

論文の内容の要旨

論文題目 鉄酸化物表面における水の吸着・脱離挙動の解明

氏名 千葉 邦彦

1. 序論

核融合炉の安全性を確保するためには、トリチウムの各種材料表面への吸着挙動を解明し、汚染された材料からトリチウムを効率的に除去する必要がある。エネルギー粒子(光子, 電子)を材料表面に照射する方法は、材料表面に吸着したトリチウムの有効な除染法として期待されている。しかし、材料表面でのトリチウムの吸着状態、エネルギー粒子照射によるトリチウムの脱離メカニズムのミクロ的な解明にはいたっていないのが現状である。

本研究では、効果的なトリチウム除染方法の確立のために材料表面への水の吸着挙動、エネルギー粒子照射による水の脱離メカニズムを解明することを目的とする。試料としては、ステンレスなどの合金の主要な構成要素である鉄を取り上げる。光電子分光法による表面電子状態観察と拡散反射法を用いた赤外吸収分析による OD 観察により、水の吸着状態の解明を行った。また、エネルギー粒子照射による脱離種の四重極型質量分析計(QMS)による同定と、TOF 法を用いた分析から脱離メカニズムの検討を行った。

2. 光電子分光法による鉄酸化物表面上における水の吸着状態の解明

2.1. 試料

試料として、純鉄の板を使用した。金属材料表面は、実際の使用条件下では酸化物で覆われていることを考慮し、純鉄表面をリン酸で電解研磨し、酸素中(20Pa), 673K で1時間加熱することによって表面を薄く酸化(厚さ数 100nm の Fe_2O_3)させたものを使用した。

2.2. 光電子スペクトル測定

試料を、室温、大気中で液体の H_2O に 30 分間さらしたときの $\text{O}1s$ スペクトル、価電子スペクトル(図 1)を測定した。 $\text{O}1s$ スペクトルでは、530eV 付近に鉄酸化物のピークが観測され、水にさらした後、531-534eV の広い範囲で新たなピークが観測された。これらのピークは、 FeOOH 中の水酸基のピーク(約 531eV)と表面水酸基(約 532eV)のピークであると帰属された。また、価電子スペクトルでは、水との接触後、表面水酸基に由来する 2 つのピークが約 $10(3\sigma)$ と $7eV(1\pi)$ に観測された。したがって、試料表面では水が解離吸着し、水酸基を形成することが明らかになった。

3. 赤外吸収分析による鉄酸化物表面上の OD 観察

3.1. 重水蒸気曝露によるスペクトル変化

赤外吸収分析は、拡散反射法を用いて真空下(圧力: $\sim 10^{-6}$ Pa)で行った。試料は、 Fe_2O_3 粉末を使用し、真空中、673K で7時間加熱することで乾燥を行った。試料を約 310K まで冷却した後、 $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ Pa の重水蒸気に30分間曝した。重水蒸気に曝露後、2550, 2650, 2680, 2708, 2744 cm^{-1} 付近に5つのピークが観

測された(図 2)。鉄酸化物表面での水の吸着状態が一様でないことがわかった。低波数側の2つのピークは、ブロードであり、加熱により容易に脱離する。それに対して、高波数側の3つのシャープなピークは、623K で加熱後も表面に残っている。2550, 2650 cm^{-1} 付近のピークは、水素結合により吸着した水分子、あるいは水素結合に寄与した水酸基のピークであり、2680, 2708, 2744 cm^{-1} 付近のピークは、孤立状の水酸基であると帰属された。

