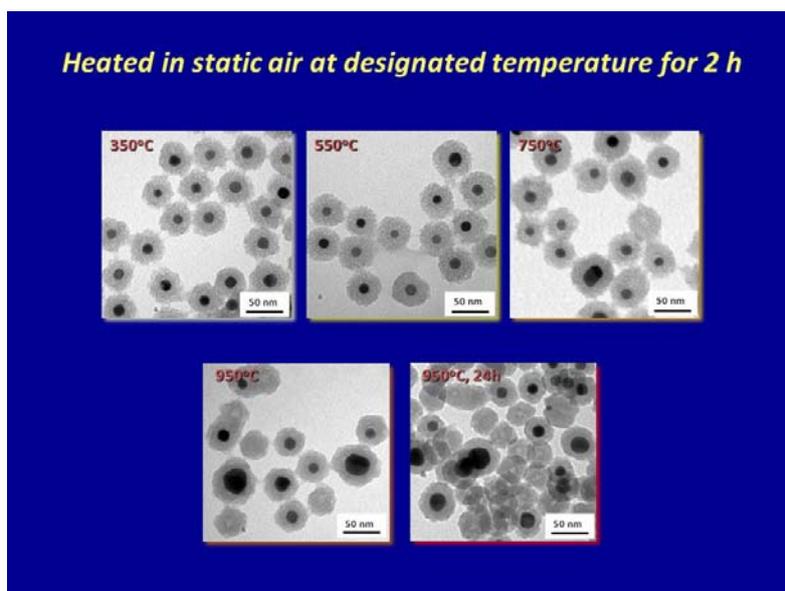


図-10e 熱安定性を向上させたコアシェル構造のプラチナシリカ触媒

■ 金属ナノ粒子の触媒選択性

20 世紀の触媒科学の関心は、アンモニアの合成、エチレンの水素化、一酸化炭素酸化など、目的の物質を作り出す化学反応そのものの解明に向けられていました。21 世紀に入ると、研究の焦点は触媒の選択性に移りました。生成可能な数種類の分子から、目的の分子だけを生成することが重要になったためです（図-11）。

