

Annual Report of Hydrogen Isotope Research  
Center, University of Toyama, JAPAN  
VOL 34 2014

富山大学水素同位体科学研究センター

# 研 究 報 告

第 34 卷

2014

富山大学水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER, UNIVERSITY OF TOYAMA

# 目 次

## 総 説

トリチウム計測技術の進展と今後の展望	……………	松 山 政 夫	……………	1
--------------------	-------	---------	-------	---

## 論 文

グロー放電発光分析法による炭素堆積層の分析	……………	波多野 雄 治 信 太 祐 二	……………	21
-----------------------	-------	--------------------	-------	----

多角バレルスパッタリング法における微粒子表面 修飾へのターゲット角度の影響と収率向上に向け た装置改良	……………	井 上 光 浩 桐 木 友 哉 本 多 祐 二 品 川 宏 治 阿 部 孝 之	……………	31
-----------------------------------------------------------	-------	-----------------------------------------------------	-------	----

## ノ ー ト

TiFe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> 水素化物の磁気特性	……………	赤 丸 悟 士 高 英 正 憲 原 西 村 正 克 彦 松 山 政 夫	……………	37
-------------------------------------------------	-------	----------------------------------------------	-------	----

溶媒洗浄と焼成による Pt ナノ粒子の PVP 保護ポリ マー除去	……………	田 口 明 長 岐 友 介 米 山 優 紀	……………	45
--------------------------------------	-------	-----------------------------	-------	----

## 技 術 報 告

NIM モジュールを用いた液体シンチレーション分析 器の構築	……………	原 正 憲 二 上 ひかり 阿 部 信 介	……………	51
-----------------------------------	-------	-----------------------------	-------	----

# I N D E X

## Review

M. MATSUYAMA

- Progress of Tritium Measurement Techniques and Future Prospects ..... 1

## Original

Y. HATANO, Y. NOBUTA

- Measurements of Carbon Deposition Layers using Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) ..... 21

M. INOUE, T. KIRIKI, Y. HONDA, K. SHINAGAWA, T. ABE

- Effects of Target Angle on Particle Surface Modification by the Polygonal Barrel-Sputtering Method and Its Improvement for Increasing Sample Yield ..... 31

## Note

S. AKAMARU, H. TAKA, M. HARA, K. NISHIMURA, M. MATSUYAMA

- Magnetic Properties of Hydrogenated  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$  ..... 37

A. TAGUCHI, Y. NAGAKI, Y. YONEYAMA

- Solvent washing and calcination for effective PVP-cap removal on Pt nanoparticles ..... 45

## Technical report

M. HARA, H. FUTAGAMI, S. ABE

- Construction of a Liquid Scintillation Analyzer with NIM components ..... 51

## 総 説

### トリチウム計測技術の進展と今後の展望

松山 政夫

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福3190

### **Progress of Tritium Measurement Techniques and Future Prospects**

Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,  
University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received May 29, 2015, accepted July 10, 2015)

#### **Abstract**

Research and development of technologies for the safe handling of high-level tritium are indispensable for realization of a thermonuclear fusion reactor, and tritium measurement techniques play an important role in this subject. More than 35 years have been spent for the studies in this field at the Hydrogen Isotope Research Center (HRC), University of Toyama. Nuclear fusion systems need new measurement techniques that work in the limited range of conditions with high tritium level, as well as at the environmental level, because nearly pure tritium is used as fuel particles in the fusion system. Therefore, new measurement techniques have been investigated so far at HRC, and some of them have already played a certain role in the research on tritium-material interactions, but they are not enough yet. Further studies on measurement techniques will be required to establish the ability for precise control of concentration, amount, and/or distribution of tritium under various conditions.

## 1. はじめに

トリチウムが自然界に存在することが確認されてから早や 80 年近く経過した。一方、我が国にトリチウムが初めて輸入されたのは今から 59 年前の 1956 年 11 月で、その利用目的は旧富山大学・文理学部物理化学教室での触媒化学における反応機構の解明に対するトレーサー利用であった。しかし、当時我が国にはトリチウム専用の測定器が未だない時代であり、計測器の開発から始まったようである<sup>1-2)</sup>。更に四半世紀が経過した 1980 年頃、名古屋大学プラズマ研究所において研究所の第 3 次将来計画としてトリチウムを反応物として用いる核反応プラズマ研究計画（通称、R 計画）が立案され、トリチウム安全取扱い技術が問題となっていた。また、1985 年にはジュネーブにおいて行われた米ソ首脳会談においてレーガン大統領とゴルバチョフ書記長との間で核融合エネルギー実用化のための国際協力が合意され、現在進行中の国際核融合実験炉（ITER 計画）の建設へとつながっている。これによりトリチウムが核融合炉燃料として現実味をおび、トリチウムの安全性確保及び有効利用の観点より、高濃度かつ大量トリチウムの計測技術の確立が不可欠となってきた。

富山大学におけるトリチウム計測技術の研究開発は、現センターの前身であるトリチウム科学センターが「核融合炉を目指した高濃度かつ大量トリチウムの安全取扱い技術の確立」を目途として 1980 年に設置されて以来、今日まで 35 年間継続的に精力的に検討してきた研究課題の一つである。研究を開始した当初はトレーサーレベルを対象としたトリチウム測定法のみであったが、現在では環境レベルから無担体レベルのトリチウム濃度まで測定が可能となっている。しかしながら、核融合炉環境においてトリチウムは種々の雰囲気中で存在することが可能であり、また色々な化学的及び物理的状态を取り得るため、これまでに研究開発された技術のみで全ての状態に対応することは未だ不十分であり、更なる改善・改良とともに新規計測法の開発に関わる検討が必須である。

今後のトリチウム計測技術の研究開発に対する指針を策定するにあたり、トリチウムの発見とともに放射性同位元素であることの確認がなされた頃以降に適用されている計測技術の概要を含め当センターにおけるこれまでのトリチウム計測技術の開発状況及び今後の展望について概説する。

## 2. トリチウムの発見とその同定

1931 年末に Urey らによって重水素が発見<sup>3)</sup>されて以来、三重水素の探索が質量分析法や分光学的手法を用いて行われたが<sup>4-7)</sup>、トリチウムは重水素の存在比に比べてはるかに低いこと、重水の濃縮不足及び使用した分析装置の感度不足等によりその同定には至らなかった。しかし、重水素が発見されてから僅か数年後に Lozier や Selwood らによって濃縮した重水中に微量の三重水素原子を含む水分子が存在することを質量分析計で示し<sup>8-9)</sup>、トリチウム計測に関わる歴史は幕を開けた。三重水素を”Tritium( $H^3$ )”という表現でその存在を示したのは Selwood が最初であろう。また、Alvarez らはトリチウムの存在とともにこの水素同位体が不安定物質（放射性物質）であることを電離箱による測定で示し<sup>10)</sup>、半減期は 10 年以上であるとした<sup>11)</sup>。これ以降、トリチウムの存在比率、 $\beta$ 線のエネルギースペクトル、半減期、蒸

Table 1. Historical change of half-life of tritium.

