

金属の電子構造～触媒作用の理解のために～

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授・(独)科学技術振興機構

1. はじめに

触媒には、金属触媒、分子触媒、半導体光触媒などがあります。いずれも、触媒表面で、反応物の吸着、表面反応、生成物の脱離が起きています。吸着、表面反応では、触媒と反応物との間に化学結合が起きます。脱離のプロセスでは化学結合が切れます。

化学結合は、電子のやりとりによって起きます。従って、触媒作用を理解するには、触媒の電子状態、特に、表面での電子状態の理解が必要です。

この講演では、電子論によって触媒活性を説明する考え方を理解するために、金属の電子構造についての最低限の基礎知識を持って頂くことを目的とします。

2. 触媒作用の電子論

以前から、触媒作用は遷移金属、貴金属の d 電子に関連づけて議論されてきました。

例えば、田部浩三著「触媒のはたらき」¹には、「金属イオンの電子親和力は核電荷の増加とともに増加し、d 軌道が殆どまたは丁度満たされると極大値をとる。どの周期でも電子親和力の最も高いものが高い触媒活性を示す。d¹⁰の構造をもったイオンの場合は、d バンドの上位の電子は熱エネルギーによって容易にさらにエネルギーの高い s バンドに移ることができる。d バンドの準位は蜜に分布しており、比較的まばらに広く分布している s バンドの一部と重なっているからである。s バンドに d バンドから電子が移ると d バンドに電子孔ができる。この電子孔が電子親和力を有する。」としています。

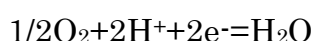
なぜ d 電子なのでしょう？遷移金属、貴金属の s 電子は、結晶全体に広がって金属結合のもとになっています。これに対して d 電子は局在性が強く、吸着分子と化学結合を作りやすいこと、波動関数の空間分布に明確な異方性があり、選択的な結合が起きやすいことなどが理由として挙げられます。

以下では燃料電池の正極における酸素の脱離における触媒の効果を説明したスタメンコビッチらの報告²において d 電子の働きがどのように扱われているかを紹介します。

2.1 触媒の表面電子構造と触媒活性

ポリマー電解質膜燃料電池(PEMFC)においては、燃料である水素は酸素との反応を通じて電気を作り出し、水が唯一の副産物となります。

PEMFC の開発において最も重要な課題は、酸素還元反応(ORR)



を進めるために Pt よりも高効率かつ低コストの触媒を見出すことです。安価で安定、かつ触媒活性の強い材料を見出すには、抜本的なブレークスルーが必要で、このためには、異なる材料の触媒過程についての根源的な理解が必要です。

2.2 Pt₃M(M=Ni,Co,Fe,Ti)の ORR の比較³

Pt-M 合金の表面 1 原子層は殆ど純粋の Pt です。第 2・3 原子層は Pt 不足組成になっていて、全体としては Pt₃M 組成を保っています。

Pt₃M 合金の ORR のレートは M に強く依存します。M として Ti, V では増強は少ないのに対し、Fe, Co, Ni では ORR の大幅な増強が見られます。

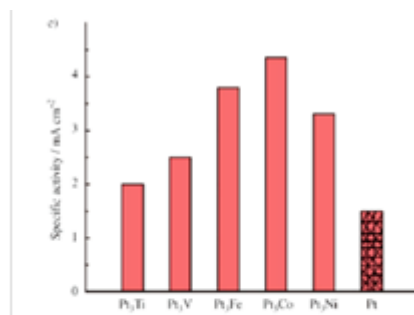


図1 Pt電極とPt₃M合金電極の比活性度

(0.1M HClO₄, 333K の条件下、セルポテンシャル 0.9V における ORR の動作電流密度 (mA/cm²))

2.3 酸素吸着エネルギー ΔE_o と触媒活性⁴

密度汎関数理論(DFT)による理論計算により、ORR 活性度を酸素吸着エネルギーの関数としてプロットすると、---●---のような「火山型」の依存性が得られます。

●は実験値です。理論と実験の一致もさることながら、3d 遷移金属を変えた時の傾向がよく説明されていることが、モデルの妥当性を裏付けています。

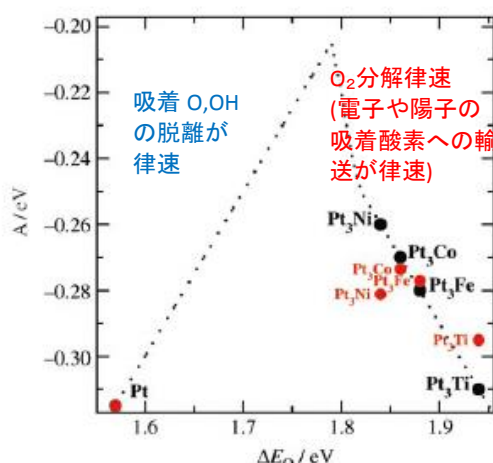


図2 触媒活性 $A=kT\ln(r)$;ここに、r は単位時間あたり、表面原子あたりの ORR レート、 ΔE_o は酸素吸着エネルギー

2.4 Pt-O 結合の p-d 混成バンド

表面での酸素-金属結合の強さは、酸素 2p 軌道と遷移金属の d 軌道の共有結合の強さに依存します。この結合により反結合軌道と結合軌道に分裂しますが、結合軌道は電子で占有され、反結合軌道の占有の割合は表面金属に依存します。

d 状態がフェルミ準位に対して上の方にシフトすると反結合状態も上方シフトし、反結合軌道の占有が減少し、その結果結合が強くなり酸素脱離律速になります。

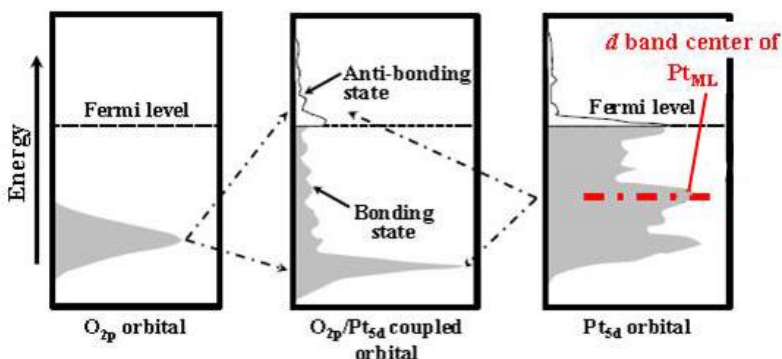


図3 酸素 2p バンドと Pt の 5d バンドの混成による結合軌道と反結合軌道の形成

密度汎関数理論(DFT)