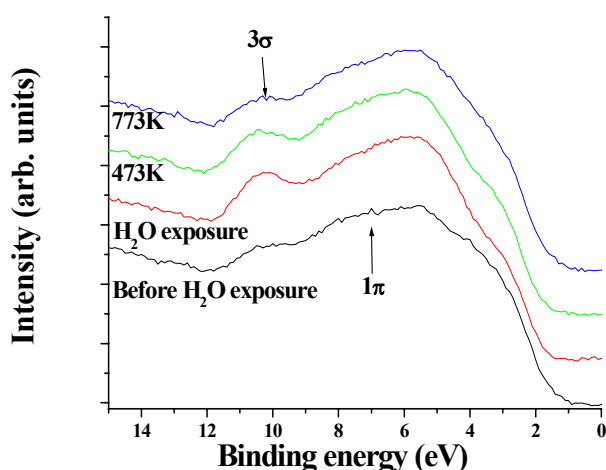


図 1 水の吸着による価電子スペクトルの変化

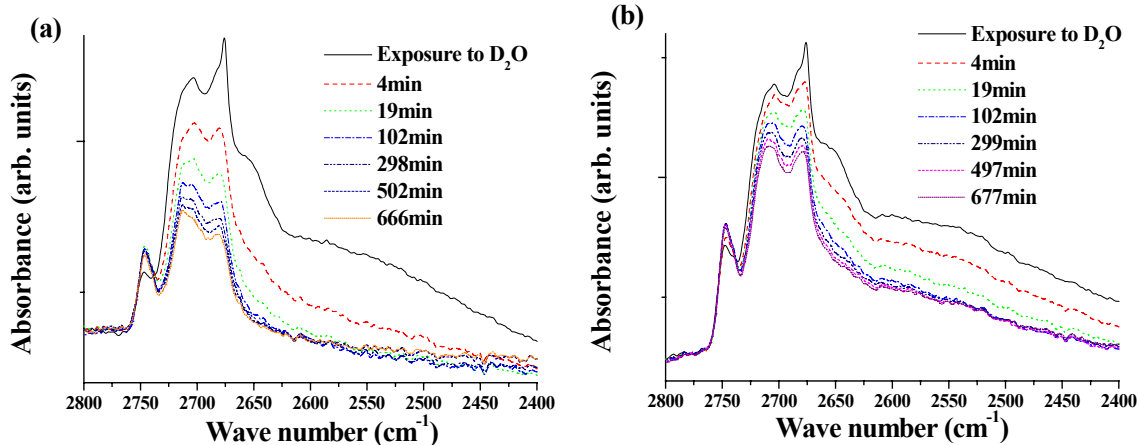


図 2 光照射下での赤外吸収スペクトル変化. (a)200-2000nm, (b)580-2000nm.

3.2. 光照射によるスペクトル変化

重水蒸気曝露後、200-2000nm(0.6-6.1eV)と 580-2000nm(0.6-2.1eV)の波長を含む光照射下でのスペクトル測定を行った(図 2)。200-2000nm の光照射下では、2550, 2650 cm^{-1} 付近のピークは照射開始後約 20 分で消滅し、2680, 2708 cm^{-1} 付近のピークも減少した。2744 cm^{-1} 付近のピークに関しては、ほとんど変化が見られなかった。580-2000nm では、照射により減少は観測されたが、200-2000nm に比較して、変化は小さかった。200-2000nm の光は、基板である鉄酸化物(Fe_2O_3 のバンドギャップ:2.2eV)の電子を励起

することが可能である。したがって、基板の鉄酸化物の電子励起が、吸着した水の脱離を促進することが示唆された。

4. エネルギー粒子照射による鉄酸化物表面からの脱離種の QMS による同定

試料は、光電子分光法で使用したものと同様の手順で作成した酸化物で覆われた鉄を使用した。室温、大気中で D_2O に 30 分間接触させた後、光照射、電子照射を行った。照射により脱離した粒子を、QMS を用いて検出し、脱離種の同定を行った。

4.1. 重水素ランプ照射による脱離

重水素ランプ照射は、115-400nm(3.1-10.8eV)の波長を含む光と 150-400nm(3.1-8.3eV)の波長を含む光(BaF₂ フィルターを使用)を 473K に保持した試料に照射した。115-400nm の光を照射すると、水と水素の脱離が観測され、150-400nm の光を照射すると水の脱離が観測された。価電子スペクトル(図 1)と照射した光のエネルギーを比較すると、115-400nm では水酸基の O-H 間の結合を形成する 3σ 電子を励起することが可能であり、水素の脱離は 3σ 電子の励起によって誘起されたと考えられる。また、7eV 以上のエネルギーをもつ光照射により、表面と水酸基との結合を形成する 1π 電子を励起することが可能であり、 1π 電子の励起により水が脱離したと考えられる。