Year	Half-life, Years	References
1940	0.41±0.11	L.W. Alvarez and R. Cornog, Phys. Rev., <b>57</b> (1940) 248.
1940	>10	L.W. Alvarez and R. Cornog, Phys. Rev., <b>58</b> (1940) 197.
1940	31±8	R.D. O'Neal and M. Goldhaber, Phys. Rev., <b>58</b> (1940) 574.
1947	12.1±0.5	A. Novick, Phys. Rev., <b>72</b> (1947) 972.
1947	10.7±2.0	M. Goldblatt, E.S. Robinson and R.W. Spence, Phys. Rev., <b>72</b> (1947) 973.
1949	12.46±0.2	G.H. Jenks, J.A. Ghormley and F.H. Sweeton, Phys. Rev., <b>75</b> (1949) 701.
1950	12.46±0.1	G.H. Jenks, F.H. Sweeton and J.A. Ghormley, Phys. Rev., <b>80</b> (1950) 990.
1951	12.41±0.04	W.M. Jones, Phys. Rev., <b>83</b> (1951) 537.
1955	12.262±0.004	W.M. Jones, Phys. Rev., <b>100</b> (1955) 124.
1958	12.58±0.18	M.M. Povov, I. V. Gagarinskii, M.D. Senin, I.P. Mikhaleiko and I.M. Morozov, Atomnaya Energiya, <b>4</b> (1958) 296.
1963	12.355±0.010	J.F. Eichelberger, G.R. Grove and L.V. Jones, USAEC Report MLM-1160, Mound Laboratory, (1963).
1963	12.355±0.010	J.F. Eichelberger, G.R. Grove and L.V. Jones, USAEC Report MLM-1176, Mound Laboratory, (1963).
1966	12.31±0.13	J.S. Merritt and J.G.V. Taylor, Report AECL-2510, Chalk River Lab., 1966.
1967	12.346±0.002	K.C. Jordan, B.C. Blanke and W.A. Dudley, J. Inorg. Nucl. Chem., <b>29</b> (1967) 2129.
1967	12.25±0.08	P.M.S. Jones, J. Nucl. Mater., <b>21</b> (1967) 239.
1977	12.323±0.004	C.R. Rudy and K.C. Jordan, Progress Report MLM-2458, US DOE, Mound Lab., 1977
1980	12.43±0.05	M.P. Unterweger B.M. Coursey, F.J. Schima, and W.B. Mann, Int. J. Appl. Radiat. Isot., <b>31</b> (1980) 611.
1987	12.29±0.10	B. Budic and H. Lin, Bull. Am. Phys. Soc., <b>32</b> (1987) 1063.
1987	12.38±0.03	B.M. Oliver, H. Farrar IV and M.M. Bretscher, Appl. Radiat. Isot., <b>38</b> (1987) 959.
1987	12.32±0.03	J.J. Simpson, Phys. Rev. C, <b>35</b> (1987) 752.
1988	12.279±0.033	Y.A. Akulov, B.A. Mamyryn, L.V. Khabarin, V.S. Yudenich and N.N. Ryazantseva, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz., <b>14</b> (1988) 940.
1991	12.31±0.03	B. Budic, J. Chen and H. Lin, Phys. Rev. Lett., <b>67</b> (1991) 2630.
2000	12.33±0.03	M.P. Unterweger and L.L. Lucas, Appl. Radiat. Isot., <b>52</b> (2000) 527.
2000	4500±7 days (12.32±0.02 y)	L.L. Lucas and M.P. Unterweger, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., <b>105</b> (2000) 541.
2004	12.264±0.018	Yu.A. Akulov and B.A. Mamyryn, Phys. Letters B, <b>600</b> (2004) 41.
2006	4497±4 days (12.31±0.01 y)	Desmond MacMahon, Appl. Radiat. Isot., <b>64</b> (2006) 1417.

気圧及びβ線と共に放出されるニュートリノの質量測定<sup>12)</sup>並びにトレーサー利用等に関する研究が精力的に実施された。なお、それぞれの研究の実施に際しては研究目的・研究内容に応じた色々なトリチウム測定装置が適用されている。

### 3. 放射性物質である事の確認と半減期の測定

トリチウムが放射性物質であることを確認したのは、上述の Alvarez らの電離箱を用いた測定が最初であろう<sup>11)</sup>。この後から今日に至るまで多くの研究者によって色々な計測法でトリチウムの半減期が測定されてきた。これまでに報告された半減期の測定結果を Table 1 に示す<sup>13)</sup>。測定法としては、電離箱、比例計数管、液体シンチレーションカウンター、熱量計及び<sup>3</sup>He 測定法等が適用されている。現在知られている半減期に近い値が最初に求められたのはトリチウムの存在が確認されてから13年経過した1947年のNovickらの報告<sup>14)</sup>であり、12.1 ± 0.5 年が報告された。この後、種々の測定法により半減期の測定がなされ、最近報告されている半減期の推奨値としては 4497 ± 4 日が報告されている<sup>15)</sup>。

### 4. トリチウムのトレーサー利用

トリチウムの存在が確認されて以来、その最初の利用は水素のトレーサーとしてであった。これは重水素の利用と基本的には同じであるが、検出可能な追跡分子としての濃度が極めて低くても測定でき点に大きな相違がある。例えば、液体試料 1 cm<sup>3</sup> 中に 10<sup>7</sup> 個のトリチウムが存在すれば十分測定できる。トリチウムがトレーサーとして利用された最初の研究例としては、Allen らのフマル酸の酸化反応に関する研究や Harman らによる Menshutkin 反応が挙げられるであろう<sup>16-18)</sup>。この際のトリチウム測定には窓なしガイガー計数管が使用された。一方、我が国では富山大学の竹内らを中心とする研究グループが、金属上における水素化反応などの触媒反応の機作を解明する目的で元素状トリチウムやトリチウム化合物をトレーサーとして用いている。この際の元素状トリチウムの測定には比例計数管が使用された<sup>19)</sup>。また彼らはニッケル表面に吸着した水素（トリチウム）の分布状態を調べるために 1 μm 以上の空間分解能を有する電子顕微鏡オートラジオグラフを適用し、吸着トリチウムの多くが結晶粒内のステップ上に存在していることを世界で初めて視覚的方法によって示した<sup>20-21)</sup>。この他トリチウムをトレーサーとした利用は、理学、工学、農学、医学及び薬学等の広範な領域にまたがっており膨大な数の研究報告がなされている。

### 5. 核融合炉燃料としての利用

核融合炉は次世代の高密度エネルギー源として有望な候補であるが、その燃料には反応確率を考慮し重水素とトリチウムが使用される。これらの燃料粒子を反応物とした下記の核反応では質量欠損に伴う莫大なエネルギーを放出される。



この核融合反応を連続して起こすためには、燃料粒子の供給と排気を連続的に行い、炉心でプラズマ状態の燃料粒子を所定時間、高温かつ高密度に維持しなければならない。この場合、

100%近い純度の各燃料粒子がほぼ 1:1 の割合で炉心に注入される。即ち、トリチウム濃度は 50%であり、炉心では数%程度の核反応を起こすが、大部分はそのまま排気されて再処理プロセスで処理される。ここで重要な点の一つは燃料粒子の濃度測定であり、数十%以上の濃度の計測・制御が必要不可欠となる。これは上述のトレーサーレベルのトリチウム濃度の計測とは全く異なり、高濃度トリチウムの計測に対応できる新しいトリチウム計測法の開発が必要であることを意味している。

## 6. 核融合炉開発に向けてのトリチウム研究課題

核融合炉における高濃度トリチウムを安全に取扱うためには、Fig. 1 に示すように、環境レベルから 14 桁以上にも及ぶ極めて広範囲の濃度における測定が要求される。このような濃度範囲を単一の計測器で測定することは不可能であり、測定条件、目的及び濃度領域などに応じた計測器の準備が必要となる。また、トリチウムの化学形としては、基本となる元素状トリチウムに加え、水蒸気状や有機・無機化合物があり得るため、各トリチウム種の化学的状態や物理的状態に応じた計測器や計測法を選択できるように整備しなければならない。