密度汎関数理論は物理や化学の分野で、原子、分子、凝集系などの多体電子系の電子状態を調べるために用いられる量子力学の理論である。この理論では多体系の全ての物理量は空間的に変化する電子密度の汎関数(すなわち関数の関数)として表され、密度汎関数理論という名前はそこから由来している。密度汎関数理論は凝集系物理学や計算物理、計算化学の分野で実際に用いられる手法の中で、もっとも使われていて汎用性の高い手法である。

2.5 dバンドの中心の深さと触媒活性

DFT 法で見積もった触媒活性度と d バンド深さ E の関係は図の黒線になります。赤点は実測した触媒活性を E に対してプロットしたもので、傾向がよくあっています。

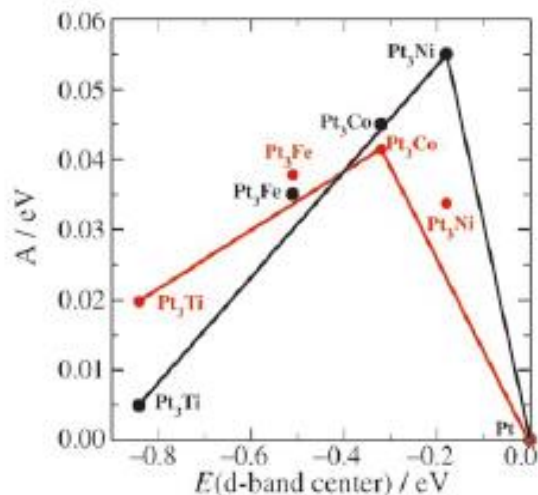


図4 触媒活性と実験で求めた d バンド中心の Pt との相対エネルギーの関係
密度汎関数法で求めた活性を黒で、実験から求めた活性を赤で示してある

3. 金属の電子構造と物性

3.1 金属の電子と金属結合⁵

原子の中の電子は図 5(a) のようなシンプルな形ではなく、(b) に示すように、雲のように広がって原子核のまわりを取り囲んでいます。

原子が 2 個寄り集まって(c) から(d) のように接近すると、電子は隣の原子の位置にまで広がります。

金属では、(e) のように原子が接近して並んでいますから、電子が隣の原子、さらにその隣の原子へと広がっていきます。このため、よそからきたマイナスの電荷をもつ電子が原子の位置にきて原子核からのクーロン力を弱め、もともといた電子に対する束縛力が弱くなります。すると電子は、もっと広がって、ついには結晶全体に広がります。原子核は電子の海に浮かんでいて、規則的に並びます。これが「金属結合」です。

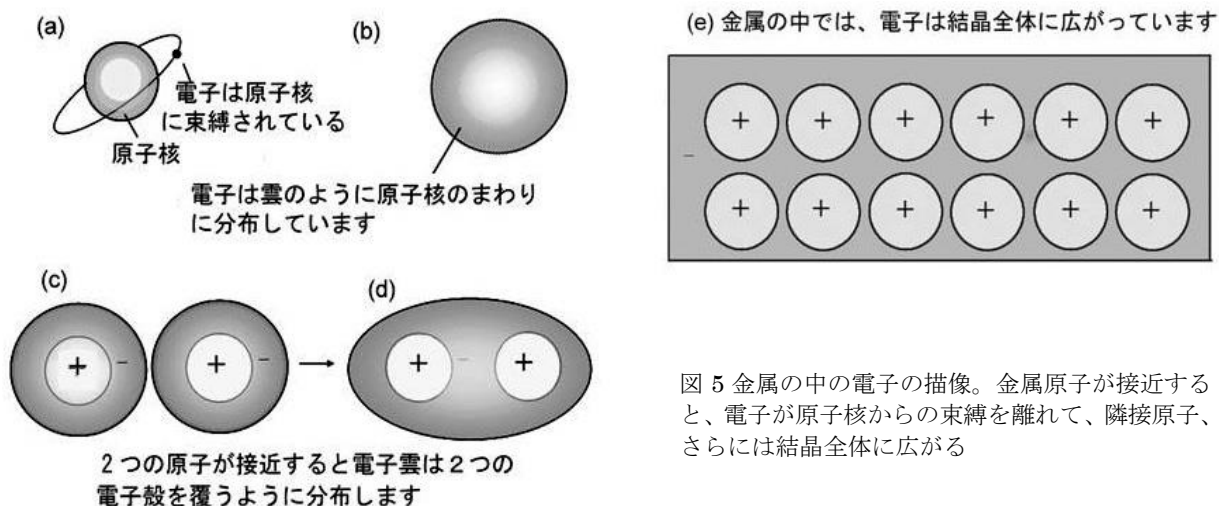


図5 金属の中の電子の描像。金属原子が接近すると、電子が原子核からの束縛を離れて、隣接原子、さらには結晶全体に広がる

3.2 自由電子を平面波で考える：波数 k

自由電子は、図6のような平面波として扱うことができます⁶。電子の運動量 p と電子の波の波長 λ の関係は、 $p=h/\lambda$ で与えられます。金属のバンド理論では、波長を使う代わりに、波長の逆数に 2π をかけた $k=2\pi/\lambda$ を使います。この k は波数と呼ばれ、単位長さにくつ波が存在するかを表します。いわば空間周波数です。

1nm の長さの中での波の数を考えます。
 (a)では $\lambda=(1/16)\text{nm}\rightarrow k=2\pi/\lambda\approx 10^{11}\text{m}^{-1}$ 、
 (b)では $\lambda=(1/8)\text{nm}\rightarrow k\approx 5\times 10^{10}\text{m}^{-1}$ 、
 (c)では $\lambda=(1/2)\text{nm}\rightarrow k=1.25\times 10^{10}\text{m}^{-1}$

