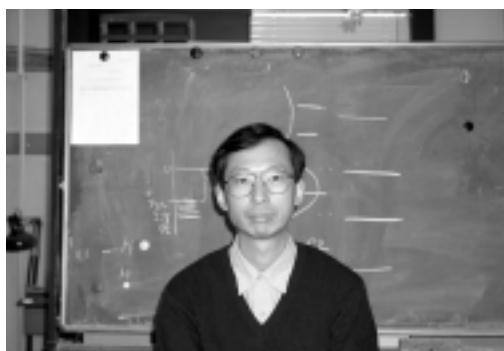




表面という新世界への挑戦

枝元研究室～物質科学専攻



枝元 一之 助教授

液体や気体が固体と反応するとき、反応は必ず表面から進んでいく。この時、固体の表面には内部にない性質があるため、表面特有の反応が起こる。それゆえに表面は非常に複雑な系であるが、それは裏を返せば非常に多様性のある系であり、研究の幅が広い分野であるといえる。そして、この東工大にあえて困難に挑む研究者がいる。

ここ枝元研究室では、金属カーバイド（炭化物）や金属酸化物の表面における物質の吸着から反応の仕組みを研究している。これからその研究内容を見ていこう。



表面化学の可能性

枝元研究室で研究されている表面化学とはどのような分野か、よく知らない人も多いだろう。実際、表面化学の歴史はまだ浅く、化学の中でも新しい分野である。というのは、今まで表面の状態を測定する機器も、表面から不純物を取り除いたりする装置もあまり発達していなかったからだ。その後1980年代になって、STM（走査型トンネル顕微鏡；電子顕微鏡の一種）などの表面を直接見るための装置や、非常に綺麗な真空状態を作り出す技術が開発され、表面の研究が出来るようになったのだ。そのような装置が開発された当時、博士課程に在籍していた枝元先生はこの表面化学という新しい分野に興味を持ち、これを専攻した

のである。

そして現在、表面化学には触媒反応を解明、制御する研究から、原子・分子を一つ一つ積み上げていくナノテクノロジーまで様々な研究が存在する。枝元先生はこの中でも触媒反応に興味をもち、その反応過程の解明を目指している。具体的に何をしているかと言うと、枝元研究室では表面特有の反応に大きく影響している表面の電子状態を研究テーマにし、気体の吸着によって表面を構成する分子との間に生じた結合を解析することで、表面の電子状態を研究している。また、表面特有の反応を利用して、より反応性の高い表面を作り出す方法も研究している。



反応を左右するメカニズムを追う

では、表面の反応性はどのようなメカニズムで決まるのだろうか。

分子や金属表面はそれぞれの原子がもっている原子軌道を重ねて分子軌道を作る。この分子軌道の集まりは丁度、帯のようになっていることからバンドと呼ばれている。この分子軌道はそれぞれ

異なる固有のエネルギー準位をもっている。これらの分子軌道のどれかに電子が存在するわけだが、実際には電子は有限個しかなく、エネルギー準位の低く安定な軌道から順に詰まっていく。そのためエネルギー準位の高く不安定な分子軌道にまで電子が詰まることはない。つまり、あるエネ

ルギー準位まで電子が詰まったのを境に、それより大きいエネルギー準位には電子が存在しなくなる。この最後に詰まったエネルギー準位をもつ分子軌道を最高被占軌道 (HOMO) といい、それより一つ上の電子をもっていない分子軌道を最低空軌道 (LUMO) という (図 1)。そして、この二つをまとめてフロンティア軌道という。1981年に日本初のノーベル化学賞を受賞した福井謙一先生は、このフロンティア軌道が反応に大きく関わってくることを研究、実証した。このフロンティア軌道という名前は福井先生が命名したものである。また、絶対零度のときにHOMOのもつエネルギー準位をフェルミ準位という。このフェルミ準位は分子によって決まる値である。実は、絶対零度でない熱エネルギーが生じるために電子が励起し、HOMOのエネルギー準位はフェルミ準位よりも大きくなるのだが、金属の場合、フェルミ準位とフロンティア軌道がほぼ同じところにあるのでこれらを同じとみてよい。