以下に開発途中のものも含め現在利用されている種々の計測器又は計測法について述べる。なお、計測法を大きく分けると相対測定と絶対測定があるが、通常のトリチウム濃度管理には主として標準器で校正された測定装置による相対測定が適用されている。

### 6. 1 相対測定

#### (1) 気体状態のトリチウム濃度測定

気体状態のトリチウム濃度を測定するための計測器としては、Table 2 に示したように種々のものがあるが、汎用性の高い機器としては通気型の電離箱や比例計数管等が候補として挙

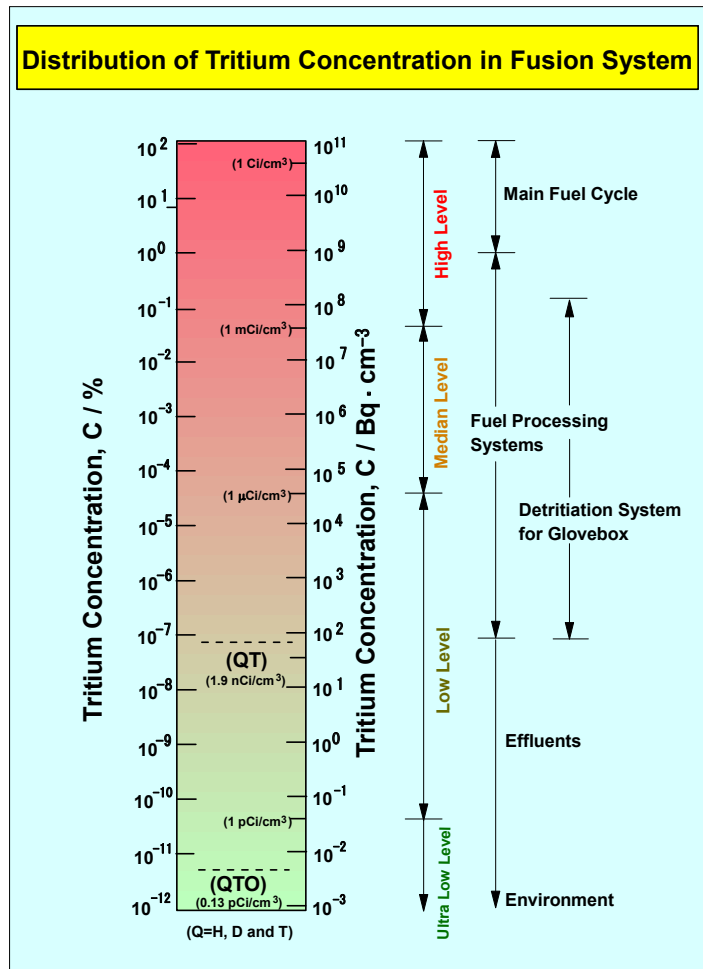


Fig. 1 Distribution of tritium concentration in a fusion reactor.



Table 2. A list of methods and techniques available for tritium measurement.

Method / Device	Common Working Range	physical state			Real-time Measurement	Remark
		gas	liquid	solid		
Volumetry	~ above 370 MBq	○	---	---	---	requirement of purity data
Gravimetry	~ above 3.7 GBq	---	△	△	---	requirement of purity data
Calorimeter	~ above 3.7 GBq	○	○	○	---	large amount of tritium
Mass Spectrometer	~ below 10 <sup>-3</sup> Pa	○	---	---	△	processing of exhaust gases
Gas Chromatography	~ below 37 GBq	○	---	---	---	processing of effluent gases
Infrared Absorp. Spectrom.	~ above 1 Pa	---	○	△	△	stability of infrared beam intensity
Laser Raman Spectrometer	~ above 100 Pa	○	---	△	△	stability of laser beam intensity
Electron Multiplier	~ below 10 <sup>-3</sup> Pa	○	---	△	△	processing of exhaust gases
Ionization Chamber	37 mBq/cm <sup>3</sup> - carrier free	○	---	---	△	depending on chamber volume
Proportional Counter	~ below 370 kBq	○	---	△	△	requirement of quenching gas
Inorg. Scinti. Counter	~ above 10 kPa	○	---	---	△	contamination of scintillator
Liquid Scintillation Counter	~ below 370 kBq	---	○	△	---	processing of liquid waste
Plastic Scintillation Counter	~ below 370 kBq	---	○	△	△	contamination of scintillator

Others: Autoradiography, Gas Flow Counter, Nuclear Magnetic Resonance, Nuclear Reaction, Electret Dosimeter, and so on.

げられる。これらのうち空気中のトリチウム濃度測定用として多用されているのは前者の計測器である。この計測器は、特別な増幅ガスなどを必要とせず、Fig. 2 に示すように内容積を適当に調節することにより、測定濃度範囲を変えることが可能である<sup>22)</sup>。現在、トリチウム取扱い施設用として市販されている電離箱の容積は3~30 dm<sup>3</sup>程度であり、測定下限濃度は10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup> Bq/cm<sup>3</sup>程度である。即ち、環境レベルに近い空気中濃度を連続測定するためには非常に便利な計測器である。但し、注意すべき点が一つある。環境中には自然放射能としてα線を放出するラドンが存在し、その濃度は1日の中でも変化する。このα線はトリチウムからのβ<sup>-</sup>線よりも遥かに電離能が大きいため、ラドン濃度の僅かな変化が電離箱で観測される電流値に大きな影響を与え、計測器の誤作動の原因になり得る。従って、トリチウム濃度監視装置として電離箱を使用する際にはトリチウムの使用開始前に設置場所における環境の影響を予め調べておく必要がある。

電離箱の適用性に関して、この計測器を直ちに高濃度トリチウムの取扱い装置等へ直接適用するには幾つかの問題がある。先ず、上で述べたように、環境レベル測定用電離箱は容積が大きいために、これを高濃度トリチウム測定用に適用した場合、電離箱内のトリチウムインベントリーが非常に大きくなり安全

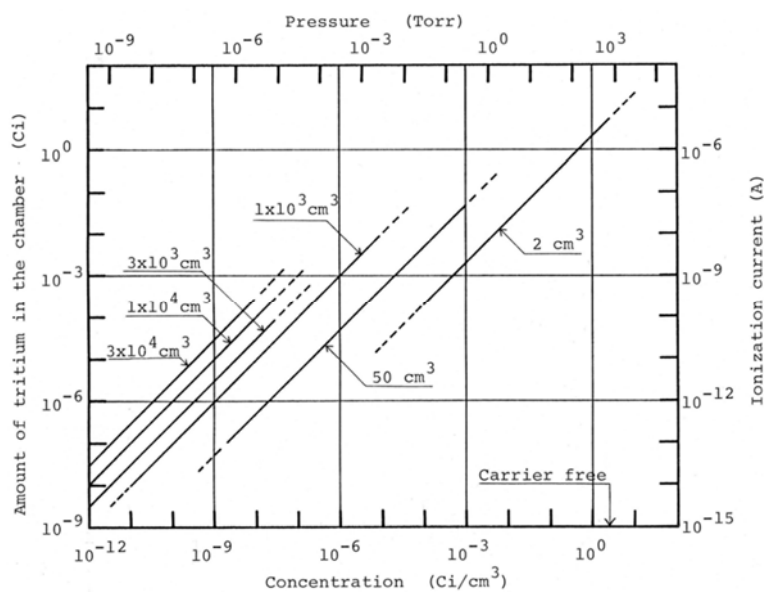


Fig. 2 Correlation between chamber volume and ionization current.

