

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630488

研究課題名(和文)極微量アルカリ金属の特異な吸着状態の解明

研究課題名(英文)Elucidation of specific adsorption states for ultra-trace-level alkali metals

研究代表者

馬場 祐治 (Baba, Yuji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島事業管理部・囑託

研究者番号：90360403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：土壌、粘土鉱物などに吸着した放射性セシウム(Cs)の化学結合状態を明らかにするため、酸化物および層状酸化物(マイカ)に吸着した極微量Csおよび他のアルカリ金属についてX線光電子分光法(XPS)測定を行った。X線の全反射条件でXPSを測定することにより、1 cm²あたり100ピコグラム(200ベクレルのCs-137に相当)までの極微量Csの測定が可能となった。XPSスペクトルの内殻結合エネルギーの化学シフトを点電荷モデルで解析した結果、マイカ表面に吸着した極微量のアルカリ金属は、極微量になるほど、基板と吸着原子間のイオン結合性が大きいことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate chemical states of radioactive cesium adsorbed on soil and clay, X-ray photoelectron spectra (XPS) were measured for ultra-trace cesium and the other alkali metals adsorbed on oxides and layered oxides (mica). When X-ray was irradiated under total reflection condition, ultra-trace level cesium down to 100 pg/cm² corresponding to 200 Bq of Cs-137 could be measured by XPS. Core-level chemical shifts in XPS spectra for alkali metals adsorbed on mica were analyzed on the basis of a point-charge model. As a result, it was elucidated that chemical bonds between alkali metals and mica become ionic with the decrease in the thickness of the adsorbed layer.

研究分野：表面化学

キーワード：セシウム アルカリ金属 吸着 X線光電子分光法 全反射 放射光

1. 研究開始当初の背景

(1) 2011年3月に発生した福島第一原子力発電所の事故により、種々の放射性核種が環境中に放出された。これらの放射性核種の中で、特に放射性セシウム (^{137}Cs および ^{134}Cs) による土壤汚染が問題となっている。これまでの研究で、放射性セシウムは土壤中の粘土鉱物に強く吸着し、容易に脱離しないことがわかってきており、そのため除染が思うように進んでいなかった。

(2) 放射性セシウムが、なぜ強く吸着するかを調べるため、粘土鉱物中に非放射性セシウムを吸着させ、その吸着構造や化学結合状態が多く研究者によって調べられてきた。しかし放射性核種の量は、これらの研究で用いられたセシウムの量より数桁少ないため、放射性セシウムに特有な化学結合状態や粘土鉱物との強い化学結合の起源は明らかでなかった。

2. 研究の目的

放射性セシウムの量は極めて少ないため、極微量のセシウムおよび他のアルカリ金属の化学結合状態を直接分光的手法により観測するため、X線の全反射現象を用いたX線光電子分光法(XPS)に関する検討を行う。同手法を用い、粘土鉱物の主成分である酸化物(SiO_2 , Al_2O_3)および層状酸化物(マイカ)を試料とし、これらの表面に吸着した極微量のセシウムおよび他のアルカリ金属の化学結合状態を明らかにする。これにより、放射性セシウムの強い化学結合の起源を解明する。

3. 研究の方法

(1) 試料

基板には、粘土鉱物の主成分である酸化物(SiO_2 , Al_2O_3)およびセシウムの吸着サイトと考えられている層状酸化物(マイカ)を用いた。基板を20 mM/lのCsCl(またはNaCl、RbCl)溶液に浸漬させアルカリ金属を吸着させた。また吸着後、基板を種々の方法で洗浄しアルカリ金属を脱離させた。

(2) 測定法

主な実験は高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設(KEK-PF)で行った。放射光の蓄積リングから発生する軟X線を用いたX線光電子分光法(XPS)により、表面吸着量およびアルカリ金属の化学結合状態を測定した。表面の検出感度を上げるため、X線を表面すれすれの角度(入射角:約0.2度)で入射し、X線の全反射条件で測定を行った。

4. 研究成果

(1) 全反射XPSの検討

3 keVのX線を照射したとき、X線の全反射が起こる臨界角を計算した結果、 SiO_2 では 0.57° 、 Al_2O_3 (サファイア)では 0.78° であった。また組成 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ のマイカでは

0.65° であった。以上のことから、X線の入射角を臨界角以下の 0.2° とし、XPSを測定した。

図1に2つのX線入射角で測定した SiO_2 のXPSスペクトルを示す。黒線は入射角 35° 、赤線は入射角 0.2° の全反射条件である。Cs 3d光電子ピークの領域(矢印で図示)のバックグラウンドは、全反射条件にすることにより入射角 35° の場合に比べて10分の1以下に低下し、これによりセシウムの検出感度が著しく向上した。セシウム吸着後の基板を洗浄