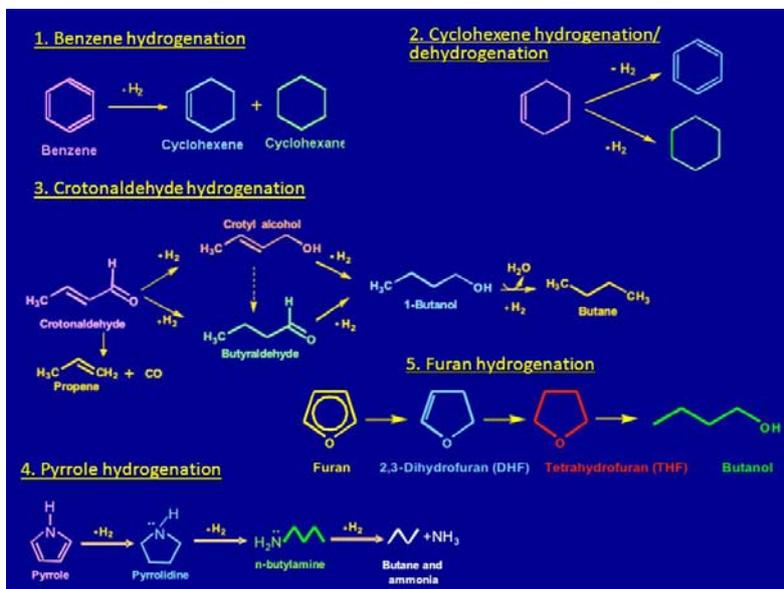


図-11 多経路触媒反応における反応生成物の選択性

私たちは多経路触媒反応をいくつも研究し、最終的に「反応の速度と選択性を決めるのは、金属ナノ粒子のサイズと形態である」、という結論を得ました。

この結論を裏付ける事例を、図-12a~12e に挙げました。いずれの場合も、生成物の分布に影響を与えているのは触媒ナノ粒子のサイズと形態であることがわかります。

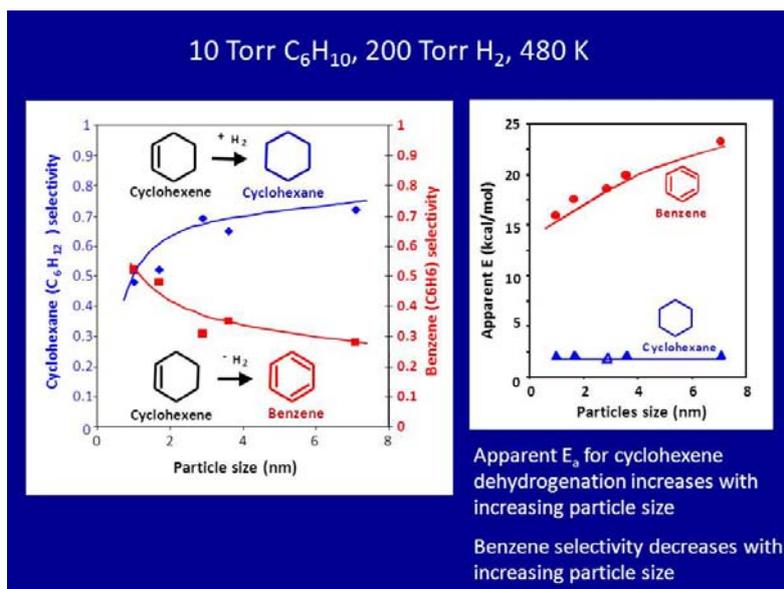


図-12a プラチナの粒子サイズが炭化水素変換反応（シクロヘキセンの水素化・脱水素化）の選択性に与える影響

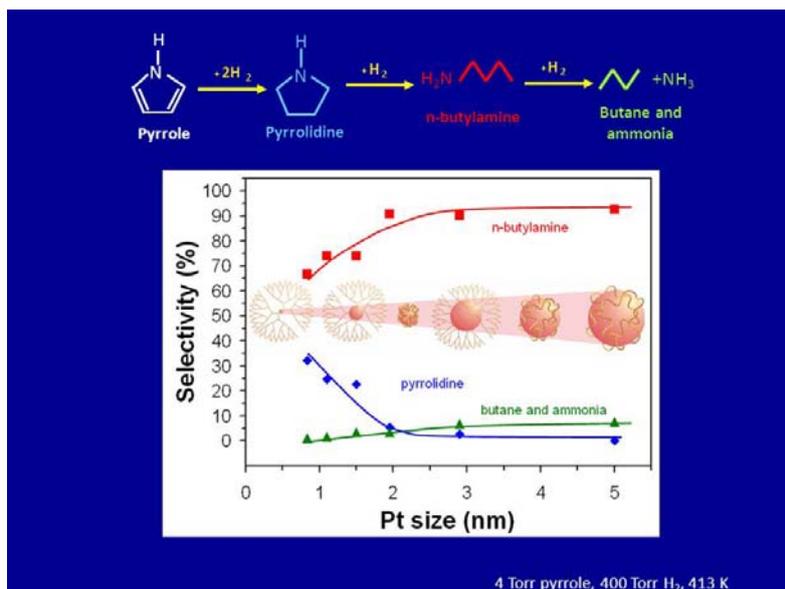


図-12b プラチナの粒子サイズがピロール水素化反応の選択性に与える影響

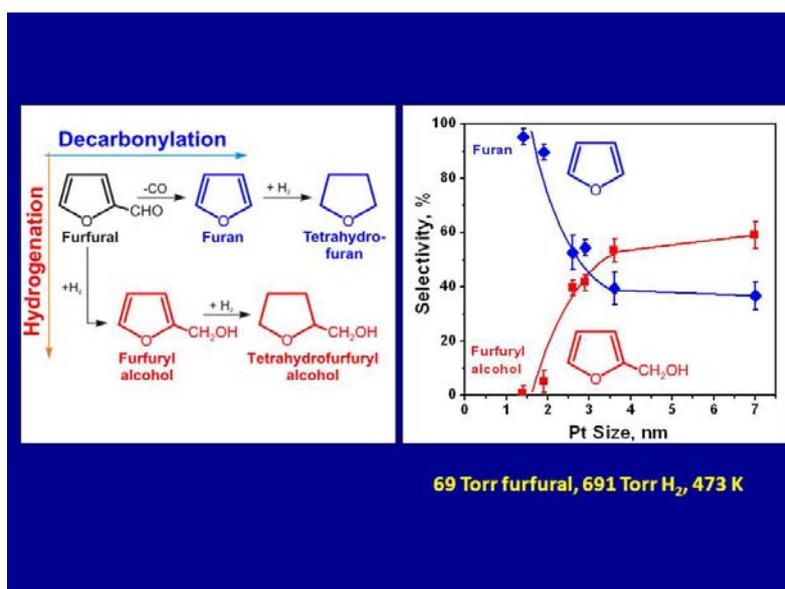


図-12c プラチナの粒子サイズがフルフルール合成反応の選択性に与える影響

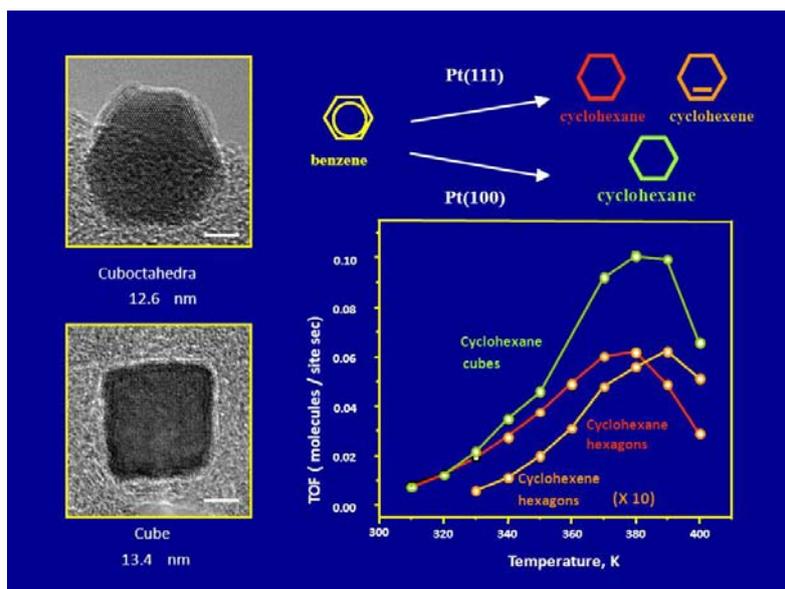


図-12d 単結晶プラチナ触媒のナノ粒子形態がベンゼン水素化反応に与える影響

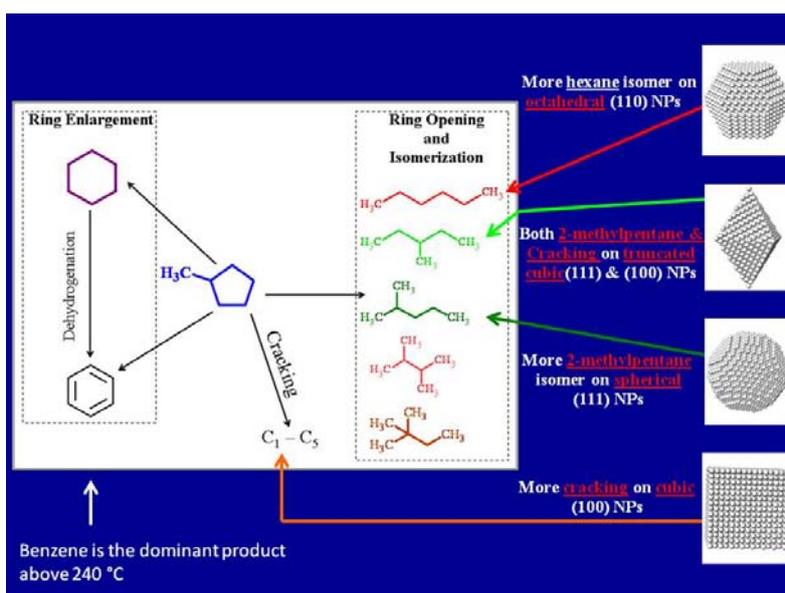


図-12e ナノ粒子形態の違いが与える影響
(粒径 6 nm のプラチナ触媒上でのメチルシクロペンタンの選択的再配置)

使用するナノ粒子のサイズと形態を吟味し、反応生成物を制御するプロセスを、ナノ触媒作用と呼んでいます（図-13）。

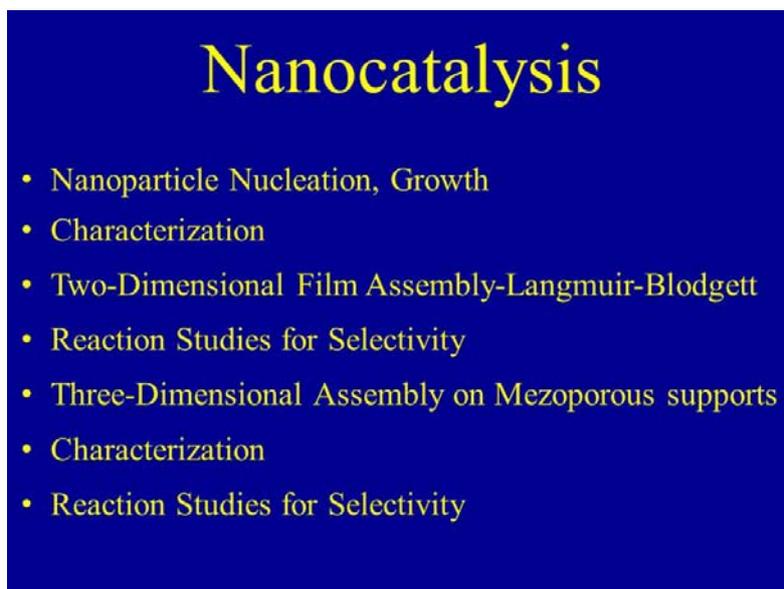


図-13

問題は、なぜこのようなことが起きるのか、そしてなぜ従来この性質が分子の選択的生成に利用されなかったのかにあります。この問いを考えることで、過去の触媒研究の欠点がわかってきました。

従来、触媒は使用前の状態と、反応後の状態で研究されていました。これは、反応進行中に働いている触媒を観察する器具も、実験手法も存在しなかったためです。

その後の技術的進歩により、現在では触媒プロセスの構造的動態、化学的動態を解明する様々な手法が確立しています。次ページより、触媒の選択性を左右する、分子特性に関する新しい解析技法をいくつかご紹介しましょう。