性の観点から問題がある。例えば、0.1%のトリチウム混合ガスを 3 dm<sup>3</sup>の電離箱に大気圧まで導入したとすると、電離箱内の総量は 288 GBq (37 GBq=1 Ci)以上に達する。従って、高濃度トリチウム測定用に電離箱を採用する際にはその容積を極力小さくしなければならない。

このような観点を考慮して松山らは高濃度トリチウム測定用として内容積が約 2 cm<sup>3</sup>の小容積電離箱を開発した<sup>23)</sup>。これは真空装置の接続部品として販売されているステンレス鋼製継手を利用し、絶縁物を介さずにトリチウム取扱い装置用として製作した超高真空装置に直接接続可能となっている。製作された小容積電離箱の写真を Fig. 3 に示す。なお、金属製の真空装置に電離箱を直接接続できるようにするためには電離電流の測定システムに若干の工夫が必要であり、測定システムの電氣的な接続図を Fig. 4 に示す。この小容積電離箱で観測されたトリチウム濃度と電離電流との関係を Fig. 5 に示す。両者の直線関係は無担体レベルの高濃度側から 6 桁に亘って見られ、製作された電離箱が高濃度トリチウム測定用電離箱として十分な適用性を有していることを示している。なお、本試験で使用されたトリチウムは重水素で希釈されたものであり、トリチウム混合ガスの全圧は 1 気圧に固定されている。本電離箱の基本仕様として、電離箱への印加電圧は 20 V 程度であり、高価な直流安定化電源を必要とせず、数本の電池等でも十分に対応できる特徴を有している。

2 番目の問題は、トリチウム混合ガスの全圧変化の影響である。電離電流値はトリチウムの割合が同じでも、Fig. 6 に示すように全圧の低下とともに 1 気圧付近から予測される電流値からのずれが大きくなる。これは電離箱内での β 線のエネルギーの消費割合が全圧の低下とともに小さくなるためである。従って、電離箱は全圧が大きく

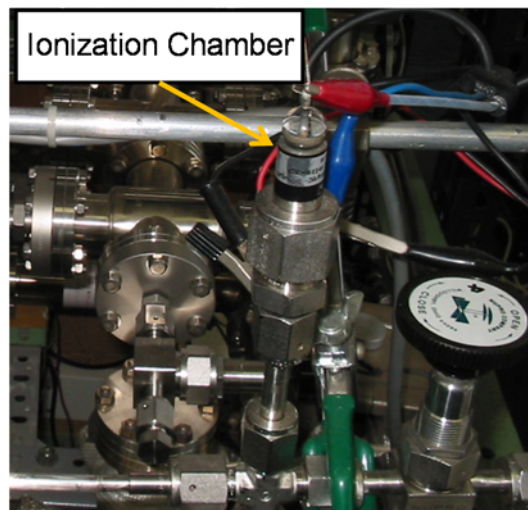


Fig. 3 Photo of a small ionization chamber.

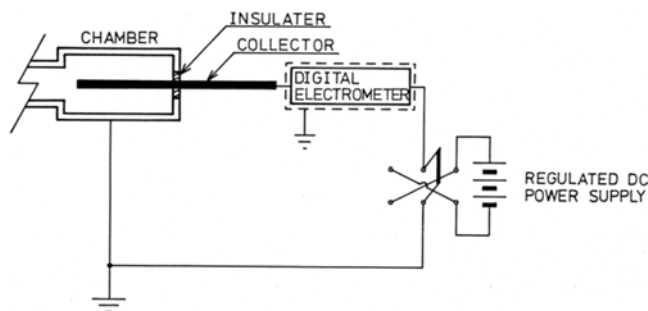


Fig. 4 Electrical connection of measurement system by a small ionization chamber.

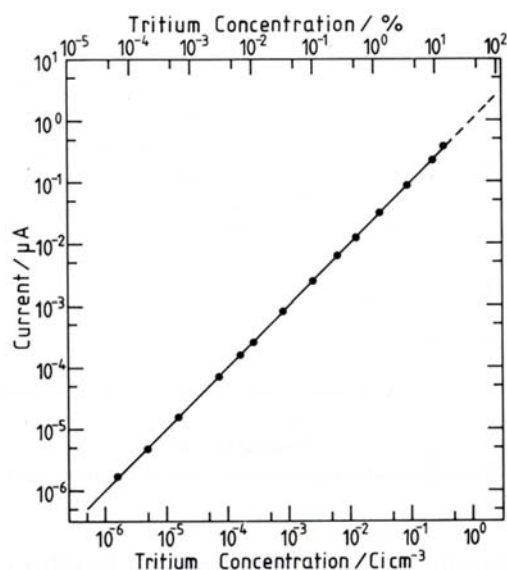


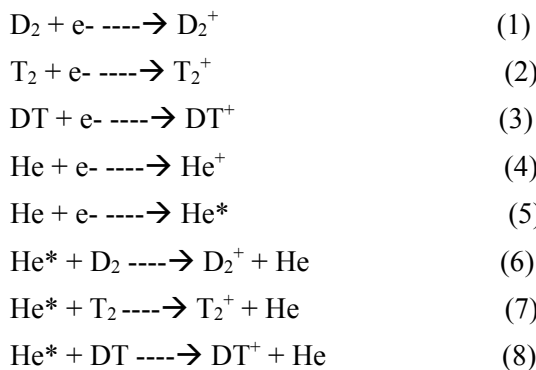
Fig. 5 Tritium-concentration dependence of ionization current.

変化するような場所には不向きである。

3番目の問題は電離箱内のガス組成の変化による影響である。電離電流の生成に大きく寄与するW値(放射線が気体中を通過すると陽イオンと自由電子が生成される。この際、陽イオンと自由電子対の1対あたりの平均生成エネルギーをW値という。多くの気体におけるW値は22~43 eVの範囲にある。)はトリチウムを含む被検気体を構成する種類や割合によって異なるために、計測中に組成変化が起こるような場合には、電離電流値から評価されるトリチウム濃度に大きな誤差をもたらす可能性があり、被検気体の大幅な組成変化が想定される場合には電離箱は不向きとなる。

4番目の問題は、核融合炉燃料サイクルにおいて特に問題となるJesse効果<sup>24)</sup>の影響である。炉心からの排ガスには、主成分である重水素やトリチウムの他に<sup>4</sup>He、<sup>3</sup>He及びトリチウム化合物(水蒸気や炭化水素等)が排出されてくる。このような混合ガスを電離箱で測定した場合、トリチウム濃度が同じでも混合ガス中の不純物濃度・組成に応じて見かけの電離電流が変化する。特に、<sup>4</sup>Heや<sup>3</sup>He濃度の影響は問題となる。

即ち、Table 3に示すように、ヘリウムの励起エネルギーレベルが水素同位体のイオン化エネルギーよりも高いため、次式に示すように、励起状態のヘリウム原子から水素同位体分子へのエネルギー遷移が起こる。なおHe\*はヘリウム原子の励起状態を表す。



(1)~(4)式のイオン化過程は通常のβ<sup>-</sup>線による電離作用に基づくものであるが、ヘリウムが混合している場合には(5)式の励起反応により、(6)~(8)式に基づくイオン化反応が起こり、ヘリウム濃度に応じて電離電流が増加する。なお、水素同位体以外の水蒸気や炭化水素等の不純物が共存すれば、(6)~(8)式と同様のイオン化が起こり得る。このような混合ガスにおける

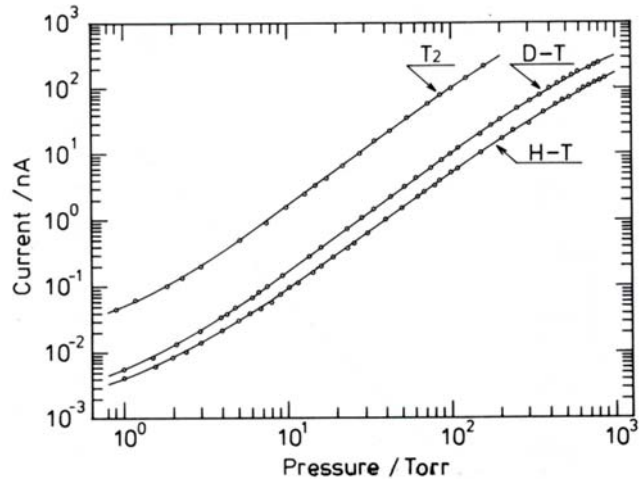


Fig. 6 Total pressure dependence of the ionization current. Tritium concentrations in H-T, D-T and T<sub>2</sub> gases are 4.6, 9.6 and 85 T-at.%, respectively.