波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 k は大きくなり、波長が長いと波数 k は小さくなります。このように、波数 k は空間における周波数と考えられます。

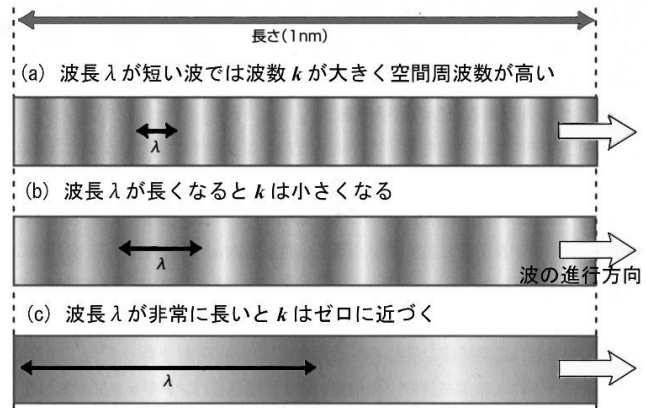


図6 電子の波数 k は、空間における周波数のようなもの。

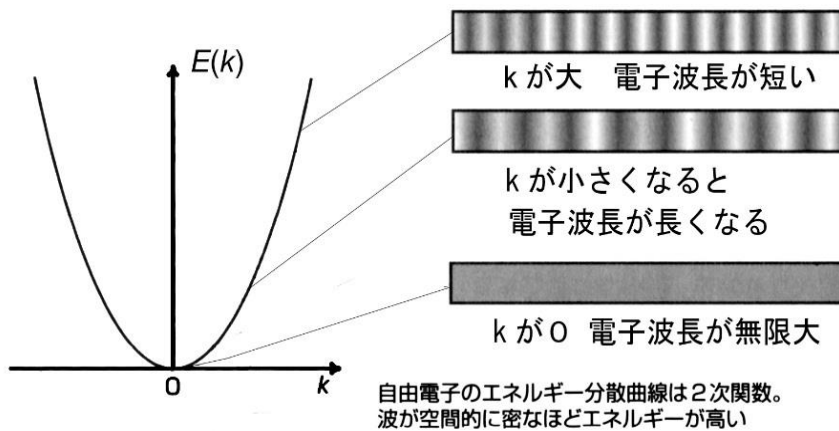
3.3 自由電子の運動エネルギー： k 空間表示

速度 v をもって運動している質量 m の粒子の運動エネルギー E は、 $E=(1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p=mv$ を使って書き直すと、 $E=p^2/2m$ で表されます。

波の運動量は $p=h/\lambda$ で表されますが、 $p=(h/2\pi)(2\pi/\lambda)=\hbar k$ と書き直せます。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数の関数として、

$$E=\hbar^2 k^2/2m \quad (1)$$

と書き表せます。エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。この式を図示したのが、図7です。このように横軸を波数で表す方法を、 k 空間での表示といいます。



自由電子のエネルギー分散曲線は2次関数。波が空間的に密なほどエネルギーが高い

図7 自由電子の運動エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。

3.4 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

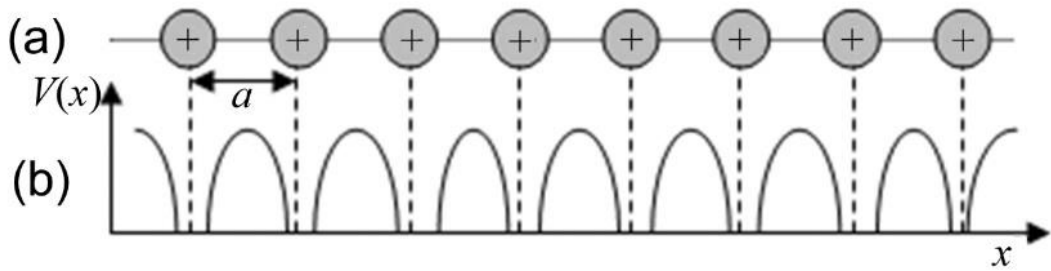


図 8 周期的原子配列と電子の感じるポテンシャルエネルギー：原子核の位置には正電荷があるので、電子に対するポテンシャルエネルギーは低くなっています。

結晶には、図 8 の(a)のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原子核が存在するので、(b)のような周期的なポテンシャルエネルギー $V(x)$ が生じます。シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + V\varphi = E\varphi \quad (2)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、原子配列の周期（格子定数）をもつ周期関数 $u(x)$ で振幅変調された平面波で表すことができます。式で書くと

$$\varphi = u_k(x) e^{ikx}$$

です。このように書き表されることをブロッホの定理、関数をブロッホ関数と呼びます。関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数ですから、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (4)$$

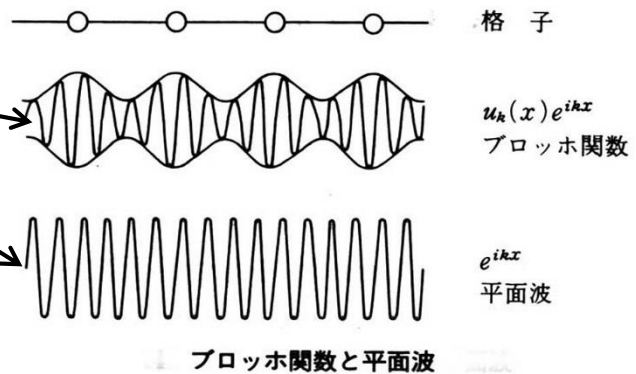


図 9 ブロッホ関数の模式図

の関係が成り立ちます。図 9 は、ブロッホ関数の空間的な変動を表す模式図です。

3.5 ブロッホ関数の固有エネルギー (1) 空格子近似

いま、式(2)においてポテンシャル $V(x)$ を 0 とおいた極限を考えます。これを空格子近似と呼びます。ブロッホ関数の固有エネルギーは

$$E(k) = \hbar^2(k + na^*)^2 / 2m \quad (n \text{ は任意の整数}) \quad (5)$$

で与えられます。ここに a^* は逆格子 (k 空間の格子) の単位格子の大きさで

$$a^* = 2\pi / a \quad (6)$$

で表されます。結晶中の電子のエネルギーは、図 10(a)のように、 k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量に対して 2 次関数になっています。

