The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	銅合金単結晶表面の初期酸化過程における酸化物生成プロセスと化学反応立体ダイナミクス
Author(s)	津田, 泰孝
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73514
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　津田　泰孝　　）	
論文題名	銅合金単結晶表面の初期酸化過程における酸化物生成プロセスと化学反応立体ダイナミクス

論文内容の要旨

固体表面における酸化反応による腐食は、酸素分子が表面において解離吸着したのち、固体内部へと拡散することにより進行する。この過程において、酸素分子の並進エネルギーならびに回転状態等の内部状態が反応に大きく影響するため、表面酸化反応の理解のためにはそれらを制御した実験が必要となる。そこで、銅合金表面の酸化反応に注目し酸素分子の並進エネルギー、回転状態が及ぼす効果、ならびに合金化による表面の電子状態の変化が表面の解離吸着反応ならびに酸化物生成過程にどのような影響を与えるのかを調査した。本論文では、分子の 1. 並進運動、2. 回転運動 のそれぞれに注目した以下の2つの実験について述べる。

1.　超熱酸素分子線による酸化物生成

解離吸着が直接反応過程で起こるような並進エネルギーの高い酸素分子による合金表面酸化過程を理解するため、超熱酸素分子線により合金表面を酸化し、高分解能光電子分光(XPS)測定により酸化状態を調査した。

実験は、SPring-8 BL23SUに設置された日本原子力開発機構の表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行った。合金試料はCu_3Au(111)、Cu_3Pd(111)、Cu_3Pt(111)を用いた。清浄化した試料表面に並進エネルギーを制御した超音速酸素分子線を照射し、酸化表面のXPSスペクトルを測定した。酸化時の表面温度は300および500 Kである。

O-1sスペクトルの面積強度から得たアップテーク曲線から、2.3 eVの分子線による酸化初期の反応性はCu_3Pd(111) > Cu_3Au(111) > Cu_3Pt(111)であることがわかった。一方、金属表面における反応性にはdバンド中心の位置が指標となることが知られているがCu_3Pt(111)の反応性の低さはdバンド中心の位置から予測される結果に反する結果であった。O-1sスペクトルの解析から、このCu_3Pt(111)表面における反応性の低さは、銅酸化物CuOが反応初期から表面に生成しているためであることがわかった。

表面温度300 K、分子線エネルギー2.3 eVにおいてCu(111)表面ではCu_2Oが生成する。一方、Cu_3Pd(111)、Cu_3Pt(111) 表面における生成物はCuOであった。さらにCu_3Au(111)表面においては、酸化物はほとんど生成しない。このように合金成分によって異なる酸化物が表面に生成することは、合金化による電子状態の変化が酸化物生成に影響することを示している。

2.　初期O_2吸着反応における立体効果

解離吸着過程において、飛来する酸素分子の回転軸の向きの違いが及ぼす影響を調べるため、分子回転軸方向を制御した分子線をCu_3Au合金表面に照射し、Cu(110)表面と回転軸方向ごとの吸着確率を比較した。

実験は物質・材料研究機構の状態選別酸素分子ビーム発生装置により行った。Cu(110)表面、およびCu、Au原子が2列ずつ交互に並んだ構造をとるCu_3Au(110)-(4 x 1)表面に対し、酸素分子の回転軸方向を表面垂直(Helicopter)、結晶[001]方位(Cartwheel Z)ならびに[$\bar{1}$10](Cartwheel Y)方位を向くように制御して照射し、King and Wells法によって各回転軸方向における吸着確率を測定した。

Cu(110)表面において、分子線の並進エネルギー0.3 eV以下においてはCartwheelよりもHelicopterの方が、高い吸着確率を示した。また、Cartwheel Z およびCartwheel Yの2方向についても吸着確率がわずかに異なった。以上のことは、吸着状態に至るまでに存在する活性化障壁の高さが、表面に対する分子軸の向きに依存して異なることを反映している。一方で、分子線の並進エネルギー0.3 eV以上においてはいずれの回転軸方向においても同じ吸着確率を示し、さらにその値はエネルギーによらずほぼ一定となった。この結果は、活性化障壁以上のエネルギーを持った分子は、非断熱的な遷移により分子状吸着状態に移行することを示唆している。

一方、Cu_3Au(110)表面においては、不活性なAuとの合金化により、それぞれの回転方向における吸着確率がCu単体と比較して大きく減少した。また、この表面ではCartwheel Z およびCartwheel Yの2方向の間に吸着確率差が見られなかった。このことには、Auとの合金化による分子状吸着状態の不安定化が影響している。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　津田　泰孝　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	岡田　美智雄
	副 査	教授	小林　光
	副 査	教授	奥村　光隆

論文審査の結果の要旨

金属の腐食は、世界の GDP の数％を失わせる重要な問題である。津田氏は、特に重要な腐食過程の一つである酸素による金属表面の酸化過程の基礎研究に取り組んだ。酸素による酸化過程は、酸素分子の並進エネルギーならびに回転状態等の内部状態が反応に大きく影響するため、詳細な理解のためにはそれらを制御した研究が必要となる。津田氏は、特殊な分子ビーム技術を用いて酸素分子の 1. 並進運動、2. 回転運動 のそれぞれに注目した以下の 2 つの研究を行い、酸化過程を解明した。

1. 高エネルギー酸素分子ビームによる酸化物生成過程の解明

津田氏は、並進エネルギーの高い酸素分子ビームを用いて、Cu、Cu_3Au、Cu_3Pd、Cu_3Pt の酸化反応を行い、それらの酸化過程をシンクロトロン放射光を用いた高分解能光電子分光測定により追跡し比較している。研究手法は分子ビーム技術と放射光光電子分光を組み合わせた新しい手法である。その中で、耐腐食性保護膜の形成機構の解明や合金の電子状態に依存した Cu 酸化物生成過程の解明を行っている。このように合金の酸化物生成過程を系統的に明らかにして、理学的に価値の高い新しい知見を得ている。

2. 初期酸化反応過程における立体効果

酸化反応は、表面で酸素分子が解離吸着をするところから始まる、津田氏はその初期過程に着目し、Cu 表面での解離吸着過程における酸素分子の向きの効果を実験的に解明し、合金化の効果も解明している。研究は、新しい手法である状態選別酸素分子ビーム発生装置を用いて行っており、表面に衝突する酸素分子の回転軸の向きを制御している。Cu 表面においては、O_2 分子回転軸が表面に対して平行な分子(Cartwheel 型)よりも表面に対して垂直な分子(Helicopter 型)の方が、高い吸着確率を示すことを発見した。また、吸着確率が分子回転軸の表面方位に依存することも発見した。その結果、吸着状態に至るまでに存在する活性化障壁の高さが、表面に対する分子軸の向きに依存していることを実験的に証明した。さらに Cu_3Au 合金表面では、吸着確率の並進エネルギー依存性が Cu とは異なり、また立体効果についても異なっていることも見出し、合金化の効果として解明している。このように理学的に価値の高い新しい知見を得ている。

以上にように本論文は合金の酸化反応の理解に大きく貢献している。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。