Table 3. Excitation and ionization energy of hydrogen isotopes and helium.

Species	Energy/eV
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.43
HD <sup>+</sup>	15.44
D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.47
T <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.49
He*	19.82
	20.62
He <sup>+</sup>	24.59

ヘリウム共存効果に対する補正係数は Bortner らによって求められてはいるが<sup>25)</sup>、複数成分からなる被検気体の組成が短時間で変化するような場合は信頼し得る測定値を得ることが困難となる。

これらの問題を解消・軽減した気体状トリチウムの新しい計測法として、松山らは制動 X 線計数法を提案した<sup>26-28)</sup>。本計測法は、気体状トリチウムを閉じ込めている容器材料の表面構成原子と  $\beta^-$  線

との相互作用によって  $\beta^-$  線の運動エネルギーの一部は透過能の大きい制動 X 線や特性 X 線に転換されることを利用したもので、これらの X 線強度を測定することにより閉じ込め容器内のトリチウム量を評価しようとする方法である。設計・制作されたトリチウム閉じ込め容器の断面図が Fig. 7 に示されている。閉じ込め容器はベローズバルブを接続した真空装置用ステンレス鋼製 ICF フランジ、両面フランジおよびベリリウム窓付きフランジからできており、X 線の発生・透過窓には金コーティングしたベリリウム板がロー付けされている。内容積は約  $30 \text{ cm}^3$  であり、X 線強度は NaI(Tl)シンチレーションカウンターで計測される。

本装置を用いて X 線強度に対するトリチウム圧依存性を調べた結果が Fig. 8 に示されている。トリチウムの希釈率や希釈ガスが異なる 3 種類のトリチウムガスを使用して測定されているが、何れのトリチウムガスでも 2 kPa 以下では X 線強度が全圧（閉じ込め容器内のトリチウム量に比例する）に比例しており、これ以上の圧力ではトリチウムガス中での  $\beta^-$  線の自己吸収に依存して低圧からの予測強度よりも指数関数的なずれを示している。即ち、 $\beta^-$  線の自己吸収の度合いはトリチウムガスに混入が予測されるような気体の種類に対しては鈍感であり、トリチウム閉じ込め容器内の全圧を 2 kPa 以下に保持できれば、X 線強度の計測から直ちにトリチウム濃度を決定できる。また、2 kPa 以上においても全圧

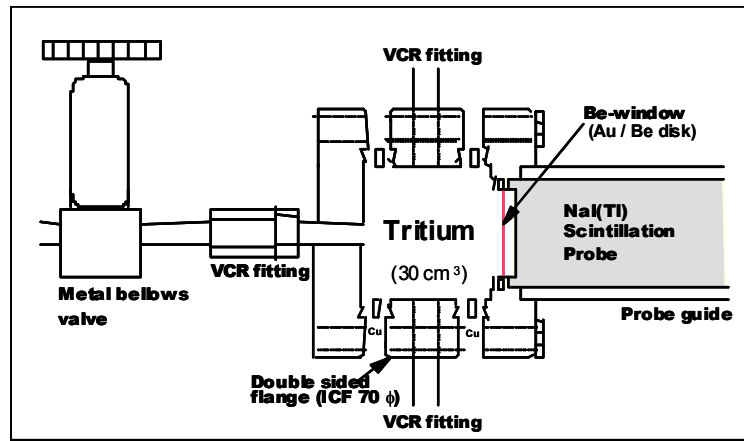


Fig. 7 Sectional view of the confinement-vessel of tritium gas.

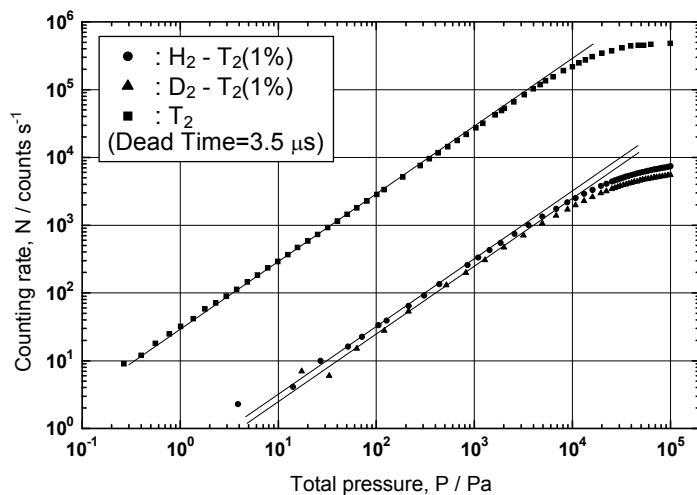


Fig. 8 Total pressure dependence of the X-ray intensity in gaseous tritium.

の情報をフィードバックすればトリチウム濃度を決定することも可能である。本計測法は、測定原理が極めて単純であり、測定装置の構造も単純なため堅牢で耐久性が高く、トリチウム濃度や温度等の過酷な条件下でも十分に適用可能であり、電離箱の代替計測法となり得る。

### (2) トリチウムの化学形測定

核融合炉に供給される燃料はトリチウム ( $T_2$ )及び重水素( $D_2$ )であるが、炉心から排出される気体の主成分は  $T_2$ 、DT、 $D_2$ 及び He であるが、HT、HD 及び  $H_2$ の混入も避けられない。更に、炉心では HTO、DTO や  $C_n(H_xD_yT_z)_m$ 等の化学形変換分子の生成も起こり、これらが燃料粒子とともに排出されてくることになる。このような混合ガスに含まれているトリチウム含有分子の同定には質量分析計が最適である。但し、分解能としてはトリチウムを含む全ての水素同位体分子やヘリウムの質量範囲 ( $m/e=1\sim6$ ) だけでも少なくとも  $10^5$  以上の分解能が必要であり、混合ガス中の全てのトリチウム含有分子を質量分析計で完全に分析することは困難なために分析前に混合ガスの分離・濃縮プロセスによる弁別作業が不可欠となる。化学形の同定のみならず各トリチウム含有分子の定量を行うためには各分子種に対する校正曲線を事前に作成しておく必要がある。更に、質量分析計を作動させるためには超高真空システムによる連続的な排気が行われる。即ち、トリチウム含有分子を含む気体の排気が行われるため、排気システムからトリチウムガスを回収するためのシステムを整備しておく必要がある。