ここで、物質の反応はお互いのフロンティア軌道が相互作用することで始まると考えられている。ではなぜフロンティア軌道が反応の開始に関わってくるのだろうか。これには二つの条件が存在する。一つには、電子をもっている分子軌道と もっていない軌道の間を電子が行き来することである。そのような相互作用をするほうが、電子をもっている軌道同士の相互作用よりも安定化するのである。もう一つの条件は、分子軌道法の計算から分子軌道同士が相互作用する際、エネルギー差が小さいほうがより安定化することである (図 2)。お互いのフロンティア軌道同士が反応するとき、

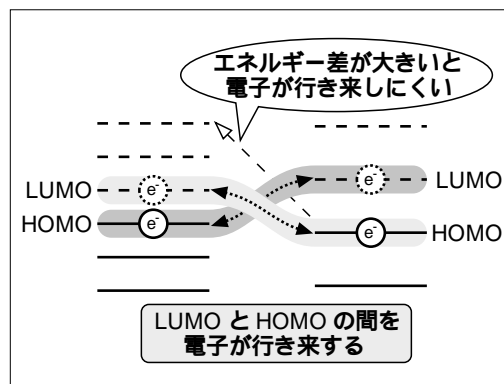


図 2 フロンティア軌道同士の反応

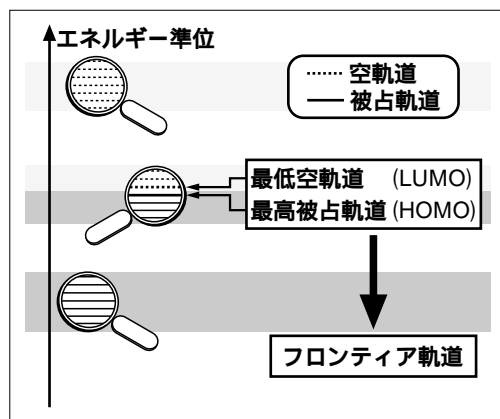


図 1 エネルギーバンドとフロンティア軌道

以上の二つの条件をちょうど満たしているのだ。

これまでは分子一般の話だったが、特に金属の場合は先ほど説明したとおり、フロンティア軌道がフェルミ準位近傍に存在する。そのため、一定の値であるフェルミ準位が反応に関わっていると見たほうが都合がよい。ここからは金属のフェルミ準位についての話を進めることにしよう。

金属のフェルミ準位近くに分子軌道が密集していると電子が軌道間を移動しやすくなり、また吸着する物質のフロンティア軌道と一番エネルギー差の少ない分子軌道がとりやすくなる。これにより、反応が起こりやすくなる。この軌道の密集の度合を「ある微小区間に存在する分子軌道の数」である状態密度で表している。枝元先生は表面の電子状態を研究するとき、特にこの状態密度に着目しているのである。

ここで、フェルミ準位が反応性を左右する例として金や銀などの貴金属と鉄などの遷移金属を見てみよう。貴金属の場合、フェルミ準位近傍の状態密度があまり大きくないため反応性が弱い。遷移金属の場合、フェルミ準位のところの状態密度が大きいため反応性が強い。このような理由によって鉄などの遷移金属のほうが貴金属よりも水素などを吸着しやすいのである。アンモニアを製成するハーバー・ボッシュ法で触媒に鉄を使うのもそのためだ。