4.2. Hg-Xe ランプ照射による脱離

Hg-Xe ランプの光は、フィルターを用いて波長を変化させて光を照射した。試料の温度は、333K で行った。3.4eV 以上の光を照射することで、水の脱離が確認できた。水の脱離量は、光の強度に対して線形に依存し、水の脱離が単光子過程であり、熱的な脱離ではないことがわかった。Hg-Xe ランプの光では、基板である鉄酸化物(Fe_2O_3 のバンドギャップ:2.2eV)の電子励起により脱離が誘起されることが示唆された。鉄酸化物中に生成した励起電子が、表面水酸基に移行し、水が脱離すると考えられる。

4.3. 電子ビーム照射による脱離

10-50eV のエネルギーの電子ビームを照射した時の $M/e=2$ と $M/e=19$ の脱離を観測した(図 3)。電子のエネルギーが 10~18eV までは、脱離量はほぼ一定であり、20eV 以上のエネルギーで脱離量が増加した。脱離量が増加するエネルギーは、XPS で測定した酸素の $2s$ 電子の結合エネルギーと一致した(図 3)。したがって、20eV 以上での水と水素の脱離量の増加は、酸素の $2s$ 電子が励起されることにより脱離が誘起されたためと考えられる。

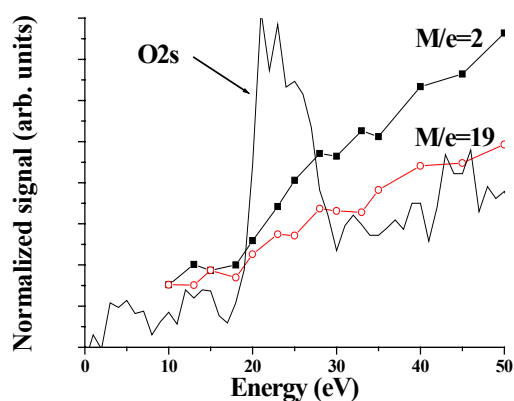


図 3 脱離量のエネルギー依存性

5. TOF 法を用いた鉄酸化物表面からの脱離種の分析

さまざまな波長のレーザー照射による脱離種の質量と速度分布を TOF 法によって分析した。試料は、光電子分光法で使用したものと同様の手順で作成した酸化物で覆われた鉄を使用した。室温、大気中で D₂O に 3 時間接触させた後、レーザー照射を行った。

5.2 水の脱離のレーザー波長依存性

室温で、レーザー(2.5mJ/cm²)を照射したときの脱離種の検出を行った。355、430、450、490、550nm のレーザー照射では、水の脱離が確認できたが、600nm では水の脱離が確認できなかった。水の脱離のしきいエネルギーが 550-600nm(2.0-2.3eV)の間に存在することがわかった。このしきいエネルギーは、Fe₂O₃ のバンドギャップ(2.2eV)と一致し、水の脱離は鉄酸化物の電子励起により誘起されることが明らかになった。

355、430 と 450nm のレーザー照射により脱離した水のレーザー強度依存性と速度分布の分析を行った。355nm では、脱離量がレーザー強度に対して指数関数的に増加し、速度分布(図 4)は高速度側でずれがあるが、Maxwell-Boltzmann 分布でフィッティングすることができた。したがって、レーザー照射による熱的な脱離が大部分であることがわかった。それに対して、430 と 450nm ではレーザー強度に対して脱離量が線形増加であることから脱離は単光子過程であり非熱的な過程による脱離であると考えられる。430nm の速度分布は 355nm に比べて速度の速い成分が多い(図 4)。速度分布を Maxwell-Boltzmann 分布と非熱的な過程で脱離した粒子の速度分布を表す Modified-Maxwell-Boltzmann 分布($f(v)=Av^2\exp(-B(v-v_0)^2)$)の和でフィッティングを行うと、Modified-Maxwell-Boltzmann 分布の成分が大部分であり(図 4)、非熱的な過程による脱離が支配的であると考えられる。450nm は、355、430nm に比べ、脱離量が少なかった。Maxwell-Boltzmann 分布でフィッティングすると、高速側がフィッティングからおおきくずれている。高速度側でのずれは、非熱的な過程により脱離した成分であると考えられる。

以上のように、水の脱離は熱的な過程と非熱的な過程の両方が存在することが明らかになった。熱的な過程は、レーザー照射により鉄酸化物中で生成された励起電子と空孔が再結合や散乱される過程で熱に変化することで誘起されたと考えられる。非熱的な過