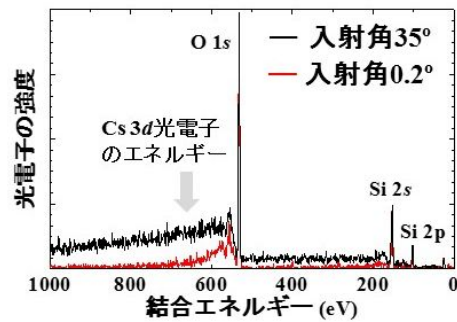


図1 SiO_2 の光電子スペクトル

した試料を用いて、セシウムの検出限界を求めたところ、 SiO_2 およびマイカ表面では、約100ピコグラム/cm²であった。仮にこのセシウムが、すべて ^{137}Cs (半減期:30.2年)であるとすると、この量は200ベクレルに相当する。このことから、全反射を用いたXPSにより、放射性核種の量に匹敵する極微量のセシウムの化学結合状態観察が可能であることが分かった。

(2) 酸化物表面に吸着したセシウムのXPS

酸化物基板(SiO_2 , Al_2O_3)にセシウムを吸着させ、吸着後の基板を水洗浄、水浸漬、超音波洗浄、酸による洗浄など、種々の条件で洗浄し、セシウムの吸着量および化学結合状態を全反射XPSにより測定した。セシウムの吸着量は、Cs 3dと基板のSi 1s(またはAl 1s)の光電子ピーク強度比から求めた。

図2にXPSスペクトルにおける酸化物表面のCs $3d_{5/2}$ ピークの結合エネルギーとセシウム吸着量の関係を示す。吸着量が0.01層以上では、Cs $3d_{5/2}$ の結合エネルギーは基板の種類や吸着量によらず、ほぼ一定であった。この

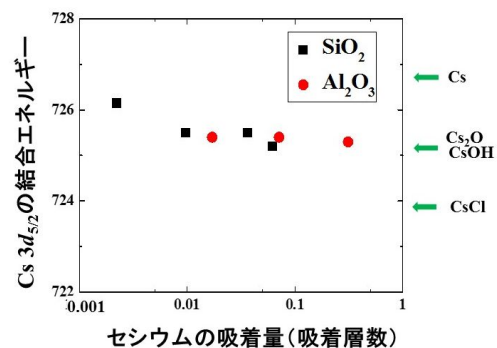


図2 酸化物表面に吸着したセシウムのCs $3d_{5/2}$ 結合エネルギーと吸着量の関係

結合エネルギーは、図の右側に示した標準試料のエネルギーと比較すると、酸化セシウム (Cs₂O) または水酸化セシウム (CsOH) によるものと考えられる。吸着量によらずエネルギーが一定であることは、セシウムと基板間は弱いファン・デア・ワールズ力で結合していることを示唆している。実際、酸化物に吸着したセシウムは超音波洗浄により容易に脱離し、次に述べるマイカ表面に比べて、セシウム 基板間の結合は弱いことがわかった。

(3) マイカに吸着したアルカリ金属の XPS

天然マイカ (雲母) および人造マイカ (組成: KMg₃AlSi₃O₁₀F₂) を試料とし、セシウムまたは他のアルカリ金属 (Na, Rb) を吸着させた試料および洗浄後の試料について全反射 XPS を測定した。

図 3 に、種々の洗浄条件における人造マイカ表面のアルカリ金属の吸着量を示す。酸化物の場合は、超音波洗浄することによりセシウムは完全に脱離したが、マイカの場合は

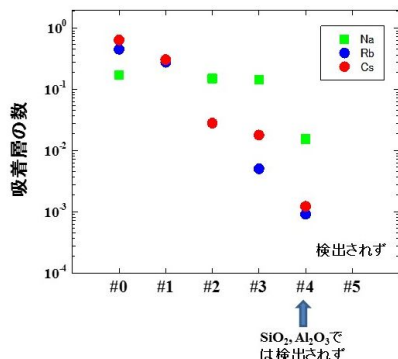


図3 種々の洗浄条件におけるマイカ表面のアルカリ金属の吸着量。#0: 洗浄前、#1: 1回水洗、#2: 2回水洗、#3: 水に浸漬、#4: 超音波洗浄、#5: 酢酸洗浄