トリチウム混合ガスを分離・濃縮したのち、元素状トリチウム成分(HT、DT 及び  $T_2$ )のみの混合ガス中の同位体組成はレーザーラマン分光法によってその場計測が可能である<sup>29-30)</sup>。但し、測定限界の分圧は計測用セル内の光路長に依存するが、ほぼ 0.1 kPa 以上である。また、HTO、DTO 及び  $T_2O$  等の同位体水の分圧計測については赤外分光法が適用可能である。 $D_2O(1206.1\text{ cm}^{-1})$ 及び  $T_2O(981.5\text{ cm}^{-1})$ の吸収ピークにおけるモル吸光係数は、それぞれ  $2.5\times 10^{-2}$ 及び  $3.8\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{mol}$  であると報告されている<sup>31)</sup>。

液体状態のトリチウム水の濃度測定には液体シンチレーションカウンターが専ら使用されており、その測定技術はほぼ完成している。測定条件にもよるが、普及型の液体シンチレーションカウンターでは  $10^4\sim 10\text{ kBq}/\text{cm}^3$ 程度のトリチウム水が測定可能である。なお、環境濃度レベルのトリチウム水を測定するには試料水の濃縮等の特別な前処理を必要とする。また、液体シンチレーターは可燃性液体であるため、防災の観点より注意が必要であり、測定後のトリチウムを含む廃液の保管・安全管理を忘れてはならない。

### (3) 測定環境の影響

先に述べたように、トリチウムから放出される  $\beta^-$ 線のエネルギーが極めて低いために、気体状トリチウムを計測するための検出器のほとんどは、その中に被検気体を直接導入するような流通型が採用されている。このため、検出器内部の表面にトリチウムが一部吸着・溶解し、検出器内部での滞留時間が非常に長くなるというメモリー効果を示す場合がある<sup>32-33)</sup>。例えば、トリチウムの化学形を調べるために質量分析計を用いた場合、その多くは高感度化を優先してイオン検出部に酸化物質二次電子増倍管が採用されている。従って、二次電子増倍管の表面にトリチウムが吸着すると、 $\beta^-$ 線によるノイズが発生し、低分圧の分子種の測

Table 4. Measurement methods of tritium retained on surface of materials.

Detector	Sensitivity / Bq · cm <sup>-2</sup>	Remark
Semiconductor	>30	Radiation Monitoring Devices-APD
	>10	PIN diode
Air-flowing proportional counter	>2	Prototype
Plastic scintillator	>1	Hugh Whitlock Ltd. VSC 5000 Vacuum Scintillation Counter
Gas-flowing proportional counter	>1.5	Harwell Instruments-Tritium Smear Monitor 9212-1
	>0.4	Berthold-LB1210 with LB6225 probe
	>0.08	Nuclear Measurement Corp. PC-55(smear)
Smear/LSC	>0.02	Assuming 10% removal
Nd:YAG laser/LSC	>0.02	Removal efficiency:65-95%
Windowless ionization chamber	>78	Ionization surface activity monitor
β-ray-induced X-rays/NaI	>50	Characteristic/bremsstrahlung X-rays induced by β-rays

定が困難となる。このようなメモリー効果の影響を低減するためには、トリチウム含有分子が吸着しないような材料を開発するか又は吸着しても直ちに脱離するような機構を装備するか何れかの方法しかない。しかし、前者のような特性を有する材料の探索は極めて困難であり、後者の方法に頼らざるを得ない。後者の方法の一つとして水銀ランプの光照射による光励起脱離の促進を利用した方法が三宅らによって提案され、その有効性が確認された<sup>34)</sup>。

この様な問題に加えて、Fig. 3 に示したような流通型の電離箱では検出器内のトリチウム量のみならず全圧もパラメータとなる場合がある。特に、トリチウムリサイクルシステムでは大気圧以下の減圧状態で運転されるシステムが多くなるであろう。従って、このような環境条件の場合には、全圧計からのデータをトリチウム計測器にフィードバックし、圧力依存性を補正する工夫が必要となる。

(4) 吸着・吸収トリチウムの弁別

これまで述べたトリチウム計測器は主として気体状態のトリチウムを測定対象とするものであったが、核融合炉材料の汚染あるいは除染という観点からは各種材料の表面に吸着あるいは内部に溶解した状態のトリチウム評価も非常に重要となる。トリチウムに曝された材料表面には吸着トリチウムが残留する。表面に吸着や残留するトリチウムを測定する方法としては、Table 4

に示すよう

Table 5. Measurement methods of the tritium amount/depth profile in materials.

に各種の検出器及び測定法がある<sup>35-37)</sup>。これらは

Method	Detectable depth	Lower detection limit	Remark
Calorimeter	-----	~10 mCi	Non-destructive, Large amount
Chemical etching	-----	~1 pCi	Loss of a sample, Choice of electrolyte
Nuclear reaction	~2 μm	~10 ppm	Large device
Backscattering	~0.1 μm	~10 <sup>21</sup> cm <sup>-3</sup>	Large device
β-ray-induced X-ray spectrometry	100~1000 μm	~1 μCi/cm <sup>2</sup>	Non-destructive, in-situ measurement amount and depth profile

大別すると2つに分けられる。即ち、1つは表面からトリチウムを拭取り法又は加熱法で採取して液体シンチレーションカウンターで測定する方法である。他はトリチウムが吸着した表面を直接測定する方法である。また、固体材料内のトリチウム深さ分布の測定を対象とした測定法は、Table 5 に示すように多くはない。電解エッチング法（化学エッチングを含む）は、測定によって試験材料を消失するが、トリチウム濃度分布を正確に評価する為の最も原理的な方法である。但し、本法は電解エッチングが可能な固体材料に限定され、均一エッチングを担保する為に材料ごとに電解液、電流密度及び電解温度等の条件を探索しなければならない。熱量計測法は、固体内のトリチウム濃度が高く、トリチウム量のみが必要な場合には有用である<sup>38-39)</sup>。一方、固体材料の表面層付近のトリチウム濃度測定には、大型設備を必要とするが、核反応法<sup>40)</sup>や後方散乱法<sup>41)</sup>等が適用可能である。但し、計測器のトリチウム汚染が起こる可能性があるので事前にその対策を検討しておく事が肝要である。

Table 4 に示したように、トリチウムによる材料表面の汚染状況を評価する簡便な方法の一つに”拭き取り法（スミア法）”がある。これは測定場所の  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  を専用の拭き取り紙で擦り、これを液体シンチレーションカウンターで測定する方法である。この方法は特定の場所が汚染されているかどうかを定性的ではあるが短時間で調べるために採用されている。但し、拭き取り効率が測定場所の材料や表面状態等に依存するために定量的評価には欠ける。

汚染状況をその場で測定するための表面汚染モニターとして特別な極薄窓を取り付けた比例計数管を検出器とするポータブル型の計測器が佐藤らによって開発され<sup>42)</sup>、市販されている。検出部の写真の一例を Fig. 9 に示す。 $\beta$ -線入射窓の膜厚は  $0.15 \text{ mg/cm}^2$  と極めて薄いため金属製のメッシュに保持して機械的強度を上げているが、計測中に膜が破れやすく取扱いには注意を要する。

このような汚染検査を主眼とした計測法の他に、定量性を向上させ且つ材料の表面と内部に存在するトリチウムを弁別して保持量を測定する方法として、筆者らが開発した” $\beta$ 線誘起 X 線計測法 (BIXS:  $\beta$ -ray-Induced X-ray Spectrometry)”がある<sup>43-45)</sup>。本測定法の基本原理は、トリチウムから放出された  $\beta$ -線の一部は材料中で透



Fig. 9 Photo of a  $\beta$ -ray detector for tritium measurement. Thin membrane of the entrance window is  $0.15 \text{ mg/cm}^2$  in thickness.

