

アルミニウム表面酸化の動的過程を解明

—反応機構における 20 年の謎に回答—

平成 25 年 6 月 17 日

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）極限計測ユニット（ユニット長：藤田 大介）の倉橋光紀主幹研究員と山内泰グループリーダーは、独自に開発した分子軸方位を制御した酸素ビームを用いて、アルミニウム表面酸化の動的過程を解明する決定的証拠を示し、20 年間続いた反応機構の議論に決着をつけた。
2. アルミニウムは酸素に対して高い活性を持つ金属であるが、表面に形成される緻密な酸化膜が空気中の酸素等による腐食を防止するため、腐食に強い軽量金属材料として広く利用されている。一方、アルミニウムの表面酸化は表面科学の基本問題と位置づけられ、長年にわたりその反応機構が詳しく研究されてきた。しかし、酸素分子が表面に吸着・解離¹⁾する原子レベルの過程に関しては、過去の実験や理論解釈が相互に矛盾し、全体像が描けない状況が 20 年以上続いていた。
3. 倉橋らは、独自に開発した分子軸方位²⁾を制御した酸素分子ビームを用い、アルミニウム表面への酸素吸着確率が分子軸方位に大きく依存することを明らかにした。そして、運動エネルギーが 0.1eV 以下の低速の酸素分子は軸が表面に対して平行に近い場合にのみ吸着すること、一方、0.2eV 程度以上のエネルギーを持つ酸素分子は軸方位によらず吸着することを証明した。これまでは低速条件で軸が表面垂直の分子が吸着する機構が正しいと考えられ、このことが反応機構の議論を長年混乱させてきた。しかし、本研究によってこの機構が誤りであることが証明された。
4. 本研究により一見矛盾した過去の実験結果も説明され、長年にわたる宿題であったアルミニウム表面酸化機構の全貌が解明された。また 0.1eV という僅かなエネルギー差が酸化反応機構を支配することを初めて明瞭に示し、今後の実験および理論研究の課題を浮き彫りにした。表面への酸素吸着は材料自体の酸化のみならず、燃料電池³⁾電極表面等で起こる触媒過程でも重要である。酸素分子を効率よく吸着・解離させる触媒として白金など高価な希少金属が使用されているが、本研究で用いた分子軸方位を制御した酸素分子ビームは反応解析のみならず、代替触媒研究にも有用と期待される。
5. 本研究成果は文部科学省の科研費・基盤研究（B）「酸素分子スピン・立体制御による表面酸化反応制御」（研究代表者：倉橋 光紀）ならびに NIMS 第三期中期計画プロジェクト「先端材料計測技術の開発と応用」（リーダー：藤田大介）の一環として得られた。米国物理学会雑誌 *Physical Review Letters* 誌に現地時間 6 月 13 日にオンライン掲載された。

研究の背景

アルミニウムは酸素に対して高い活性を持つ金属であるが、表面に形成される緻密な酸化膜が空気中の酸素等による腐食の進行を防止するため、腐食に強い軽量金属材料として広く利用されている。一方、アルミニウム表面酸化は、表面科学で最初に解決すべき基本問題として長年詳しく研究されてきた。しかし、酸素分子が表面に吸着する際、原子レベルではどのような過程をたどるのか、未だに解決されていなかった。そして、この問題の解決は表面科学分野の重要な宿題であった。

謎の発端となったのが 1992 年に報告された走査型トンネル顕微鏡 (STM)⁴⁾ による研究である。酸素は 2 原子分子であるのに、吸着の結果、酸素原子が一個だけ表面に残されると結論された。その後、吸着の際に表面から真空側に飛び出る酸素原子が別グループによって観測された。これらの結果は、図 1 (a) に示された“引き抜き”機構によると説明され、多くの支持を集めた。しかし、STM 像解釈を巡って論争もあり、矛盾する理論研究もあることから、この反応機構の正当性は専門家からは疑問視されてきた。

一方、アルミニウムは酸素に対して大変活性が高いにもかかわらず、酸素ガスとの反応では表面に飛来する酸素分子の 1/10 も反応しない。この低い吸着確率の起源も理解されていなかった。

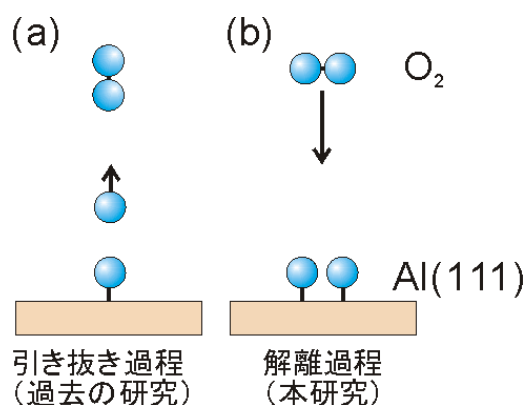


図 1：アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着機構

今回の研究成果

倉橋らは、反応機構に決着をつけるため、吸着確率の分子軸方位依存性に着目した。提案された引き抜き過程[図 1(a)]は、分子軸が表面垂直の場合に起きる。もしこの過程が起きていれば、表面反応確率は分子軸が表面垂直の場合に高いはずである。しかし、吸着確率の軸方位依存性を測定したところ、運動エネルギー 0.2eV 以下の分子は、軸が表面平行に近い場合にのみ反応することが判明した (図 2)。過去の STM 実験で用いられた酸素ガスの場合、分子の運動エネルギーは 0.1eV 以下である。このような低エネルギー条件では、表面平行に近い酸素分子が反応し、隣接する 2 個の吸着原子を表面に生成するという反応機構が正しいことを本研究は結論づける [図 1 (b)]。低エネルギー条件で酸素分子の吸着確率が低いことも謎の一つであったが、軸方位が表面平行に近い一部の分子しか表面と反応できないためである、と説明できる。