0.001 層のセシウムが観測された。このことは、セシウムがマイカに強く吸着することを示している。

図 4 にアルカリ金属 (Na, Rb, Cs) の吸着量と XPS で測定した内殻結合エネルギーの関係を示す。吸着量の減少にとともに、Na の内殻結合エネルギーは高エネルギー側にシフトした。一方、Rb, Cs では逆に低エネルギー

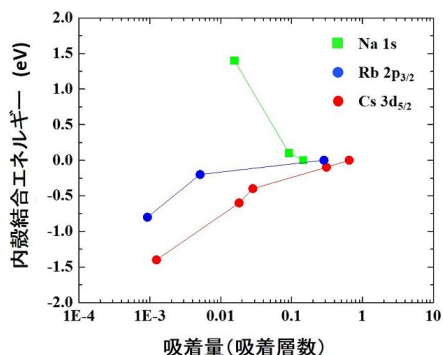


図4 マイカ表面のアルカリ金属の吸着量と内殻結合エネルギーの関係

側にシフトした。これらのエネルギーシフトを点電荷モデルで解析した結果、いずれのアルカリ金属においても、吸着量の減少にとともに、金属 基板間の分極が大きくなり、イオン結合性が増すことが明らかとなった。これは極微量になると、吸着原子が単独で存在するため隣の吸着原子との相互作用が弱められることに起因する。以上のことから、粘土鉱物中のマイカなど層状酸化物に吸着した極微量アルカリ金属のイオン結合性が増すことが、放射性セシウムが土壤中に強く吸着する要因のひとつであることが明らかとなった。

本研究により、全反射 XPS を用いることにより、半減期 30.2 年の ¹³⁷Cs に関して、放射性セシウムの量に匹敵す極微量セシウムの化学結合状態を直接観察することが可能となった。本手法は、今後同程度の半減期を持つ放射性核種 (たとえば ⁹⁰Sr: 半減期 28.8 年) の化学結合状態や化学的挙動の測定にも応用が可能である。また今後、X 線の集光条件や電子分光器の検出系の改良を行えば、フェムトグラムレベルの原子の吸着状態観察も可能と考えられ、これにより ¹³¹I、^{110m}Ag など、他の放射性核種の化学的挙動の解明へと発展すると期待できる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 22 件)

A. Narita, K. Fujii, Y. Baba, I. Shimoyama, Use of a DNA film on a self-assembled monolayer for investigating the physical process of DNA damage induced by core electron ionization, *Int. J. Radiat. Biol.*, 査読有, 掲載決定 (2016).

DOI: 10.1080/09553002.2016.1179812.

平尾 法恵, 下山 巖, 馬場 祐治, 和泉 寿範, 岡本 芳浩, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 真空加熱による粘土鉱物からのセシウム脱離挙動: 放射光を用いた X 線光電子分光法及び昇温脱離法による分析, *分析化学*, 査読有, **65** (2016) 259-266.

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/bunsekikagaku/-char/ja/>

M. Honda, I. Shimoyama, Y. Okamoto, Y. Baba, S. Suzuki and T. Yaita, X-Ray absorption fine structure at the cesium L₃ absorption edge for cesium sorbed in clay minerals, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **120** (2016) 5534-5538.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12378

M. Honda, I. Shimoyama, Y. Baba, S. Suzuki, Y. Okamoto and T. Yaita, Development of a fluorescence XAFS system in the soft X-ray region toward operando conditions using a polycapillary X-ray lens, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **14** (2016) 35-38.