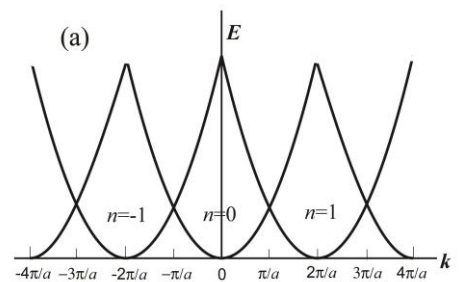


図 10(a) 空格子近似の場合の、ブロッホ関数に対するバンド分散曲線

3.6 ブロッチ関数の固有エネルギー (2) 周期ポテンシャルの導入

空格子近似では、ポテンシャルをゼロとしましたが、有限のポテンシャルを導入すると、異なる n をもつエネルギー曲線の間相互作用による混ざりが起き、図 10(b)のように、エネルギー分散曲線の交点付近で反発するような形となり、バンド構造が生じます。

一例として $n=1$ に対応するブロッチ関数 $u(x)e^{i(k+2\pi/a^*)x}$ と $n=-1$ に対応するブロッチ関数 $u(x)e^{i(k-2\pi/a^*)x}$ とが $k=0$ で混じると、

同位相で混じれば $\psi_+(x)=u(x)\cos(2\pi x/a^*)$ が生じ $|\psi_+(x)|^2$ は格子点 $x=ma$ でピーク逆位相で混じれば $\psi_-(x)=iu(x)\sin(2\pi x/a^*)$ が生じ $|\psi_-(x)|^2$ は格子点 $x=ma$ で 0 になります。従って、 $|\psi_+(x)|^2$ はエネルギーが低く、 $|\psi_-(x)|^2$ はエネルギーが高くなりギャップが開きます。

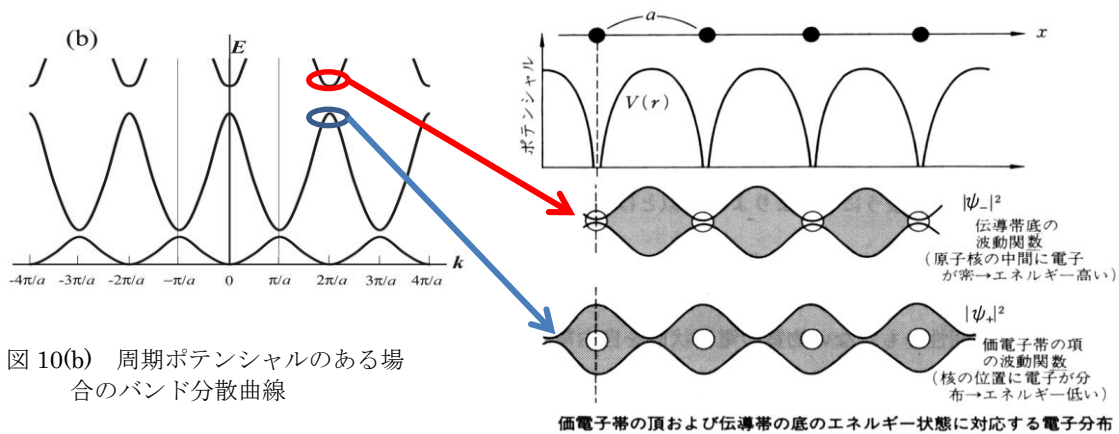


図 10(b) 周期ポテンシャルのある場合のバンド分散曲線

3.7 第1ブリルアンゾーンでのバンド図

周期ポテンシャルのもとでの電子のエネルギー分散曲線は、図 10(b)に示したように、逆格子の周期で繰り返されていますから、1周期分（これを第1ブリルアンゾーンといいます） $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲を切り出した図 11のエネルギー分散図を使うことができます。

Na の場合、外殻電子は $3s$ 電子 1 個がバンド 1 の半分だけを占有し、バンド 1 が伝導帯となります。半導体のシリコンでは 4 個の外殻電子がバンド 1 とバンド 2 を占有し価電子帯となる一方、バンド 3 は電子のない伝導帯となります。2-3 間にバンドギャップができます。

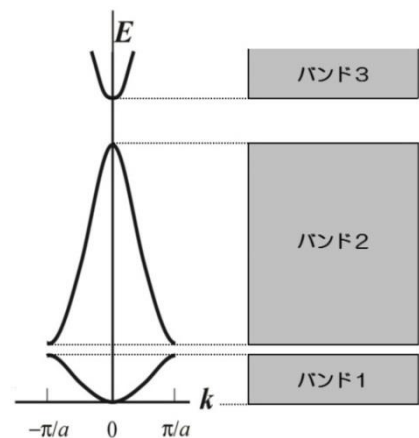


図 11 第1ブリルアン域におけるバンド構造

3.8 逆格子とは何か

電子密度をフーリエ解析すると

$$n(r)=\sum n_G \exp(iG \cdot r)$$

$$n_G=V_c^{-1} \int_{\text{cell}} dV n(r) \exp(-iG \cdot r)$$

3次元の場合：

$$b_1=(2\pi/V_c)(a_2 \times a_3),$$

$$b_2=(2\pi/V_c)(a_3 \times a_1),$$

$$b_3=(2\pi/V_c)(a_1 \times a_2)$$

$$b_i \cdot a_j=2\pi\delta_{ij} \quad (i=j \text{ のとき } 1, i \neq j \text{ のとき } 0)$$

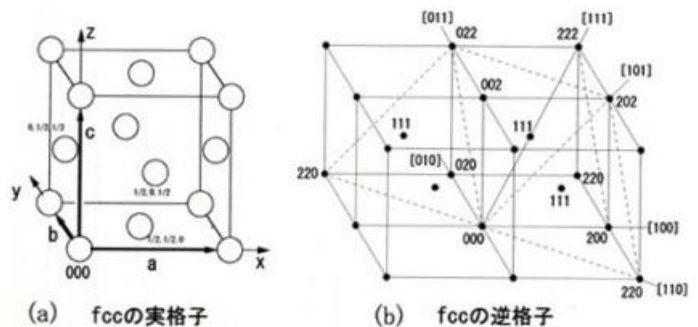


図 12 fcc の逆格子

3.9 ブリルアンゾーンとはなにか?