■ 和周波発生 (SFG) 振動分光法

SFG 独特の表面感度により、表面の触媒反応で生成される反応中間体の検出が可能になりました (図-14a~14f)。

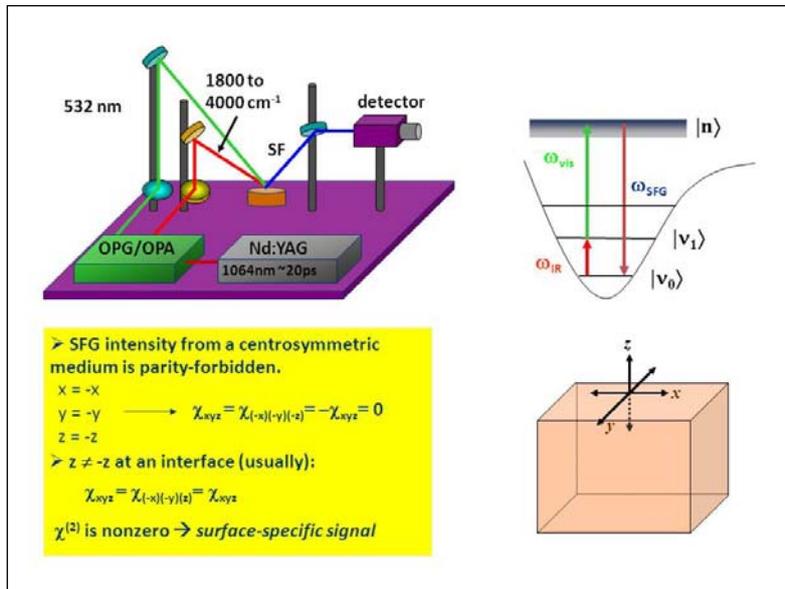


図-14a 特定表面の in situ 解析を可能にする和周波発生 (SFG) 振動分光法

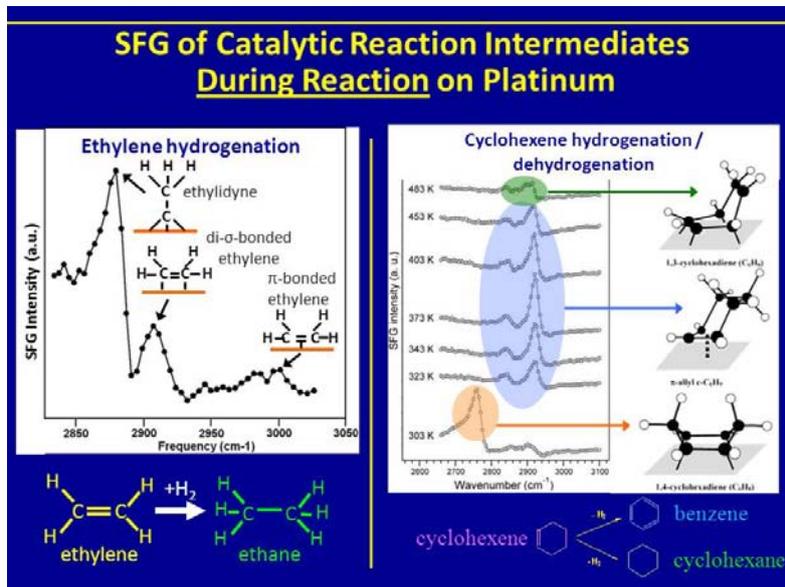


図-14b および図-14c プラチナ表面でのエチレン水素化時、シクロヘキセン水素化脱水素化時に生成される反応中間体

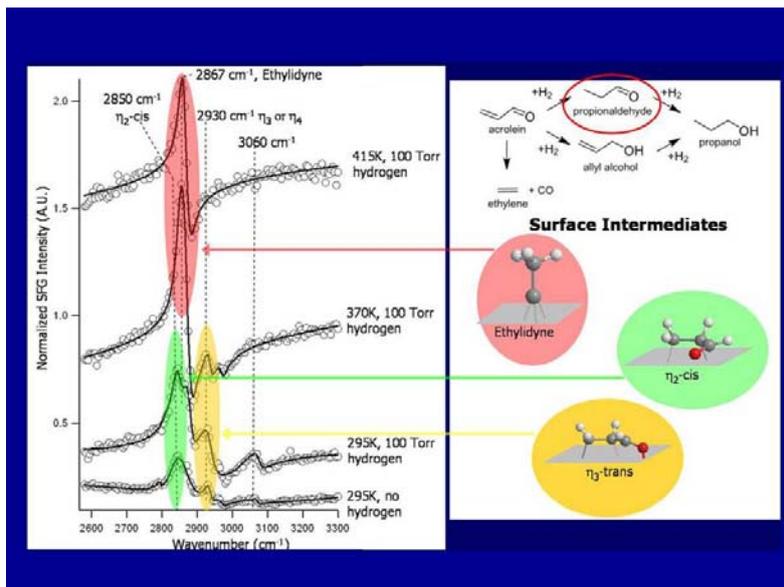


図-14d プラチナ表面でのアクロレイン水素化時に生成される反応中間体が温度から受ける影響

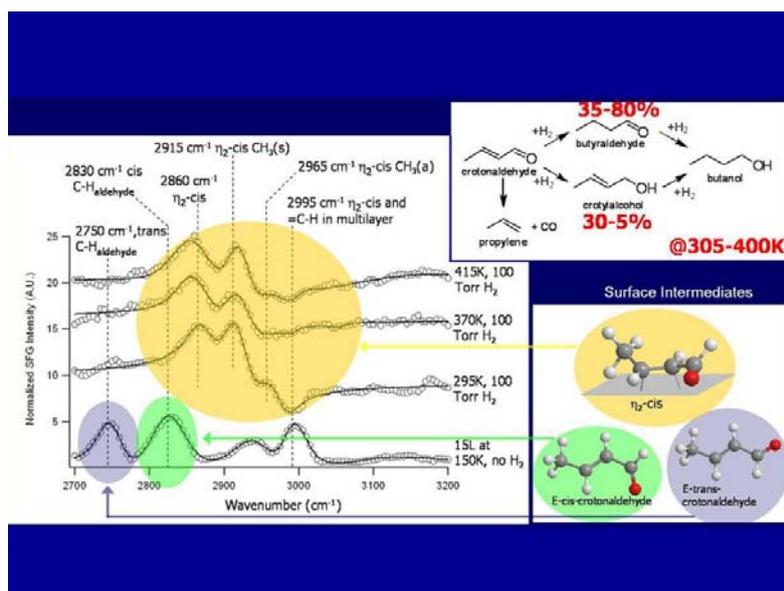


図-14e プラチナ表面でのクロトンアルデヒド水素化時に生成される反応中間体

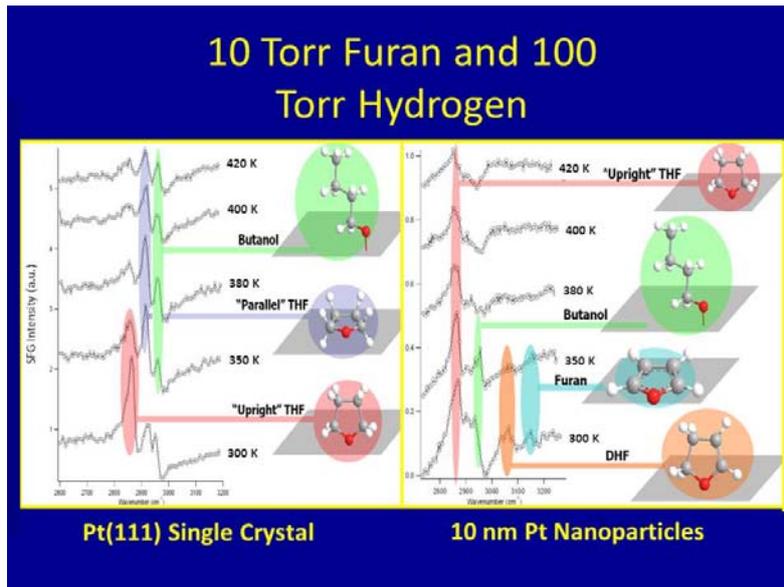


図-14f Pt(111)単結晶および粒径 10 nm のプラチナナノ粒子上でのフラン水素化時に生成される反応中間体