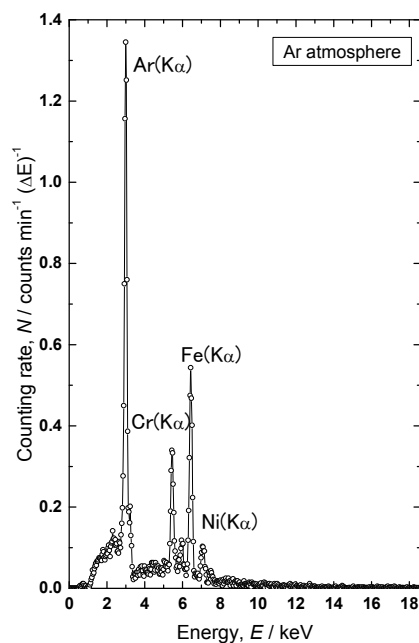


Fig. 10 X-ray spectrum observed for a tritium-containing SS316 sample in Ar atmosphere. The SS316 sample was prepared by ion irradiation of tritium at 593 K.

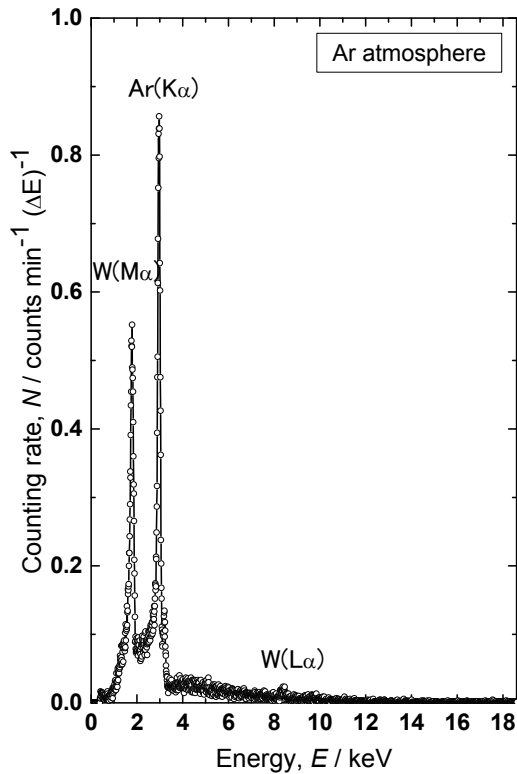


Fig. 11 Measurement of X-rays emitted from a tritium-containing tungsten sample in Ar atmosphere. The tungsten sample was prepared by ion irradiation of tritium at room temperature.

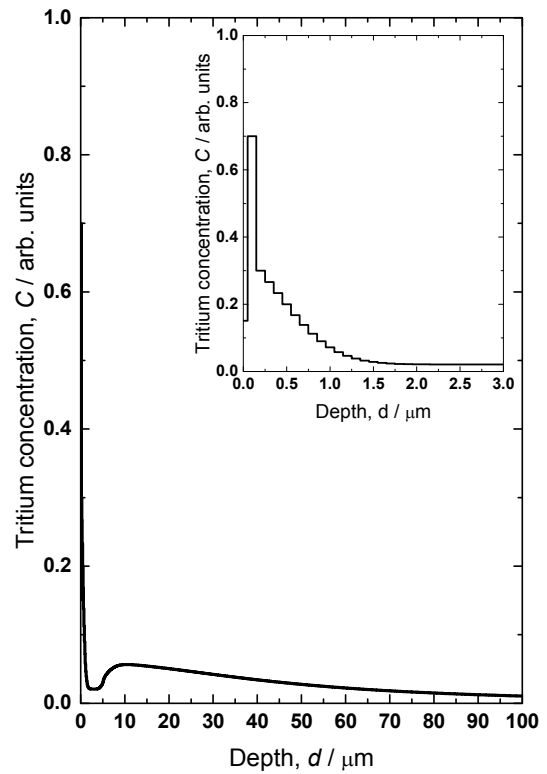


Fig. 12 Tritium depth profile estimated from the X-ray spectrum, which was observed for an SS316 sample irradiated with tritium ions at 593 K.

過能の大きい X 線に転換されるので、その X 線強度の測定やスペクトル解析に基づくものである。例えば、高温でトリチウムガスにさらされたステンレス鋼をアルゴンガス雰囲気において、低エネルギー X 線測定器で X 線スペクトルを観測すると、Fig. 10 のようなスペクトルが得られる。なお、ここで観測されている Ar(Kα:2.96 keV) ピークの強度は、ステンレス鋼の表面及び表面層(<0.5 μm) に保持されているトリチウム量に比例する。また、ステンレス鋼の主成分である Cr、Fe 及び Ni の特性 X 線ピーク及び強度は弱いながら 6 keV 付近に最大値をもつ幅広い制動 X 線ピークも観測され、トリチウムが内部にも拡散して捕獲されていることを示している<sup>46)</sup>。Fig. 11 はトリチウムイオンを室温で多結晶タングステンに照射した際に観測された X 線スペクトルである。Fig. 10 に示された X 線スペクトルと同様に、Ar(Kα) 及び W(Mα) の特性 X 線が観測されている。但し、制動 X 線強度は極めて弱く、内部への拡散がほとんど生じていないことを示唆している<sup>47)</sup>。

材料内部のトリチウム深さ分布はエッチング法等により調べることは可能であるが、測定試料の消失及びエッチング廃液の処理などの問題がある。一方、Fig. 10 に示した特性 X 線ピークとともに観測される制動 X 線ピークの形状は、材料内部に捕獲されているトリチウムの深さ分布に依存するため、この形状を計算機シミュレーションによって数値解析することに



より内部のトリチウム分布を推定できる<sup>43)</sup>。Fig. 12はFig. 10のX線スペクトルの数値解析から求められたトリチウム深さ分布を示しており、イオン照射により注入されたトリチウムが表面層付近に偏析しており、濃度は低いながらも内部まで拡散していることを示唆している。このようにBIXS法は材料表面に吸着及び内部に溶解したトリチウムを弁別して非破壊で評価することが可能であるが、今後は測定感度や精度の向上を図るための検討が必要である。

## 6. 2 絶対測定

これまで述べたトリチウム濃度の計測法の殆どは相対測定であるが、これらの計測法に基づいて求められたトリチウム量や濃度の測定値の信頼性を向上するためにはそれらの絶対値を評価し得る基準の計測法の整備が不可欠である。絶対測定が可能な測定法としては、以下に示すように、体積法、重量法及び熱量計測法等が挙げられる。

### (1) 体積法及び重量法

体積法は、トリチウムガスの圧力、温度及び体積を測定し、気体の状態方程式を適用することによりトリチウム量を決定する絶対測定法である。他方、重量法は、所定体積内に充填されたトリチウムガスの重量を直接測定する方法である。但し、これら何れの方法を適用する場合でもトリチウムガスに不純物が含まれていないことが大前提である。100%近くの高純度である場合にはその取扱量が飛躍的に増大するために通常の放射性同位元素取り扱い施設では適用が困難となる。例えば、37 GBqの純粋なトリチウムガスの体積は標準状態で $0.385 \text{ cm}^3$  (=0.103 mg)であり、本法により高精度で測定するためには $10 \text{ cm}^3$ 以上の取扱いが必要と考えられ、安全性を考慮すると専門のトリチウム取扱い施設が必然的に必要となる。