図 13 に示すように、逆格子空間において 2 つの逆格子点を結ぶ線の垂直二等分面がブリルアンゾーンの境界になります。逆格子点を結ぶベクトルを g とすると、この境界上で電子波の波数 k は、 $k \cos \theta = g/2$ の関係を満たします。 $g = 2\pi/a$ 、 $k = 2\pi/\lambda$ を代入すると、この式は、 $\lambda = 2a \cos \theta$ と書くことができますから、図の右のように実空間で表すと、電子波の波長の半分のが格子間距離に一致するような定在波ができているとみることができます。

3 次元の結晶の場合、図 13 に示すように実空間で fcc 格子 (Si, Pt など) の逆格子空間は bcc になります。そのブリルアンゾーンは、角が切れた正八面体になります。実空間で bcc 格子 (Fe など) の場合正 12 面体になります。

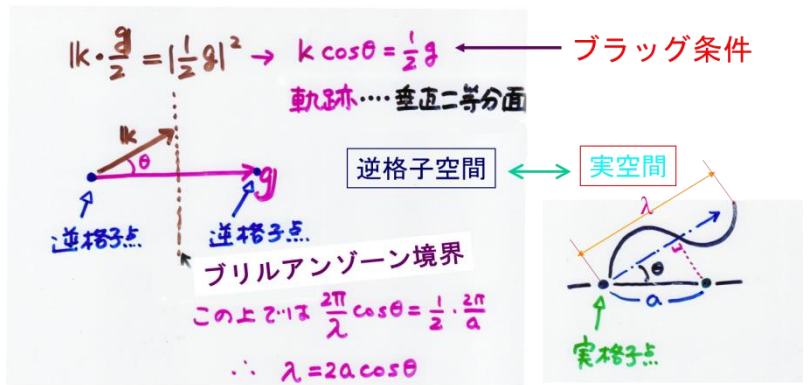


図 13 実格子と逆格子

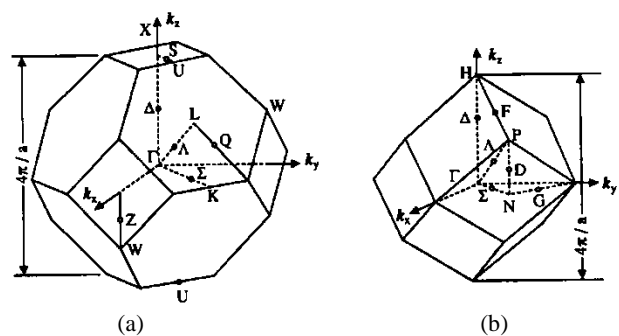


図 14 (a)fcc 格子および(b)bcc 格子のブリルアンゾーン

3.10 状態密度(DOS)曲線とは?

バンド構造において、 E と $E+dE$ のあいだのエネルギーに電子のとり得る状態がどれくらいあるかを表すのが状態密度(DOS:density of states) $N(E)$ です。長さ a の立方体に閉じ込められた自由電子においては、図 15(a)のように、波数 k が x, y, z のどの成分についても $2\pi/a$ を単位として等間隔にとびとびの値をとるので、 k 空間において一辺が $2\pi/a$ の立方体にスピンを含めて 2 つの状態が含まれると考えられます。

一方、エネルギー E と波数 k の間には近似的に $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の関係が成り立ち、放物線型のバンドとよびます。 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$

なので、 E が与えられると波数ベクトル k は半径 k の球面上にあります。従って、 E と $E+dE$ の間のエネルギー幅に電子のとり得る状態の数を計算するには、波数ベクトルの長さが k と $k+dk$ の間にある状態の数を計算すればよいことになります。

図 15(b)の半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻の体積 ($4\pi k^2 dk$) の中に含まれる単位体積 $(2\pi/a)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$ ですが、スピンも含めるとこの 2 倍の状態の数があります。これは E と $E+dE$ の間のエネルギー領域に含まれる状態数 $N(E)dE$ に等しいはずなので、 $N(E) dE = \{8\pi k^2 / (2\pi/a)^3\} dk$

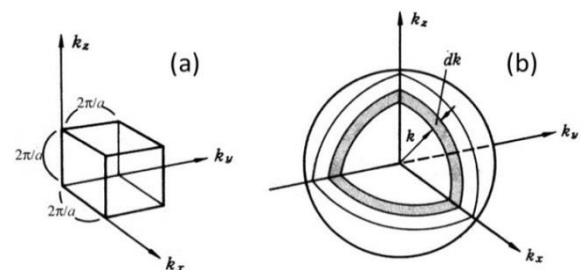


図 15 (a) k 空間における単位格子(b)半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻を考える

ここで、 $E=\hbar^2k^2/2m$ より $dE=(\hbar^2k/m) dk$ となり、上の式に代入することにより、

$$N(E) = (8 \cdot 2^{1/2} \pi m^{3/2} / a^3 \hbar^3) E^{1/2} \quad (7)$$

となり、放物線型のバンドにおいて状態密度曲線はエネルギーの平方根に比例することが導かれました。

3.11 フェルミエネルギー

今導いた状態密度（電子の席）に電子を置いていくと、どの席まで満たされるかを考えてみましょう。金属の電子系において結合に使われる電子の密度を n とすると、価電子はエネルギー E_0 からこの状態密度曲線に従って占有していき、満たされた席の合計数（積分値）が単位格子内の電子数すなわち $N=na^3$ 個になるまで占めていきます。このときの一番上のエネルギーをフェルミエネルギー(Fermi energy) E_F と呼びます。



図 16 放物線型バンドの状態密度曲線

従って、フェルミエネルギーは、

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE$$

によって決定されます。この式に式 (7) の $N(E)$ を代入して積分を実行すると、フェルミエネルギーとして

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi N/a^3)^{2/3} = (\hbar^2/2m)(3\pi n)^{2/3} \quad (8)$$