■ 低真空型 X 線光電子分光法 (AP-XPS) による反応条件下での表面組成の解析

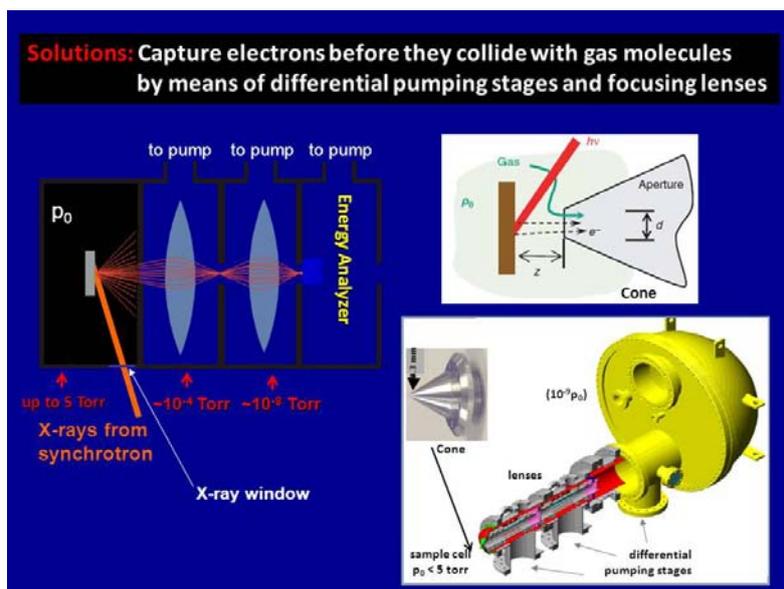


図-15a 低真空型 X 線光電子分光法(XPS)のしくみ

二元金属のナノ粒子の表面は、化学条件（酸化環境および還元環境）の違いによって組成が変化します（図-15a~15c）。

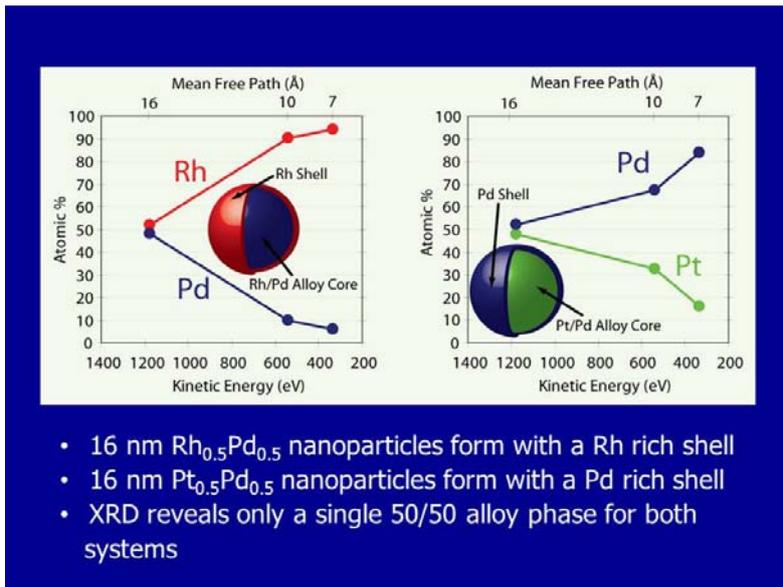


図-15b シンクロトロン XPS で検出されたコア-シェル構造
 真空中の Rh-Pd 合金 ($Rh_{0.5}Pd_{0.5}$) 表面におけるロジウムのコア移動と
 Pt-Pd 合金 ($Pd_{0.5}Pt_{0.5}$) 表面におけるパラジウムのコア移動

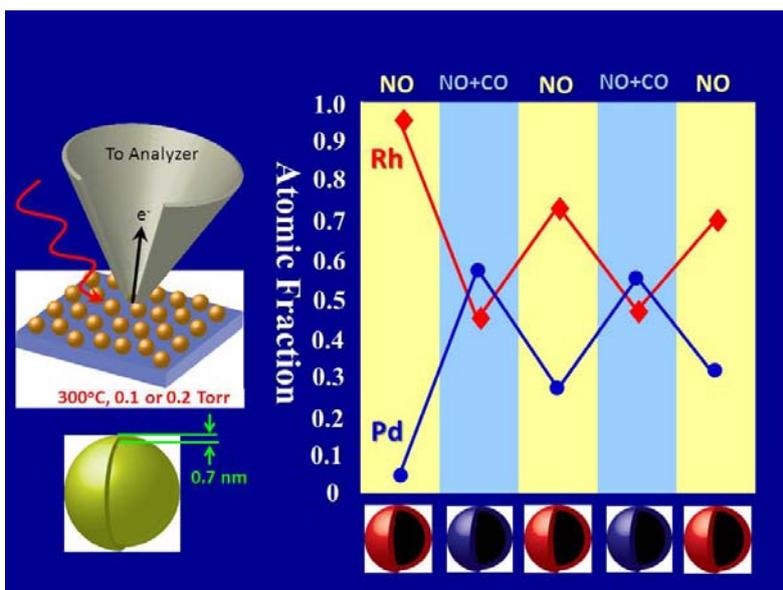


図-15c 酸化反応条件下 (NO) および還元反応条件下 (CO) の
 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ ナノ粒子の組成変化