以上のように、金属の反応性はフェルミ準位近傍の状態密度が大きく影響してくる。それでは、表面の組成が違ってくるとどのように反応性に影響が出ているのかを見てみよう。

表面の多様性を見る

枝元研究室でかつて行われた研究に金属カーバイドを用いたものがある。金属カーバイドはNaCl型の結晶構造をもっているが、切り方によって金属とカーボンが表面に出ている中性面と金属だけが出ている極性面が作れる(図3)。枝元研究室では、極性面だとフェルミ準位近傍の状態密度が増大することを見出したのである。つまり切り方を変えるだけでフェルミ準位近傍の電子状態が変わってくるのである。このことから、中性面と極性面では異なる反応性が予想される。

以上を踏まえて、枝元研究室では切り口の違う金属カーバイドの上で金属がどのように単層を形成するのかを見る実験を行った。この実験では、金属を吸着させて層を作らせるとき、表面の電子状態に対する成長過程を観測したもので、中性面にアルカリ金属を吸着させる場合は、フェルミ準位近傍の状態密度が小さいため、アルカリ金属のフロンティア軌道と相互作用できる準位が表面にほとんどない。その結果表面とはあまり相互作用せずアルカリ金属どうしで相互作用し、だんだんとアルカリ金属が広がって行って吸着するのである(図4-a)。ところが極性面の場合、フェルミ準位近傍の状態密度が大きいため、表面のアルカリ金属から極性面に電子が移動し、アルカリ金属がプラスイオン化してしまう。その結果、アルカリ金属同士がクーロン力により反発し、一つ一つが独立に吸着していく(図4-b)。最終的にはどちらも金属の単層を作るのだが、中性面ではだんだんと広がってくるのに対し、極性面では点が

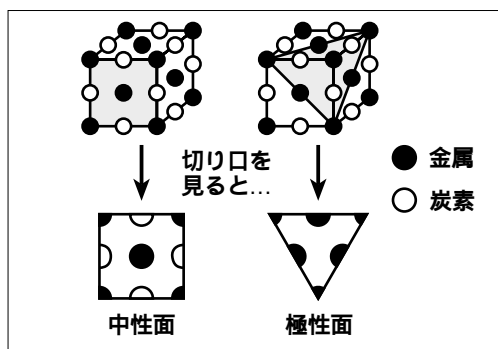


図3 切り口による面の違い

どんどん増えて単層になる。また極性面のほうがアルカリ金属と下地の相互作用が強く、容易に吸着することがわかった。このことからフェルミ準位近傍に分子軌道の密度が大きい表面を作ると、表面の反応性が高くなることが実証された。

また、枝元研究室ではこの中性面と極性面について、単純な金属の吸着だけでなく少し大きな分子の吸着についての研究もしている。例えば、金属カーバイドはメタノールを分解する触媒として知られているが、枝元研究室ではメタノールの吸着についての実験を行った。その場合、中性面ではメタノールは分子の形を保ったまま吸着する。なぜなら、カーボンとメタノールのヒドロキシル基が水素結合のような極性による結合を作って安定化するからである。ここまでは枝元先生が実験する前にも知られていた。ところが極性面では、メタノールの吸着が少ない場合にはメタノールが完全に分解して炭素原子や酸素原子になり、ある程度表面が覆われるとヒドロキシル基から水素がとれ、メトキシドという状態になって吸着することが実験の結果明らかになった。

さらに、現在枝元研究室ではこの応用として、表面が汚れた場合ではメタノールが完全に分解せずにギ酸やホルムアルデヒドができてくる理由や、表面に酸素がついている状態ではどう反応が変わるかも研究している。この研究は現実起こりうる条件下を想定して行われているので、この原理が解明されれば、将来この原理を応用した触媒を作ることが可能になるだろう。