が得られます。これよりフェルミ波数 k_F は $k_F=(3\pi^2n)^{1/3}$ となります。

3.12 アルカリ金属(Na, K, Rb)のフェルミエネルギーとフェルミ波数

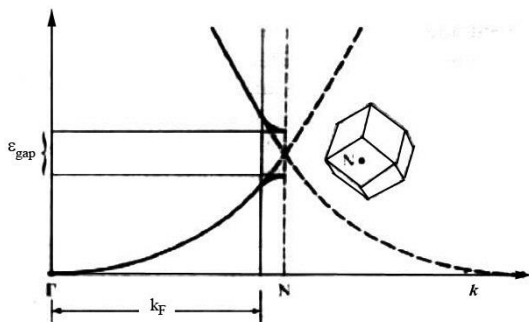


図 17 アルカリ金属のフェルミエネルギー

アルカリ金属は閉殻の外に 1 個だけ s 電子をもちます。結晶格子は bcc なので単位胞に 2 個の原子を持ちます。従って、格子定数を a とすると体積 a^3 に 2 個の電子を持つので、電子密度は $n=2/a^3$ となります。

図 14(b)の k 空間で中心 Γ 点と N 点の距離 ΓN は $\langle 110 \rangle$ 方向なので $\Gamma N = (2\pi/a)\{(1/2)^2 + (1/2)^2\}^{1/2}$ フェルミ波数は $k_F = 0.877\Gamma N$ となります。

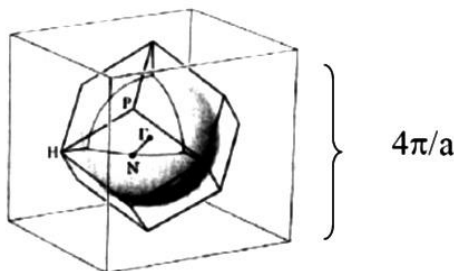


図 18 アルカリ金属の第1ブリルアンゾーンとフェルミ球

金属のフェルミエネルギーを k 空間においては立体の曲面であらわされるので、フェルミ面という言葉が使われます。従って、Na などアルカリ金属のフェルミ面は図 18 のように第 1 ブリルアンゾーンに内包されます。バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在する半導体や絶縁体にはフェルミ面は存在しません。

3.13 遷移金属のエネルギーバンド

Feのような遷移金属では、閉殻の外の外殻電子としてs電子に加えd電子の不完全殻を持ちます。d電子はs電子に比べると原子の近くに局在し、狭いバンドを作ります。遷移金属のバンドの状態密度を模式的に描いたのが図19です。アルカリ金属のsバンドに加え、状態密度が高くバンド幅の狭いdバンドが重畳しています。

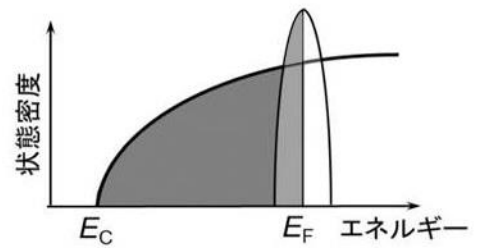


図19 遷移金属の状態密度曲線

磁性体のバンドには電子のスピンを考慮しなければなりません。上向きスピンの電子のつくるバンドと下向きスピンの電子が作るバンドに分けて考えるのです。

図20にはスピンを考慮した状態密度曲線を示します。慣習に従って、図19を90度回転して、縦軸にエネルギーを、横軸に状態密度をとって表します。右半分が上向きスピン、左半分が下向きスピンを持つ電子の状態密度です。

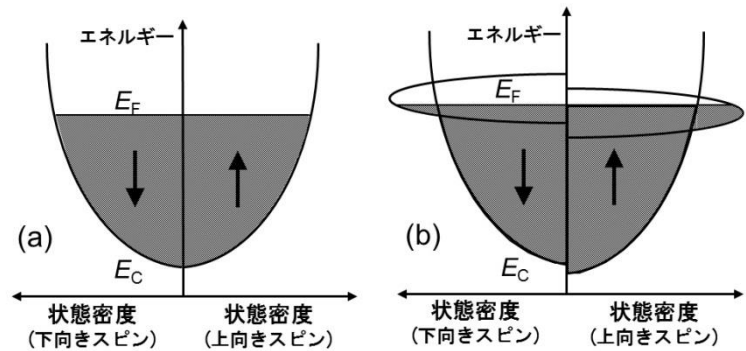


図20 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

通常非磁性金属では、図20(a)に示すように上向きスピンと下向きスピンの状態密度は等しく、左右対称となります。一方、強磁性金属の場合の状態密度は図20(b)に示すように上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの曲線のエネルギー位置がずれています。このずれは、3dバンドにおいては大きく、spバンドでは小さいと考えられます。

上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのずれは、電子間の交換相互作用から生じ、交換分裂(exchange splitting)と呼ばれます。3d電子系の方がsp電子系より大きな交換分裂を示すのは、3d電子系の電子雲の広がり方がsp電子系の広がり比べて小さいため電子同士の間のクーロン相互作用が大きいことによります。

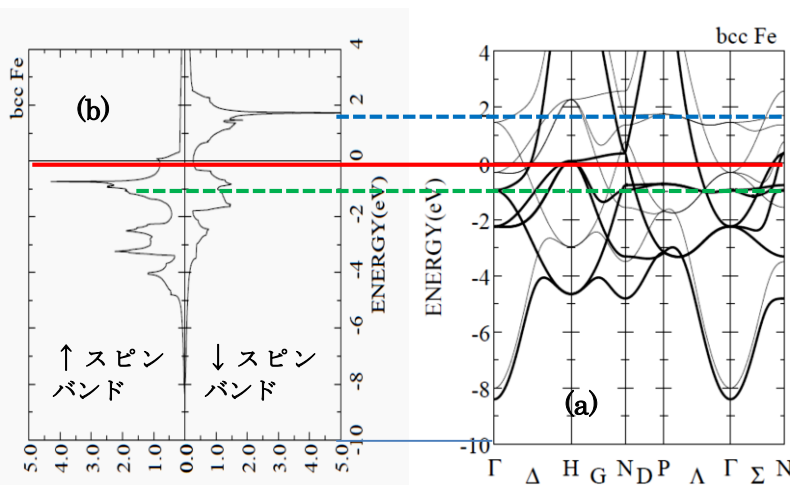


図21 FLAPW法で計算された(a)Feのバンド分散曲線と(b)状態密度曲線

図21にFLAPW法で計算されたFeのバンド分散曲線(a)と状態密度曲線(b)を示します⁸。上向きスピンの狭い3dバンドがフェルミエネルギー E_F の直下にあり、下向きスピンの狭い3dバンドが E_F の直上にあることがわかります。これらの計算結果は、光電子分光によって実験的に検証されています。