■ 高圧走査トンネル顕微鏡 (STM) による吸着質の移動性の検出ならびに吸着質由来の金属表面の組成変化の検出

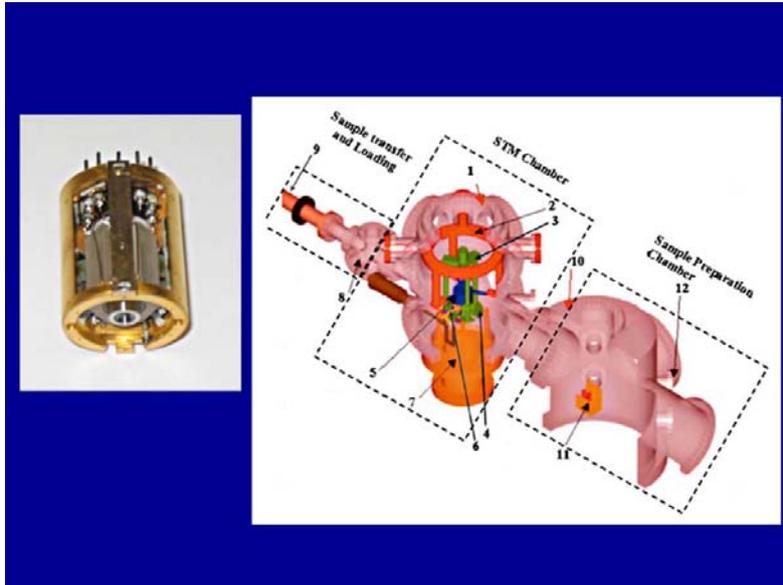


図-16a 高圧環境対応の STM 装置

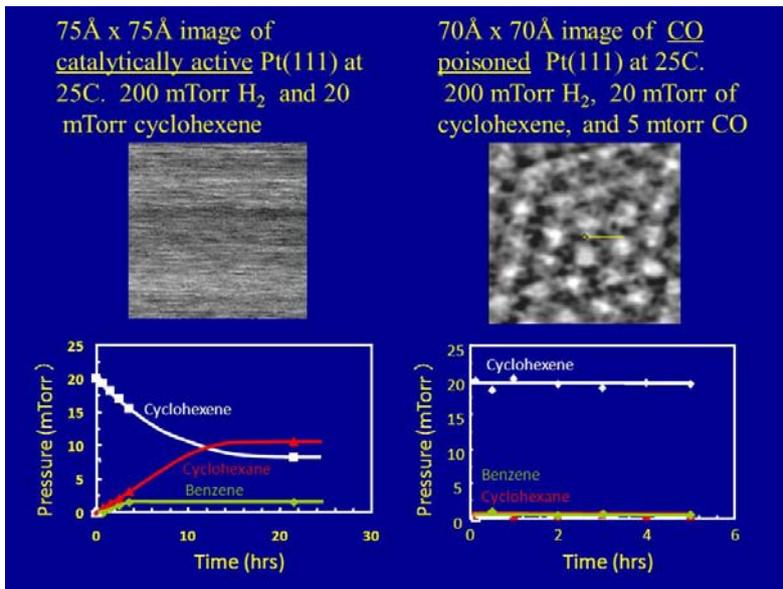


図-16b 高圧 STM を利用した反応研究反応条件下における表面移動性の役割

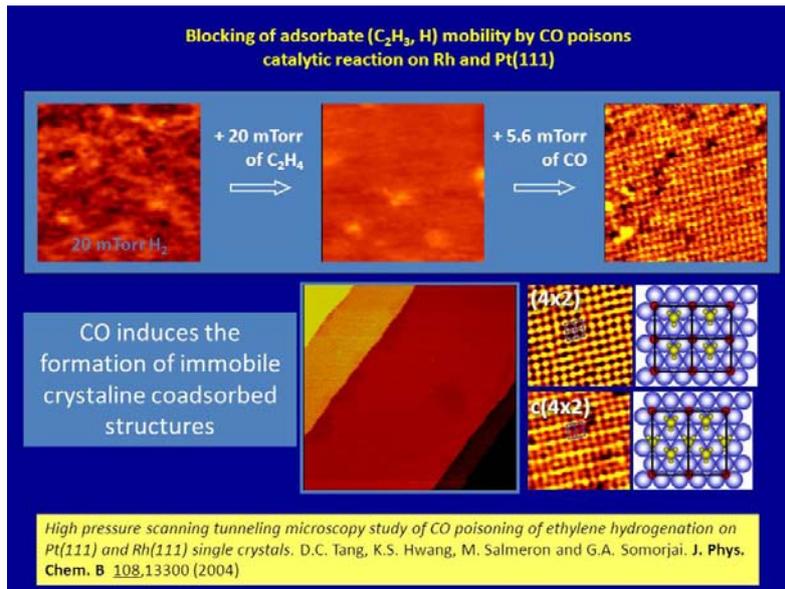


図-16c Rh-Pt 触媒反応時に吸着質 (C_2H_3, H) の移動性を失わせる CO 汚染

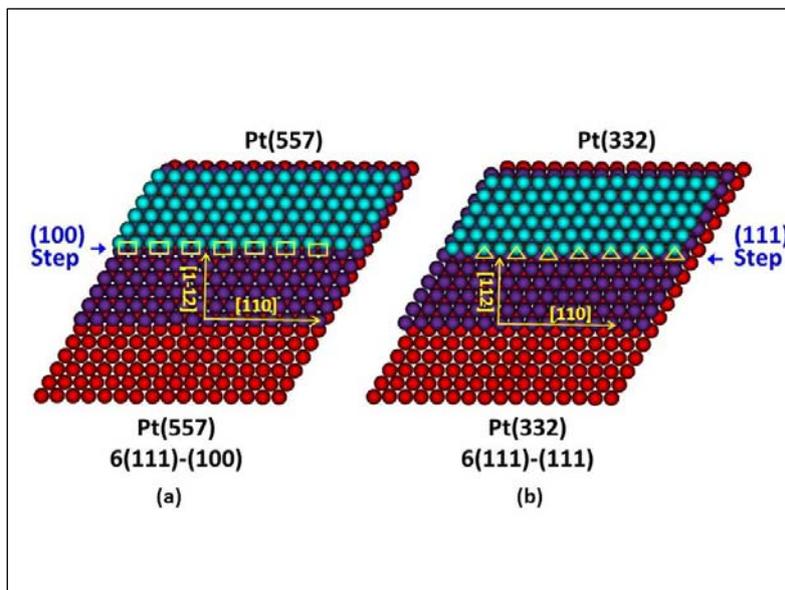


図-16d ステップ付きの Pt(557)結晶表面と Pt(332)結晶表面の構造

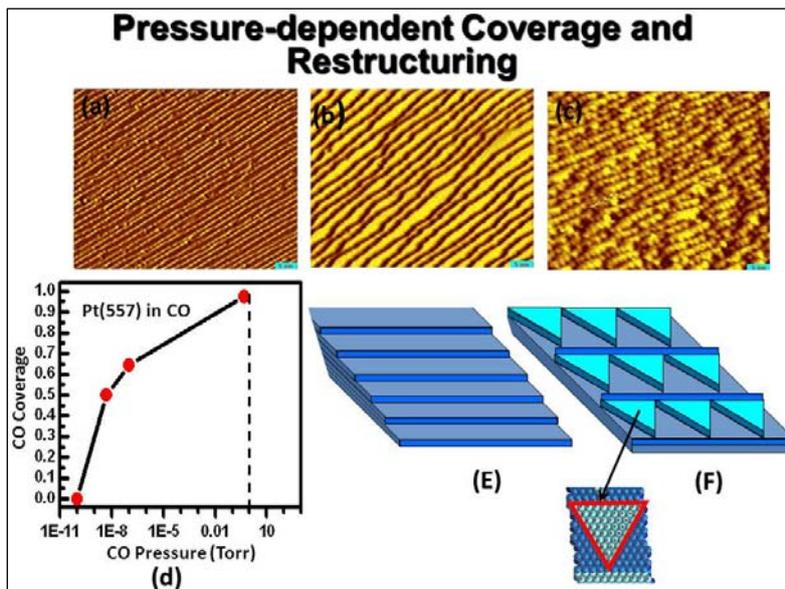


図-16e 圧力によって変化するCO被覆率と高CO被覆率の表面におけるプラチナ原子のクラスター化

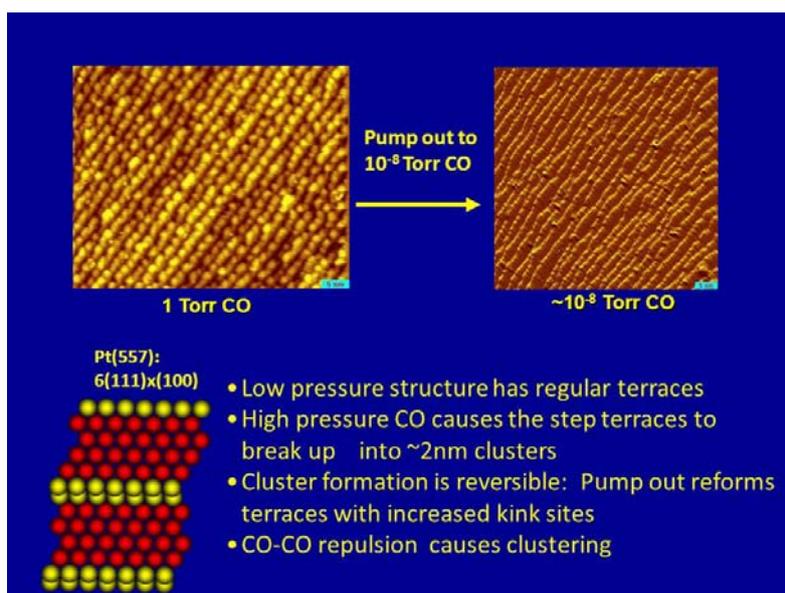


図-16f COが誘発するステップ付きプラチナ表面の可逆的な組成変化

分子レベルで触媒の選択性を決定する要因は、複数存在します（図-17）。これまでに例示した技法は、様々な反応条件下で触媒表面を解析し、こうした選択性決定要因を制御する目的で利用されています。選択性決定要因には、さらに 2 つの重要な要因がありますので、次にそれらについて説明したいと思います。

- Surface Structure (Size, Shape)
- Reaction Intermediates
- Surface Composition
- Adsorbate Mobility
- Adsorbate-induced Restructuring
- Oxidation State
- Charge Transport

図-17 触媒表面の選択性を決定する分子的要因

■ 金属ナノ粒子のサイズ縮小に伴う酸化状態の変化と均一系触媒の不均一系触媒化

サイズの小さい（0.8~1.5 nm）金属ナノ粒子を不均一系金属触媒として使用した場合、ナノ粒子を高酸化状態にすると、均一系触媒反応を起こさせることができます（図-18a~18c）。

