

転換電子収量 XAFS を用いた雨水による銅板の酸化に関する研究

○大橋弘範¹・川本大祐²・池田好夫³・岡上吉広²・横山拓史²
(九大基幹教育院¹・九大院理²・小倉高校 SS 環境科学研究会³)

[緒言]

2005 年度より行っている小倉における酸性雨の観測研究では、雨水の pH や溶存成分が、酸性雨による銅製屋根からの銅イオンの溶出量の季節変化と深く関係していることがわかってきた。しかし、これまでその銅製屋根自体の変化に関する研究はなされていなかった。そこで本研究では、X 線吸収分光法を用いて銅製屋根の表面状態表面状態の変化に及ぼす影響について検討した。

[実験]

福岡県立小倉高校屋上に、銅製屋根に見立てた銅板（純度 99.90%、長さ 25mm、幅 10mm）を複数枚設置し、雨水が銅板に接触する条件下に設置した wet 試料と、非接触条件で大気に曝露した dry 試料を作成した。これらの試料について銅板の酸化状態を調べるために、SAGA-LS の BL-06 にて転換電子収量法による X 線吸収スペクトルを測定した。

[結果と考察]

dry 試料と wet 試料の X 線吸収スペクトルからいずれも、曝露日数とともに銅(0)から銅(II)へと酸化していく様子が確認された。このことから、銅の溶解には雨水の溶存成分だけでなく乾性降下物も影響することが確認された。

転換電子収量XAFSを用いた雨水による銅板の酸化に関する研究

(九大基幹教育院¹・九大院理²・小倉高校SS環境科学研究会³) ○大橋弘範¹・川本大祐²・池田好夫³・岡上吉広²・横山拓史²

【緒言】

近年、酸性雨により銅像や銅製屋根などから銅イオンが溶け出す現象が報告されている。2005年度より福岡県立小倉高校が主体となって行っている「福岡県北九州市小倉における酸性雨の観測研究」では、雨水のpHや溶存成分が、酸性雨による銅製屋根からの銅イオンの溶出量の季節変化と深く関係していることを確認した。その結果を基に行った人工酸性雨を用いた銅製屋根の溶解モデル実験においても、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の及ぼす影響がそれぞれ異なっているという結果を得た。また、イオンクロマトグラフィーの結果から、南風が吹きやすい夏は海塩の影響が小さく銅の溶解量は少ないが、北西風が吹きやすい冬は、雨水中の海塩の溶存量が多く、晴れの日蓄積される量も多いため、銅が溶解することがわかってきた。そこで本研究では、研究をさらに踏み込んで、降雨時及び晴天下での銅板の表面状態の変化についてより詳細に分析することを目的として、XPSおよびXAFSを測定した。



【実験】

小倉高校屋上に、銅製屋根に見立てた銅板(純度 99.90%、長さ 25 mm、幅 20 or 10 mm)を用いて、雨水が銅板に接触する条件下に設置したwet試料と、非接触条件で大気中に曝したdry試料を作成した。これらの試料について、表面状態をXPS (SHIMADZU/KRATOS ESCA-3400, Mg-Kα線源, 測定室内圧力: 10 μPa以下) で測定した。また銅板の酸化状態を調べるため、12月から1月までの試料について、SAGA-LSのBL-06にて転換電子収量法によるX線吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】

XPSによる銅板の表面状態の分析

Fig.1に銅板を雨が降らない日のみ大気下に曝した試料(dry)と降雨時にも大気下に曝した試料(wet)のCu2p領域のXPSスペクトルを示す。雨水に曝した試料は、スペクトルが大きく歪んだ。これは、Chargingや、Differential Chargingが起きたからだと考えられる。つまり銅表面が雨水により、より複雑に変化していることが示唆された。また、Fig.1の青い破線部分の差は、半値半幅やC1sの分析から帯電によるシフトと推測される。

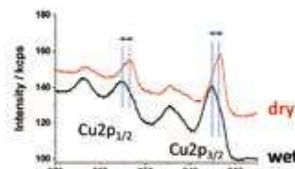


Fig.1 Cu2p 領域のXPSスペクトル(dry, wet)