この一見単純な反応機構が解明できなかった理由は 2 つある。第一は、過去の研究が吸着酸素の STM

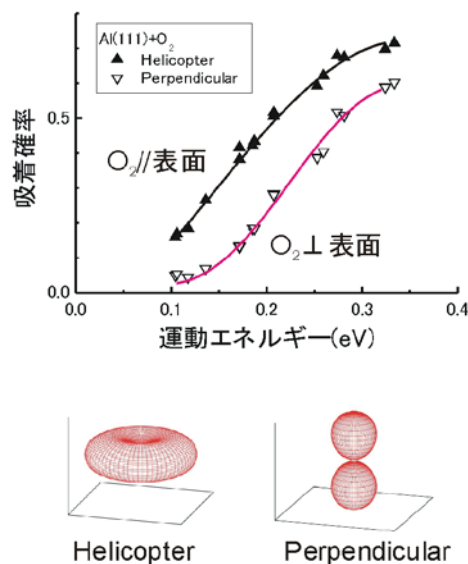


図 2：アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着確率の立体配向依存性。Helicopter 配置では分子軸は主に表面平行、Perpendicular 配置では主に垂直となる。

像に含まれる原子数を一個とカウントした点にある。異議を唱えた研究報告もその後一件なされたが、最初の解釈が信用され続けた。第二は、この STM 解釈と矛盾しない引き抜き反応[図 1(a)]が近いエネルギー条件で起こり、観測された点にある。図 2 に示されたように、運動エネルギーが 0.3 eV 以上では、軸が表面垂直の分子も高い確率で吸着して引き抜き反応を起こす。この過程が過去に観測され、低エネルギー条件での主過程と解釈された。直感的には表面平行配置が反応に有利に思えるが、実際には図 2 が示すとおり、分子軸が表面平行と垂直の場合で反応の活性化エネルギー⁹⁾は 0.1 eV しか異ならない。従って、低エネルギー条件で反応の分子軸方位依存性を精密に測定しなければ、この問題は議論できない。この事情が反応機構の解明を今日まで遅らせたと考えられる。

波及効果と今後の展開

近年の表面計測技術の著しい進歩にもかかわらず、アルミニウム表面酸化という一見単純な問題を解決できず、関連研究者は強いフラストレーションを感じてきた。本研究の学術的意義は、この問題を解明する決定的な実験を提示し、これをもとに 20 年の謎を解き明かした点にある。さらに、0.1eV というわずかな運動エネルギー差が酸化機構を大きく左右することを示し、今後の実験および理論研究の課題を浮き彫りにした。本研究で用いた軸方位を指定した酸素分子ビームは当機構で世界に先駆けて開発されたものであるが、立体配向による 0.1eV の活性化エネルギー差を議論できる手法は他にない。酸化反応の理論計算の精度も現在このレベルに達していない。本ビームは、この問題を解明できる唯一の手法として、今後、表面反応解析に大いに役に立つであろう。

酸素分子吸着は、材料そのものの酸化以外に、燃料電池電極や光触媒⁹⁾表面での触媒反応でも重要な過程である。本研究でも示されたように、低い吸着確率の裏には強い立体効果がある。酸素分子を効率よく吸着・解離させる触媒として白金、パラジウムなど高価な希少金属が使用されており、これらに代わる触媒開発が喫緊の課題となっている。立体効果の計測は代替触媒材料の研究にも役立つと考えられる。

掲載論文：Steric effect in O₂ sticking on Al(111): Preference for parallel geometry

著者：Mitsunori Kurahashi and Yasushi Yamauchi

掲載誌：米国物理学会雑誌 Physical Review Letters に掲載予定

<用語解説>

1) 吸着、解離

分子と表面が化学結合力などの引力を及ぼしあい、分子が表面に付着することを吸着（化学吸着）という。表面と分子の相互作用が強く、吸着後に分子が個々の原子に分離することを解離という。

2) 分子軸方位

酸素分子は 2 個の酸素原子から構成される直線分子である。この 2 個の原子を結ぶ分子軸の方位のこと。

3) 燃料電池

酸素分子と水素分子により水分子が生成される化学反応のエネルギーを利用して発電する装置。酸素分子を吸着・解離させる触媒に高価な白金が用いられているため、その普及が遅れている。白金

に代わる酸素吸着材料の開発が重要になっている。

4) 走査型トンネル顕微鏡(STM)

鋭く尖った探針を物質の表面に近づけ、探針と表面の間に流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測する手法。

5) 活性化エネルギー

化学反応を起こすのに必要な分子のエネルギー。

6) 光触媒

紫外線等の光により吸着分子を高いエネルギー状態に変化させ、化学反応を起こさせる材料のこと。空気中の酸素分子を触媒表面に吸着させ、光によって高いエネルギー状態にさせる過程が重要である。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構

極限計測ユニット スピン計測グループ 主幹研究員

倉橋 光紀 (くらはし みつのり)

〒305-0029 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail : kurahashi.mitsunori@nims.go.jp

Tel : 029-859-2827 Fax : 029-859-2801

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Tel : 029-859-2026 Fax : 029-859-2017