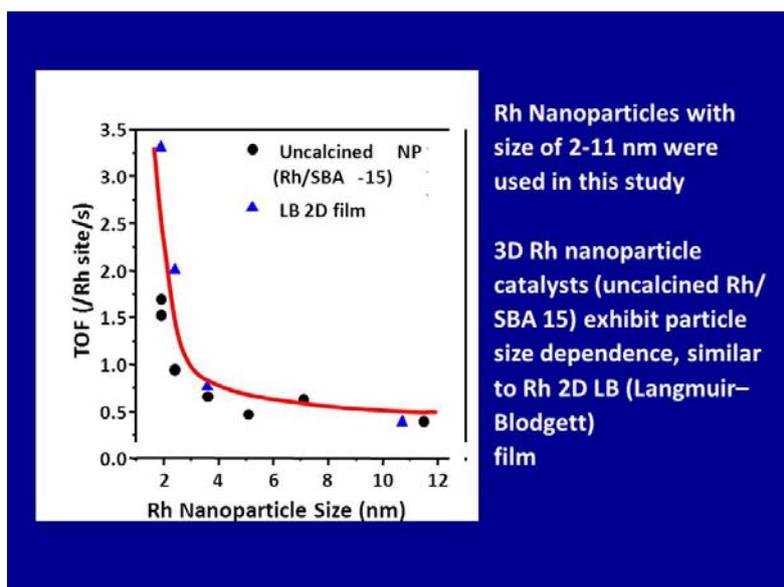


図-18a CO酸化反応のサイズ依存性: ロジウムナノ粒子のサイズの違いがCO酸化活性に与える影響(圧力 O₂ 100 Torr、CO 40 Torr、温度 443K)

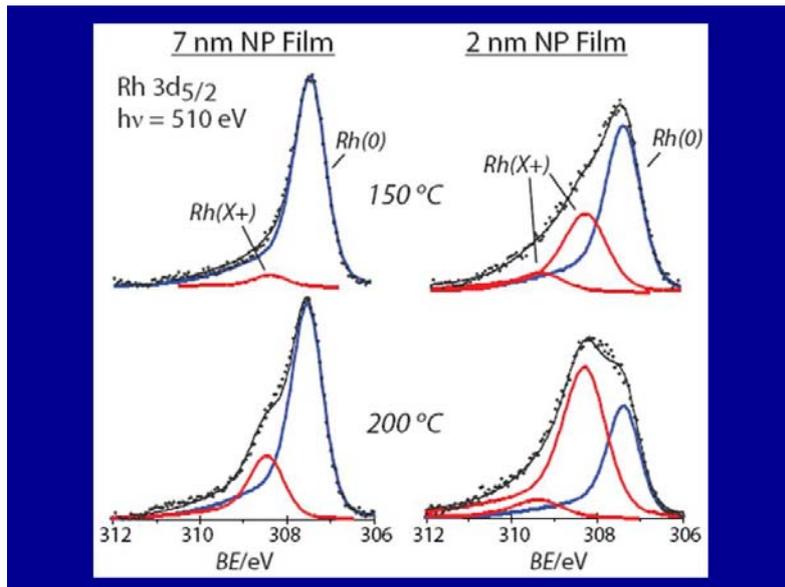


図-18b ロジウムナノ粒子のサイズの違いによるCO酸化状態の変化

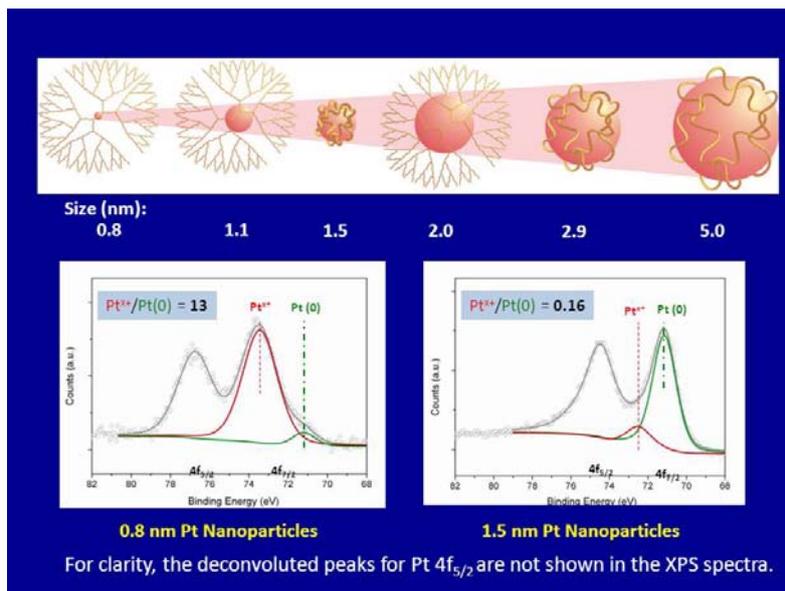


図-18c プラチナナノ粒子のサイズの違いによる酸化状態の変化

■ デンドリマーを使った均一系触媒の不均一系触媒化

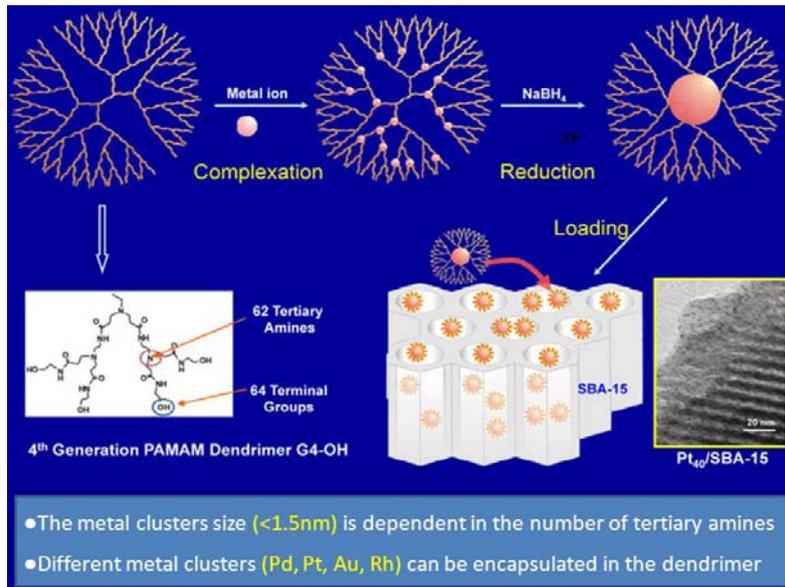


図-19a 触媒の調整と特性評価

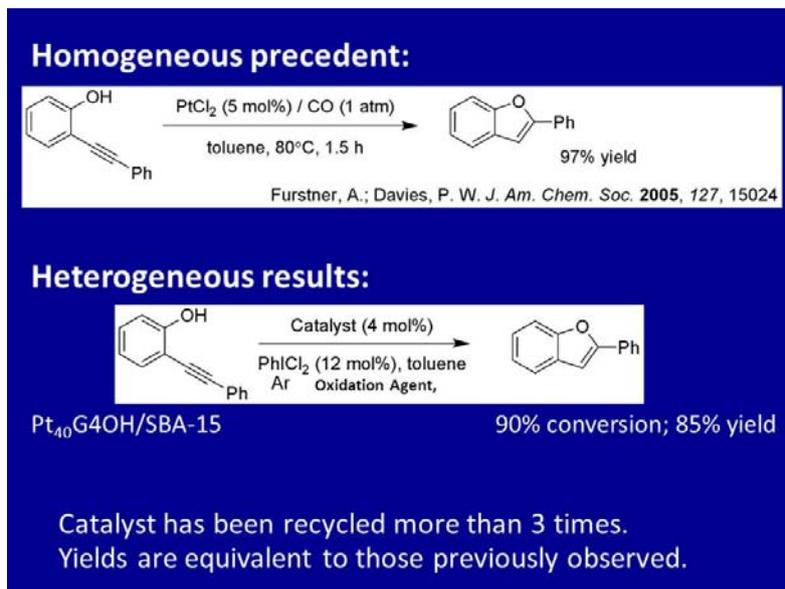


図-19b 均一系のデンドリマー内包触媒反応が起こす液相不均一系触媒作用 (SBA-15に担持した1 nmのPt₄₀ナノ粒子)