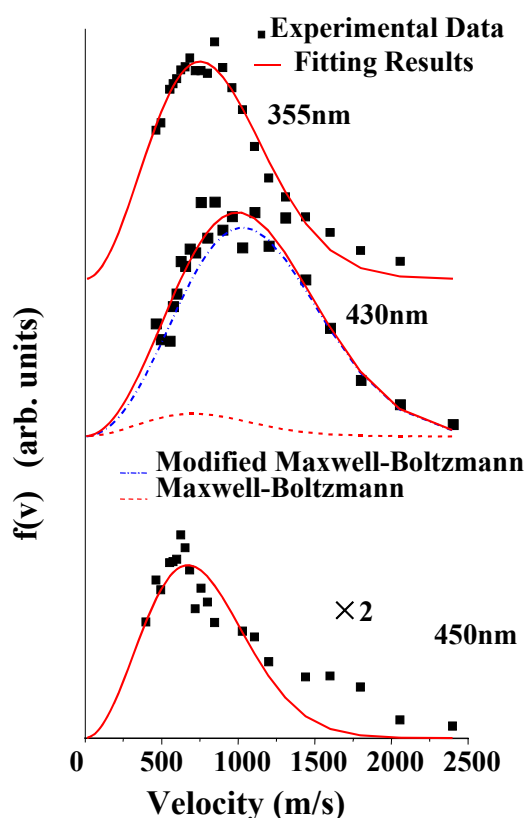


図 4 355、430、450nm のレーザーを照射したときの M/e=18 の速度分布

程は、鉄酸化物中で生成された励起電子が、表面水酸基の非占有軌道である 4σ に移行することにより脱離が誘起されると考えられる。レーザーにより励起された電子のエネルギー分布は、照射するレーザーの波長に依存する。430nm で非熱的な過程の脱離が多いのは、励起された電子のエネルギー分布と表面水酸基の 4σ のエネルギーが近いから、鉄酸化物から水酸基への電子移行が効率よく起

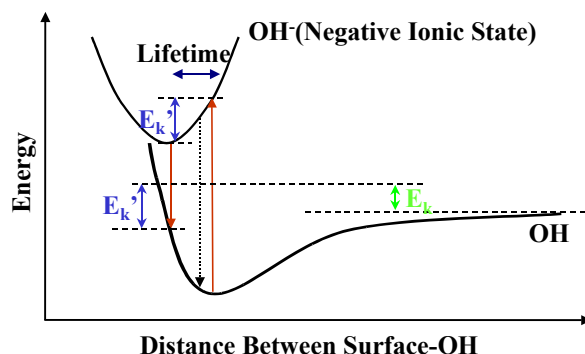


図5 負イオン状態からの脱離のモデル

きたためと考えられる。負イオンからの脱離は、図5に示したようなメカニズムにより脱離すると考えられる。水酸基に電子が移行すると負イオン状態が形成され、安定な位置が表面に近くなるポテンシャルに変化し、ポテンシャル面にそって運動エネルギーを得る。脱励起したときに、得られた運動エネルギーが表面と水酸基との結合エネルギーより大きいと水酸基と表面との結合が切れる。表面との結合が切れた水酸基は、隣接する OH と反応して水として脱離すると考えられる。

6. まとめ

光電子分光法と赤外吸収分析による水の吸着状態分析とエネルギー粒子照射による脱離種の分析から水の吸着・脱離メカニズムの検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

1. 水は鉄酸化物表面に解離して吸着し、水酸基を形成する。この水酸基は、一様ではなくさまざまな状態をとる。
2. 表面水酸基の価電子を直接励起できるエネルギーをもつ光子を照射することにより、水素と水の脱離が起きる。水酸基の 3σ 電子の励起により水素が、 1π 電子の励起により水が脱離する。
3. バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することにより、鉄酸化物表面から水が脱離する。光照射による水の脱離は、熱的な過程と非熱的な過程があり、非熱的な過程は、鉄酸化物から水酸基への電子移行により誘起されると考えられる。
4. 20eV 以上の電子照射により、 $O2s$ 電子のイオン化により表面からの水と水素の脱離が誘起される。