3.14 貴金属のエネルギーバンド

岩波理化学辞典によれば、貴金属とは「化学変化を受けず、空气中で熱しても酸化されにくい金属。・・ふつうには Au、Ag、および、白金族 (Ru, Rh, Os, Ir, Pt) をさす。」と書かれています。ここでは、代表的な貴金属として、Pt と Au のエネルギーバンドを紹介します。これらの原子の電子配置は Xe の閉殻の外に、Pt では $4f^{10}5d^96s$, Au では $4f^{10}5d^{10}6s$ という外殻電子を持ちます。いずれも、田部の言葉を借りれば「d 軌道が殆どまたは丁度満たされて」触媒作用が強い物質です。

これらの元素の原子量は周期表の 6 段目にあって重く、Pt では約 195, Au では約 197 となっています。この結果、電子は強い相対論の効果を受けています。一般に金属の原子間距離は原子番号が大きいほど大きくなるはずですが、原子番号 47 の Ag と 79 の Au の原子間距離を比べると、Ag の 2.889 \AA に対し Au は 2.884 \AA と、小さくなっています。これは、相対論の効果で s 軌道がエネルギー的に深くなり、結合に寄与している d 電子バンドにホールが生じ、原子間の共有結合を強める結果、原子間距離が短くなると考えられます。従って、貴金属のバンド計算においては、相対論の効果を取り入れなければ正確なバンド構造を知ることができません。銀では sp に比べて d が深いので銀色ですが、金では s が深くなり相対的に d が浅くなって、フェルミ面から約 2eV 下に満ちた 5d バンドが存在し、このバンドからフェルミ面への遷移が Au の反射率の急落のもとになっています。一方、Pt では、フェルミ面付近に満ちていない 5d バンドがあり、満ちた 5d バンドのピークがフェルミ面の約 3eV 下に存在します。(スタメンコビッチのいう d バンド中心はこのピークに相当すると考えられます。)

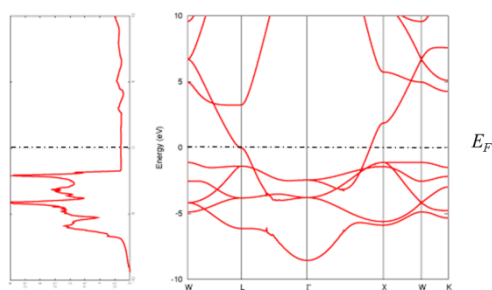


図 22 Au のバンド構造と状態密度

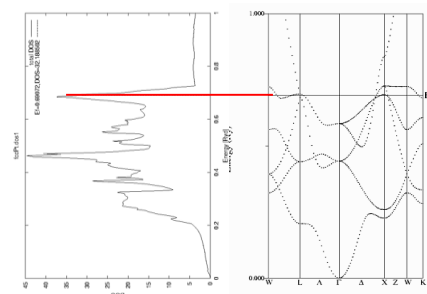


図 23 Pt のバンド構造と状態密度

3.15. 貴金属の表面原子の再配列と相対論効果⁹

表面の電子状態は、そこで結合が切れ、ポテンシャルの周期性が無くなるので、バルクの電子状態とは大きく異なっています。Si などの共有結合性の半導体では、結合の切れた電子どうしがむすびついて表面再配列が起きて安定化しています。結合に方向性の無い Pt においても 5×20 構造という表面再配列が第 1 層において起きていますが、これは相対論を考慮した「スモルコフスキーの表面をなめらかにする効果」によるということです。

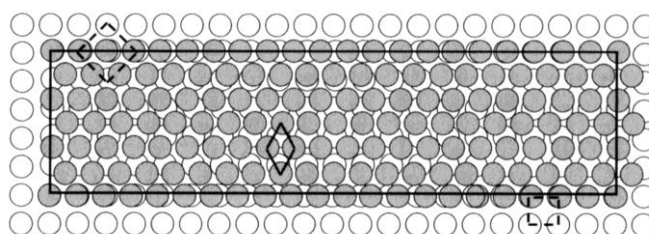


図 24 Pt(001)面に見られる 5×20 表面再構成
村田好正「相対論がプラチナを触媒にする」図 10

詳細は省略しますが、表面での凹凸が著しいと、表面を動く電子には過剰な運動エネルギーが必要となるため、できるだけ滑らかな結晶表面を作ろうとして原子が動き表面第 1 層を最密面にして安定化を図ろうとします。

Ni でも同じことが起きていても良いはずですが、Ni では再配列した最密面は観測されていません。この違いが相対論から来るというのです。最内殻の電子の速度 u は、Pt では光速 c の 57% もあるのに対し、Ni では 20% に過ぎません。相対論によるエネルギーの増加 ΔE は、 $\Delta E = (1 - (u/c)^2)^{-1/2}$ で表わされますから、Pt ($u/c=0.57$)だと $\Delta E=1.22$ となりエネルギーは 22% も増加しますが、Ni ($u/c=0.2$)だと、 $\Delta E=1.02$ などで 2% しか増加しません。このため、Pt では相対論的な効果により s 軌道が深くなり、その分、d 軌道にホールが増えて、Pt 原子間の共有結合を強める結果、最密面を作るように再配列すると考えられます。

3.16 酸素の解離吸着と貴金属表面の電子構造¹⁰

四橋らは、第 1 原理計算を用いて、酸素還元反応の最初の素過程である酸素解離吸着が金属の表面構造の違いや元素の違いによってどう変わるかを解析しました。酸素還元反応を示す Pt とほとんど示さない Au をとりあげ、それぞれの表面における(111)面と(001)面への酸素解離吸着過程を調べました¹¹。