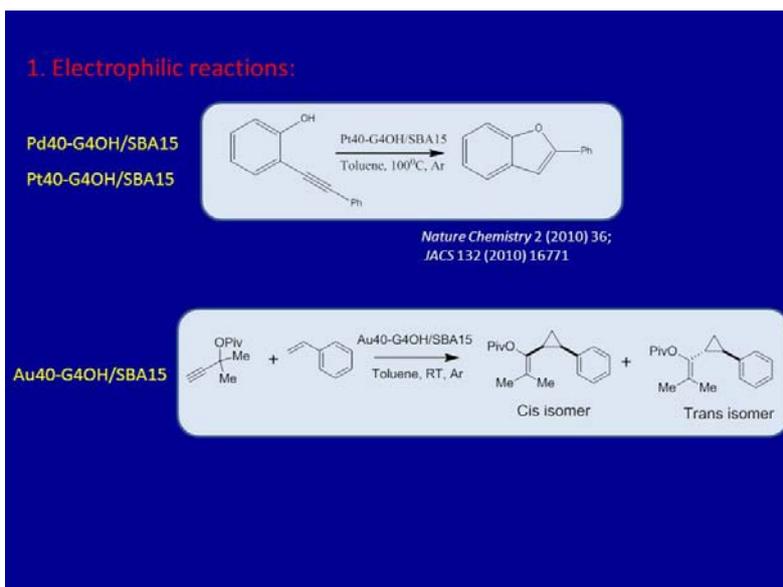


図-19c 均一系触媒反応の不均一系触媒反応化(求電子反応)

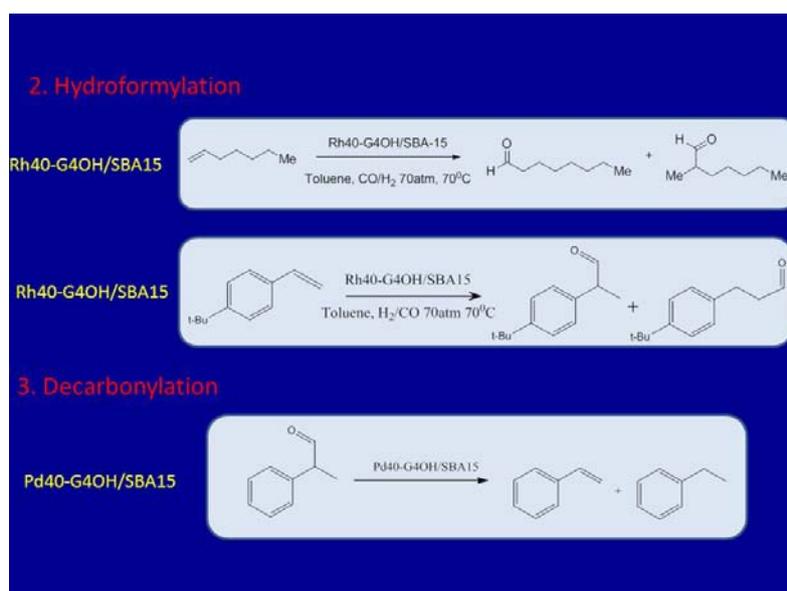
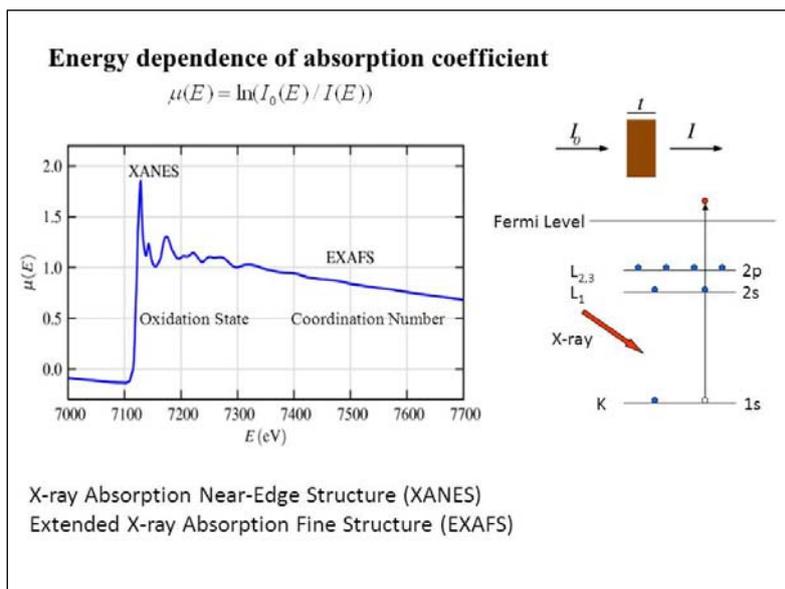
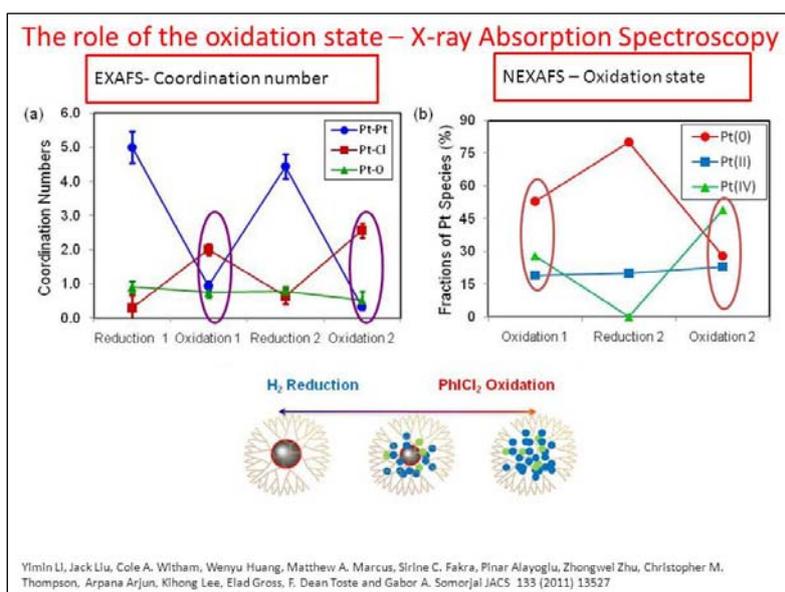


図-19d 均一系触媒反応の不均一系触媒反応化
(ヒドロホルミル化と脱カルボニル化反応)

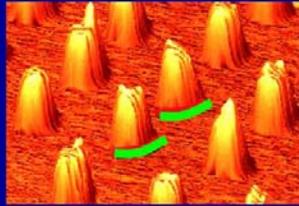


図－19e X線吸収分光法(XAS)による構造解析



図－19f デンドリマー担体に担持した金属クラスターを使った均一系触媒反応の不均一系触媒反応化にて配位数と酸化状態が果たす役割：
配位数はX線吸収端近傍構造(XANES)、
酸化状態は拡張X線吸収微細構造(EXAFS)

■ 金属酸化物界面における電荷輸送と触媒作用



Changes in catalytic activity when the group VIII metals Fe, Ni, Rh, Pt, Pd, and Ir, are supported on certain oxides (TiO_2 , TaO_5 , CeO_2 , NbO , etc.)

For example, methane formation from CO or CO_2 and H_2 is enhanced by 3 orders of magnitude [4].

AFM images of 50 nm Pt nanoparticles

[1] S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170.
 [2] S.J. Tauster and S.C. Fung, J. Catal. 55 (1978) 29.
 [3] K. Foger, in: Catalysis, Science and Technology eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 6 (Springer-Verlag, Berlin, 1984) ch. 4.
 [4] G.L. Haller and D.E. Resasco, Adv. Catal. 36 (1989) 173.
 [5] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings and A. Kiennemann, Catal. Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 1.