DOI: 10.1380/ejsnt.2016.35

T. Sekiguchi, Y. Baba, N. Hirao, M. Honda, T. Izumi and H. Ikeura-Sekiguchi, Observation of oriented organic semiconductor using photo-electron emission microscope (PEEM) with polarized synchrotron, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, **622** (2015) 44-49.
DOI: 10.1080/15421406.2015.1096989
I. Shimoyama and Y. Baba, Thiophene adsorption on phosphorus- and nitrogen-doped graphites: Control of desulfurization properties of carbon materials by heteroatom doping, *Carbon*, 査読有, **98** (2015) 115-125.
DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.094
Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao and T. Izumi, Interaction between ultra-trace amount of cesium and oxides studied by total-reflection X-ray photoelectron spectroscopy, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **13** (2015) 417-421.
DOI: 10.1380/ejsnt.2015.417
Md. Abdul Mannan, Y. Baba, T. Kida, M. Nagano and H. Noguchi, Synthesis of hexagonal boron carbonitride without nitrogen void defects, *Materials Sciences Applications*, 査読有, **6** (2015) 353-359.
DOI: 10.4236/msa.2015.65041
M. Honda, Y. Baba, I. Shimoyama and T. Sekiguchi, A fluorescence XAFS measurement instrument in the soft X-ray region toward observation under operando conditions, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, **86** (2015) 035103 (5 pages).
DOI: 10.1063/1.4913653
S. Entani, L. Yu. Antipina, P.V. Avramov, M. Ohtomo, Y. Matsumoto, N. Hirao, I. Shimoyama, H. Naramoto, Y. Baba, P.B. Sorokin and S. Sakai, Contracted interlayer distance in graphene/sapphire heterostructure, *Nano Research*, 査読有, **8** (2015) 1535-1545.
DOI: 10.1007/s12274-014-0640-7
I. Shimoyama, T. Hakoda, A. Shimada and Y. Baba, Influence of configuration at dopant sites on catalytic activity of phosphorus-doped graphite, *Carbon*, 査読有, **81** (2015) 260-271.
DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.057
R. Shinoda, N. Hirao, Y. Baba, A. Iwase and T. Matsui, Effect of doping for epitaxial $(\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ thin films with Yb, *Materials Transactions*, 査読有, **55** (2014) 1521-1524.
DOI: 10.2320/matertrans.M2014194
石山 新太郎, 馬場 祐治, 藤井 亮, 中村 勝, 今堀 良夫, BNCT リチウムターゲット表面への N_2 ガスによる Li_3N 膜の直接合成, *日本金属学会誌*, 査読有, **78** (2014) 137-141.

DOI: 10.2320/jinstmet.J2013068
S. Ishiyama, Y. Baba, R. Fujii, M. Nakamura and Y. Imahori, Surficial chemical states of Li_3N synthesized on lithium target for boron neutron capture therapy, *Materials Transactions*, 査読有, **55** (2014) 539-542.
DOI: 10.2320/matertrans.M2013257
Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao and T. Sekiguchi, Structures of quasi-freestanding ultra-thin silicon films deposited on chemically inert surfaces, *Chem. Phys.*, 査読有, **444** (2014) 1-6.
DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.09.011
I. Shimoyama, N. Hirao, Y. Baba, T. Izumi, Y. Okamoto, T. Yaita and S. Suzuki, Low-pressure sublimation method for cesium decontamination of clay minerals, *Clay Science*, 査読有, **18** (2014) 71-77.
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009892224>
I. Shimoyama, Y. Baba and T. Sekiguchi, A polarization rule on atomic arrangements of graphite-like boron carbonitride, *Carbon*, 査読有, **71** (2014) 1-10.
DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.066
Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao and T. Sekiguchi, Structure of ultra-thin silicon film on HOPG studied by polarization dependence of X-ray absorption fine structure, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **594** (2014) 64-68.
DOI: 10.1016/j.cplett.2014.01.025
M. Honda, Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama and N. Hirao, Electrochemical immobilization of bio-molecules on gold surface modified with mono-layered L-cysteine, *Thin Solid Films*, 査読有, **556** (2014) 307-310.
DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.033
平尾 法恵, 馬場 祐治, 関口 哲弘, 下山 巖, 微調整機構付きポリキャピラリーを用いた軟 X 線の集光とその高速化学状態分析への応用, *分析化学*, 査読有, **63** (2014) 53-58.
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.63.53

[学会発表](計 21 件)

馬場 祐治, 下山 巖, 平尾 法恵, 全反射 X 線光電子分光法による超微量 Na, Rb, Cs の吸着状態解析, 量子ビームサイエンスフェスタ, 2016 年 3 月 15 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)
下山 巖, 馬場 祐治, 共役系炭素材料へのリンドーピングによる吸着脱硫特性の向上, 量子ビームサイエンスフェスタ, 2016 年 3 月 15 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)
Y. Baba, Structure of ultra-thin silicon and silicon carbide probed by X-ray absorption spectroscopy, 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016, 2016 年 3 月 6 日,

Singapore (Singapore)

馬場 祐治, 下山 巖, 平尾 法恵, 層状酸化物に収着した極微量アルカリ金属の結合状態, 第 29 回日本放射光学会年会, 2016 年 1 月 10 日, 東京大学柏の葉キャンパス (千葉県柏市)

Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao, T. Izumi, Adsorption-desorption behavior of trace-level alkali metals on oxides and micaceous oxides, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 19 日, Honolulu (USA)

A. Narita, K. Fujii, A. Yokoya, Y. Baba, I. Shimoyama, Immobilization of oligonucleotide on oxide surface through organic layers as an anchor, The 7th International Symposium on Surface Science, 2015 年 11 月 2 日, くにびきメッセ (島根県松江市)