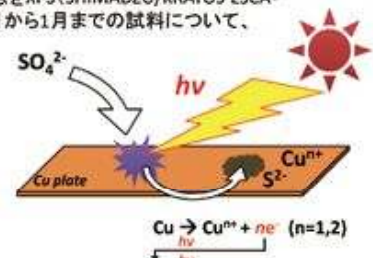


Fig.4 考えられる銅板酸化のメカニズム

雨が降らない日のみ大気下に曝した試料のS2p領域のXPSでは、S²⁺(SO₄²⁻)だけでなく、S²⁻も検出された(Figs.2,3)。大気中にS²⁻が存在するとは考えにくく、銅板表面で、SO₄²⁻が何らかの影響でS²⁻まで還元したと考えられる。同時に銅の酸化が見られることから(Cu2p領域)、太陽光や表面の特性など、複合的な要因で、還元反応が進行したと考えられる(Fig.4)。

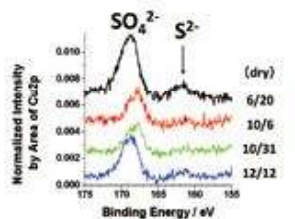


Fig.2 S2p 領域のXPS

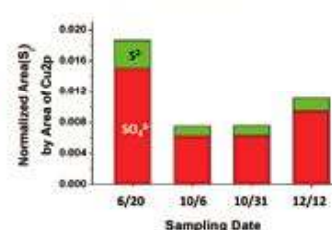


Fig.3 銅板上のS²⁻とSO₄²⁻の比率 (Fig.2参照)

CEY-XAFSによる銅板の表面状態の分析

XPSではチャージアップの問題から表面の変化(酸化反応)を見積もるのが非常に難しいことがわかったので、銅板の表面の酸化状態を、表面敏感な測定で知られる転換電子収量法のXAFSで測定した。Dry 試料とWet試料では、酸化していく速度が明らかに異なることがわかった(Figs.5-6)。

Figs.5-6のXANES領域について、パターンフィッティングを行なって表面酸化度を見積もった図をFig.7に示す。試料によって多少ばらつきはあるものの、トレンドとして銅板表面が酸化していくこと、雨水が接触していないにも関わらずDry試料で酸化していくこと、Wet試料の方がDry試料よりも酸化速度が速いことが示された。

<転換電子収量法(CEY法)>

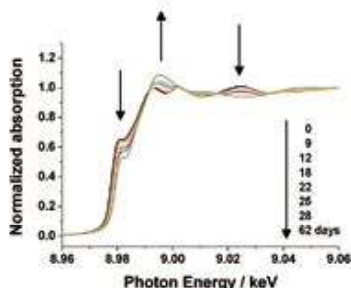
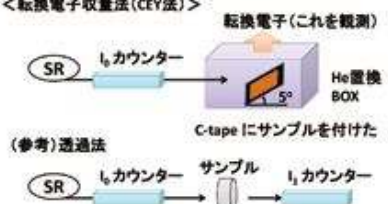


Fig.5 Dry サンプルのCEY-XANES

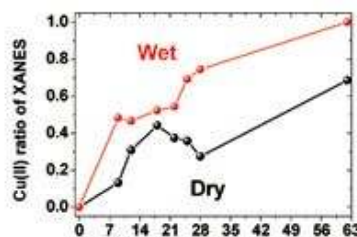


Fig.7 銅板の表面酸化の時間変化

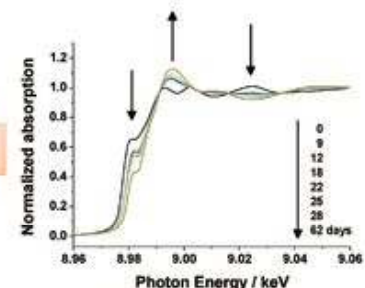


Fig.6 Wet サンプルのCEY-XANES

【結論】

転換電子収量法のXAFSより、銅板の表面の酸化は雨水の有無に関わらず進行すること、雨水が酸化を促進していることが、あらためて示唆された。XPSの結果から、雨水に曝した場合の銅板表面は非常に複雑な構造を持つことが考えられる。また雨が降らない日時のみ大気下に曝した場合には、SO₄²⁻が銅板表面で反応しS²⁻を生成することが示唆された。