Pt における異なる表面構造の比較からは、表面原子配列が酸素解離吸着のエネルギーの差に影響することを明らかにし、その原因として、図 25 に示すように、(111)面では酸素の解離する方向に Pt の第 1 層があるのに対し、(001)においては解離方向に第 1 層、第 3 層の Pt 原子が無いため第 2 層の Pt の直上に吸着し、結果として(111)面より Pt 表面近くに近づき、十分に原子間隔を取って分子が解離できるとしています。

Pt と Au の比較に関しては、酸素孤立状態では、図 26(a)に示すように Pt と Au の違いはありませんが、酸素吸着状態では、図 26(b)に示すように Pt の方が Au より金属表面と酸素分子の電子状態の混成が強く、エネルギーが低くなっています。この差が、酸素解離吸着の違いとなって現れます。

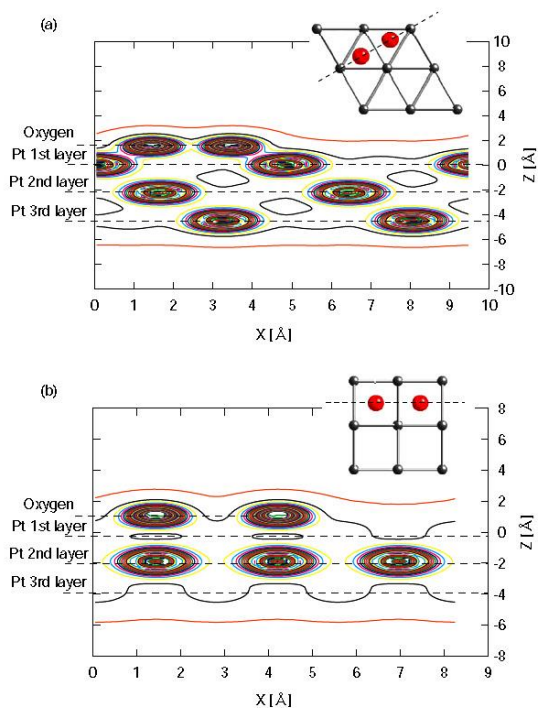


図 25 O が Pt(111)面と(001)面に吸着したときの電子密度の断面図

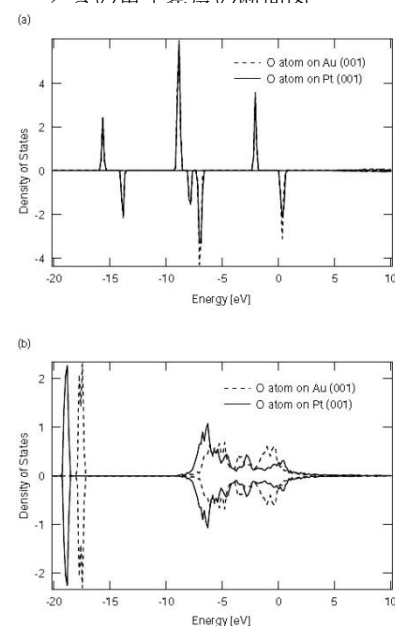


図 26 Pt(実線)および Au(点線)の(001)面における(a)酸素孤立状態と(b)酸素吸着状態の電子状態密度

4. おわりに

本稿では、バンドの考えに基づいて、金属の電子状態を見てきました。バンド構造の k 空間における分散曲線が周期ポテンシャルを反映していること、金属には k -空間にフェルミ面があること、アルカリ金属と遷移金属・貴金属では状態密度曲線に大きな違いがあり、前者では、 s 電子系による単純なエネルギーの平方根型であるが、後者では状態密度が高くエネルギー幅の狭い d バンドが重畳していること、Pt や Au では、相対論の効果を考慮しなければならないことなどを述べました。また、触媒作用には、表面の状態や吸着物質との共有結合が関係していることにも言及しました。しかし、実際の触媒作用は、大変複雑な現象です。特に、水の存在のもとで考えなければなりませんから、電子論による説明は、触媒作用の一部を説明できるに過ぎないと思われまます。

TiO₂ など半導体の電子構造、および、遷移金属錯体の分子軌道および多電子状態における配位子場電子状態なども、触媒作用に大きな効果を持っています。この点については、別の機会に譲りたいと存じます。

参考書

- C. Kittel 著、宇野良清・津屋昇・新関駒二郎・森田章、山下次郎訳：「第 8 版 キittel 固体物理学入門 上」（丸善、東京、2005）
佐藤勝昭、越田信義：「応用電子物性工学」（コロナ社、東京、1989）
田部浩三：「触媒のはたらき（改訂版）」、（化学同人、京都、改訂版第 2 刷 1991）
村田好正：岩波科学ライブラリー125「相対論がプラチナを触媒にする」（岩波書店、東京、2006）

参考文献

- 1 田部浩三：「触媒のはたらき（改訂版）」、（化学同人、京都、改訂版第 2 刷 1991）
- 2 V. Stamenkovic et al., Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).
- 3 V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11970–11979 (2002)
- 4 J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886–17 892 (2004).
- 5 佐藤勝昭：連載講座「超入門 ようこそ、まぐねの国に」第 3 回 鉄はなぜ強磁性になるのか、まぐね（日本磁気学会誌）**7**, 179–189 (2011).
- 6 佐藤勝昭：「太陽電池のキホン」（ソフトバンククリエイティブ、東京、2011）
- 7 佐藤勝昭：「結晶格子と電子構造」、結晶工学スクールテキスト（応用物理学会結晶工学分科会、2002.7）
- 8 小口多美夫氏（大阪大学）のご厚意による
- 9 村田好正：「白金表面が示す特異性は相対論によってもたらされる」、*表面科学* **29**, 284-290 (2008)
- 10 四橋聡史、山田由佳：金および白金表面における酸素解離吸着：第 1 原理計算による解析、*Panasonic Technical Journal* **54**, 42–46 (2008)
- 11 S. Yotsuhashi, Y. Yamada, W. A. Diño, H. Nakanishi and H. Kasai: Dependence of oxygen dissociative adsorption on platinum surface structures, *Phys. Rev. B* **72**, 033415 (2005)