図-20a SMSI(強金属担体相互作用)効果

プラチナ-酸化チタンなどのショットキーダイオード上では、水素と一酸化炭素の触媒酸化反応により、定常的な電子の流れが生じます。これは、厚さ 4nm 以下の金属薄膜が、金属と酸化物の界面にホット電子 ($> 1 \text{ eV}$) を送り出し、界面上に活性サイトを作り出しているためです (図-20a~20e)。

A hot electron is not in thermal equilibrium with the lattice

Creation of hot electrons

- Energy transfer from photon, energetic ions, exothermic chemical processes – through non-adiabatic energy dissipation
- Injection of hot electron with metal-insulator-metal junctions or STM tip

図-20b 金属内でのホット電子の生成

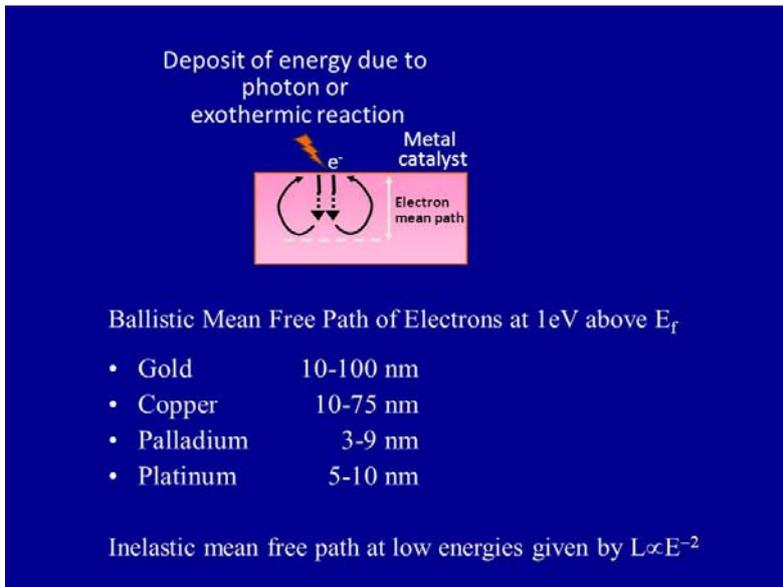


図-20c 金属表面内のホット電子の平均自由工程

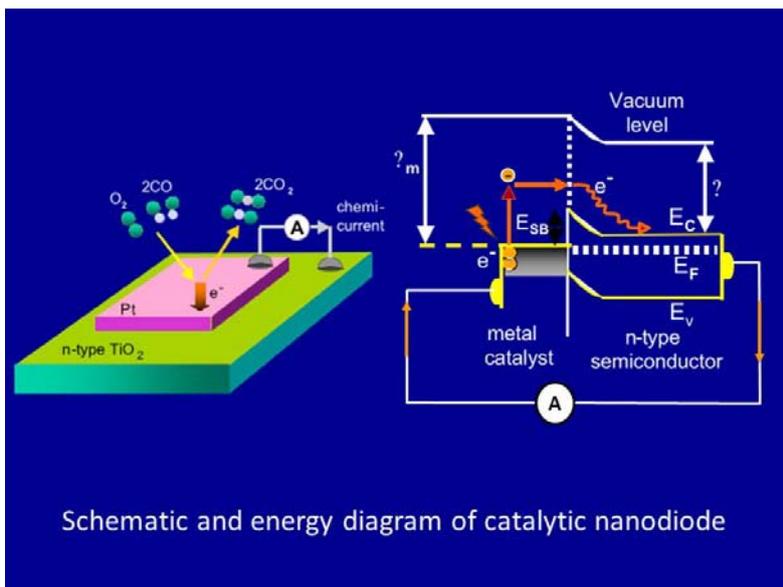


図-20d 発熱触媒反応によるホット電子の生成

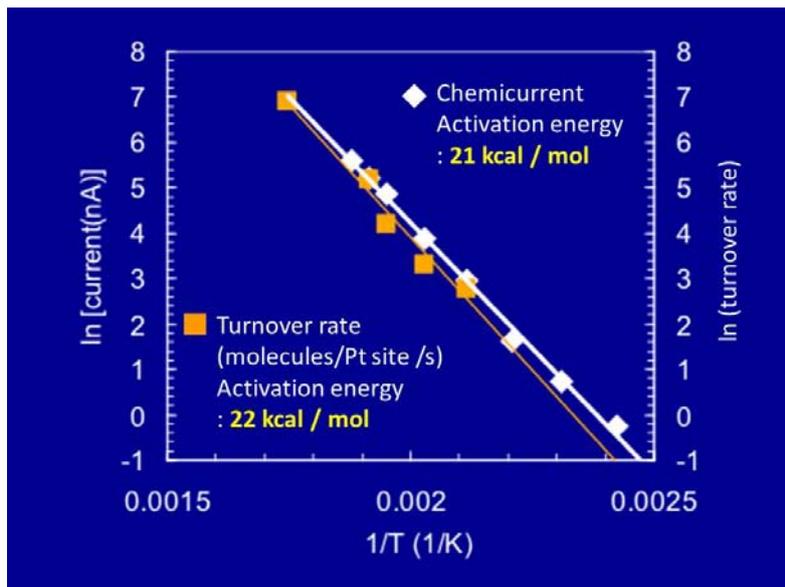


図-20e CO酸化時の化学電流量と触媒回転数

金属酸化物界面で電荷の移動が起こると、界面分子が帯電し酸塩基触媒作用が生じることとなります（図-21）。

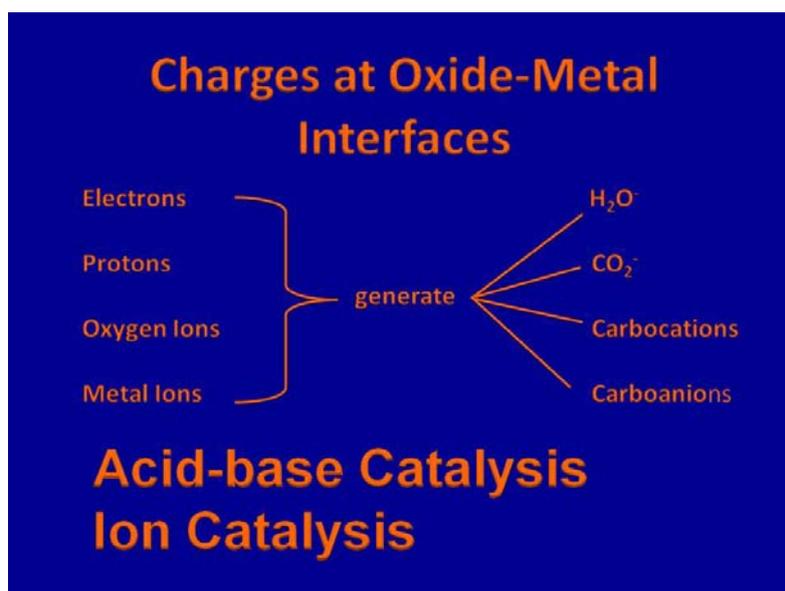


図-21

最後に、これらの研究をささえてくれた以下の皆様に謝辞を捧げます。
ご清聴ありがとうございました。

Acknowledgement

- More than 140 graduate students
- More than 250 postdoctoral fellows
- Basic Energy Sciences, US Department of Energy
- Dr. Christopher Brooks, Honda Research Institute, Ohio

〈MEMO〉

- このレポートは本田財団のホームページに掲載されております。
講演録を私的以外に使用される場合は、事前に当財団の許可を得てください。



公益財団法人 **本田財団**
HONDA FOUNDATION

発行責任者 原田 洋一
Editor in chief Yoichi Harada

104-0028 東京都中央区八重洲 2-6-20 ホンダ八重洲ビル
Tel. 03-3274-5125 Fax. 03-3274-5103
6-20, Yaesu 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0028 Japan
Tel. +81 3 3274-5125 Fax. +81 3 3274-5103

<http://www.hondafoundation.jp>

MEMO