M. Honda, I. Shimoyama, Y. Baba, S. Suzuki, Y. Okamoto, T. Yaita, Development of fluorescence XAFS system in soft X-ray region toward operando condition using a polycapillary X-ray lens, The 7th International Symposium on Surface Science, 2015 年 11 月 2 日, くにびきメッセ (島根県松江市)

Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao, T. Izumi, Interaction between ultra-trace amount of alkali metals and oxides studied by total-reflection X-ray photoelectron spectroscopy, The 7th International Symposium on Surface Science, 2015 年 11 月 2 日, くにびきメッセ (島根県松江市)

本田 充紀, 下山 巖, 馬場 祐治, 岡本 芳浩, 鈴木 伸一, 矢板 毅, Cs L₃ 吸収端 NEXAFS 測定による粘土鉱物中におけるセシウムイオンの共有結合性の寄与, 第 8 回 XAFS 討論会, 2015 年 7 月 15 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市)

下山 巖, 平尾 法恵, 馬場 祐治, 和泉 寿範, 岡本 芳浩, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 環境放射能除染学会 第 4 回研究発表会・国際シンポジウム, 2015 年 7 月 8 日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

T. Sekiguchi, Y. Baba, M. Honda, N. Hirao, H. Ikeura-Sekiguchi, Oriented organic semiconductors revealed using photo-electron emission microscopy with linearly polarized light and X-rays, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2015 年 6 月 22 日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

A. Narita, K. Fujii, A. Yokoya, Y. Baba, I. Shimoyama, Immobilization of oligonucleotide on inorganic surface through organic layers as an anchor, 8th International

Symposium on Physical, Molecular, Cellular, and Medical Aspects of Auger Processes, 2015 年 5 月 20 日, 日本原子力研究開発機構関西光科学研究所 (京都府木津川市) 成田 あゆみ, 藤井 健太郎, 横谷 明徳, 馬場 祐治, 下山 巖, 自己組織化単分子膜を介した無機表面へのオリゴヌクレオチドの固定化, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)

Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao, T. Sekiguchi, Structures of quasi-freestanding ultra-thin silicon films deposited on chemically inert surfaces, 1st Annual World Congress of Smart Materials-2015, 2015 年 3 月 24 日, Busan (韓国)

馬場 祐治, 下山 巖, 平尾 法恵, 和泉 寿範, 酸化物および雲母表面に吸着した極微量 Cs の結合状態, 第 3 回物構研サイエンスフェスタ, 2015 年 3 月 17 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

成田 あゆみ, 藤井 健太郎, 横谷 明徳, 馬場 祐治, 下山 巖, 有機自己組織化膜をアンカーとした透明酸化物表面へのオリゴヌクレオチドの固定化, 2015 年 3 月 17 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

馬場 祐治, 下山 巖, 平尾 法恵, 和泉 寿範, 全反射 X 線光電子分光法による酸化物表面に吸着した極微量セシウムの結合状態解析, 第 28 回日本放射光学会年会, 2015 年 1 月 11 日, 立命館大学びわこくさつキャンパス (滋賀県草津市)

下山 巖, 平尾 法恵, 馬場 祐治, 岡本 芳浩, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 和泉 寿範, パーミキュライトからの Cs 除去における真空溶融塩処理の利点, 第 46 回溶融塩化学討論会, 2014 年 11 月 13 日, かずさアカデミアホール (千葉県更津市)

平尾 法恵, 下山 巖, 馬場 祐治, 和泉 寿範, 岡本 芳浩, 矢板 毅, 鈴木 伸一, 真空溶融塩処理による粘土鉱物からの Cs 脱離挙動: NaCl / CaCl₂ 溶融塩と反応させたパーミキュライトの昇温脱離ガス分析, 第 58 回粘土科学討論会, 2014 年 9 月 26 日, 福島市 A・O・Z (福島県福島市)

T. Sekiguchi, Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao, M. Honda, T. Izumi, H. Ikeura-Sekiguchi, Photoelectron emission microscopy (PEEM) for thin films of oriented organic semiconductor using polarized excitation, 2014 年 9 月 21 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 祐治 (BABA, Yuji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発
機構 福島研究開発部門 福島事業管
理部・嘱託
研究者番号：90360403

(2) 研究分担者

下山 巖 (SHIMOYAMA, Iwao)
国立研究開発法人日本原子力研究開発
機構 原子力科学研究部門 量子ビー
ム応用研究センター・研究主幹
研究者番号：10425572

平尾法恵 (HIRAO, Norie)
国立研究開発法人日本原子力研究開発
機構 原子力科学研究部門 量子ビー
ム応用研究センター・技術開発協力員
研究者番号：30600027