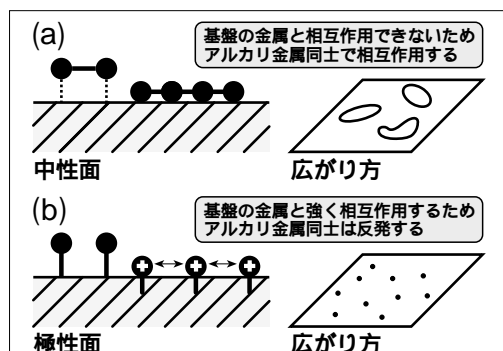


図4 切り口による金属の成長の違い



偶然から生まれた未知の物質

前章で登場したような金属カーバイドの中でもジルコニウムカーバイドはその性質上測定しやすく、様々な表面を作り出せるため、非常に研究しやすい物質である。また、ジルコニウムカーバイドは電子を放出する材料としても注目されていた。特に、表面を酸化すると電子を放出する効率が上がることが広く知られていたのである。しかし、その原理はよくわかっていなかった。そこで、枝元研究室ではジルコニウムカーバイドを酸化したり加熱したりすると固体から電子を取り出すのに必要なエネルギー、仕事関数が低くなると考え実験を行ったのである。事実、実験では予想通りの結果が出た。ところが、通常いったん加熱した表面を元に戻すと仕事関数もまた元に戻ってしまうのに、仕事関数が最小になった表面だけは、仕事関数が元の値に戻る事がなかったのだ。そしてこの時の表面の組成を調べたところ、ジルコニウム亜酸化物 (ZrO) になっていたことを枝元研究室は発見したのである。

通常、ジルコニウムを酸化するとジルコニア (ZrO_2) ができる。このジルコニアという物質は

フェルミ準位近傍の状態密度がほとんど0に近いので全く反応が起こらないのである。ところが、もし酸素を一つ脱離させて亜酸化物の ZrO にするとジルコニウムの電子がフェルミ準位のところに存在することになる。そうすると反応性が飛躍的に向上するのだ。本来 ZrO というものは自然界には安定に存在しないのだが、ジルコニウムカーバイドの中性面を1000 ぐらいで加熱すると炭素が酸素に置き換わって ZrO となることを偶然発見したのである。実は、この1000 で加熱することが仕事関数が最小となるための条件だったのだ。こうすることによって ZrO_2 では全くなかった反応性が、 ZrO になることで水をどんどん吸着するほどの反応性があらわれたのである。

枝元先生はジルコニウム亜酸化物は全くの偶然でできたとおっしゃった。しかし今、枝元研究室では偶然できたこの物質にも興味を持っており、このジルコニウムの酸化物や、ニッケルの酸化物における電子状態と反応性の相関関係の解明も研究テーマの一つとして掲げているのである。



反応を極めるための基礎研究

枝元研究室ではこれからの研究の一つに引き続き金属カーバイドを考えている。金属カーバイドはイオン結合性で、なおかつ金属的な伝導性があるため研究がしやすいからである。金属には主に4 属元素 (チタン、ジルコニウム、白金) や5 属元素 (バナジウム、ニオブ、タンタル) が表面研究をするのに理想的な系となっているため、それらを用いて研究をしていくつもりである。

もう一つの研究に酸化物がある。枝元研究室ではより表面効果の大きいと思われる酸化物を用いて極性表面や中性表面などをデザインし、表面の

電子状態や反応性を見ることをテーマにしているという。また、何らかの方法で分子軌道の広がりを求めて、軌道の広がりや反応性の違いの相関を見ていくことも目指している。

表面が制御できたら効率のよい触媒を作れるようになる。枝元先生は、そのために基礎研究が必要になってくるとおっしゃった。そして枝元先生は表面における反応の原理を解明し、いつの日かそれを応用して表面における反応を制御することが究極の目標であると話してくれた。

表面という分野はまだ奥が深い。触媒、半導体、ナノテクノロジーなど夢の尽きない学問だ。将来これらの研究が進んだとき、私達の生活がどうなっているか、見当もつかない。

最後になりましたが、お忙しい中重なる取材に快く応じてくださった枝元先生にこの場を借りてお礼申し上げます。

(三田村 陽平)