### (2) 熱量計測法

熱量計測法は高感度の熱量計を構築することが出来ればトリチウムの絶対量評価に適用できる可能性がある。37 GBqのトリチウムから放出される $\beta^-$ 線のエネルギーが全て熱に変換されたとすると、その総放出エネルギーは $33.8 \mu\text{W}$  (=  $\mu\text{J/s}$ )に相当し、一定量以上のトリチウムであれば測定可能となる<sup>48)</sup>。

このような観点より、松山らは(株)東京理工の萩原清市氏の協力の下でトリチウム計測用熱量計の研究開発に着手した。熱量計は測定原理の相違から伝導熱量計、恒温壁熱量計及び断熱熱量計に区分されているが、本研究に採用された熱量計は双子型伝導熱量計である。トリチウム計量のための

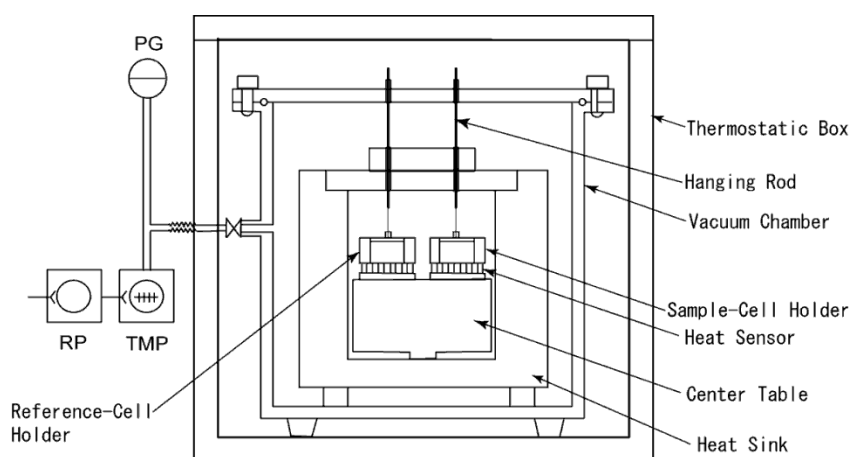


Fig. 13 Cross-sectional view of high sensitivity calorimeter used for performance tests.

性能試験に使用された高感度の双子型伝導熱量計の断面図を Fig. 13 に示す<sup>49)</sup>。本熱量計の大きな特徴は、①環境温度の変動による影響を最小限にするために測定部は空気恒温槽（温度制御精度は $\pm 0.01\text{K}$ 以上）及び真空槽で断熱されている、②微小な温度差を測るために温度センサーとしてサーモモジュールを使用し双子型になっている、③温度センサーからの熱の流れの対称性を確保するためにセンサーは熱伝導の良い大きなアルミニウム合金製の台に接着されている、④温度センサーからの電気信号の増幅・測定部も恒温槽内に組み込まれている、などが挙げられる。

本熱量計の内部に装備されている基準抵抗( $100.0 \pm 0.1 \Omega$ )に所定の電圧を一定時間印加し、その際に観測された温度変化の測定例を Fig. 14 に示す。なお、ジュール加熱用の基準抵抗には温度係数の小さなマンガニ線が採用されている。本熱量計で使用している温度センサーは 254 対の熱電素子が直列に接続されたサーモモジュールで、その感度は  $52 \text{ mV/K}$  である。両方のサーモモジュールで測定された温度差の出力は直流増幅器を通して所定の電圧まで増幅される。増幅器の分解能は  $0.1 \mu\text{V}$  であるので、理想的には  $2 \times 10^{-6} \text{ K}$  の温度差を測定できることになる。温度変化の出力からトリチウム量を決定するためには校正曲線が必要となるが、Fig. 15 は本試験で採用された熱量計に対する校正曲線である。入力として  $0.1 \sim 100 \mu\text{W}$  (ほぼ  $0.11 \sim 110 \text{ GBq}$  に相当) の範囲で変化させた時、出力としては  $0.3 \sim 30 \mu\text{V}$  が得られ、極めて良好な直線関係が確認されている。なお、本校正曲線のデータは 6 年間で 3 回測定されたが、図に示すように何れの際の測定データも誤差範囲内で一致した。即ち、本熱量計の安定性及び測定値に対する信頼性は非常に高く、絶対測定が可能であると言える。

トリチウムを含む固体試

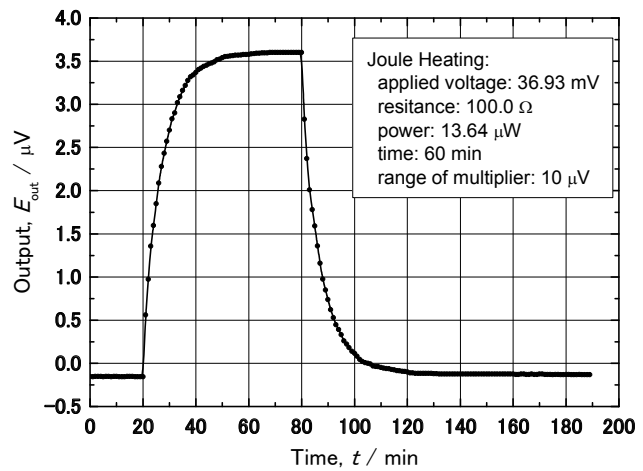


Fig. 14 An example of changes in the output due to temperature difference between sample and reference-cell holders. The applied voltage to standard resistance was set at 36.93 mV.

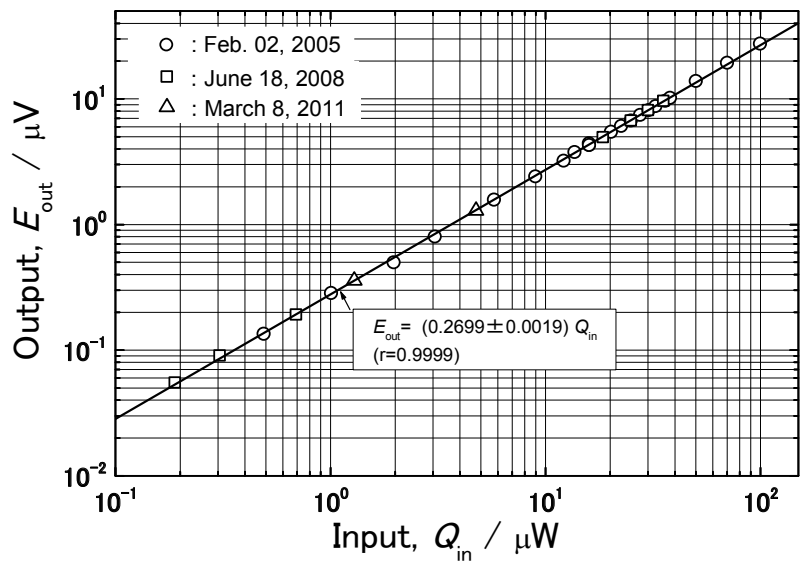


Fig. 15 Calibration curve for the present calorimeter.

料の測定用として使用したセルの外観写真が Fig. 16 に示されている。本試験の試料はトリチウムガスを吸収した金属粉末であるために、試料は石英ガラス製アンブルに封入されている。なお、ほぼ同重量の金属粉末のみが封入された石英ガラス製アンブルを参照試料として用いている。吸収されているトリチウム量が異なる2種類の試料について、長期間に亘って試料からの発熱量の変化を追跡し、トリチウムの壊変に伴う量的変化を調べた結果を Table 6 に示す。なお、石英ガラス製アンブルに封入されたトリチウム量の初期値は小容積電離箱によって測定されたトリチウム濃度から決定されたものである。また、トリチウムの半減期には 4500 日を採用し、トリチウム量の減衰が計算されている。Table 2 に示された値より、2種類の試料で半減期から予測されるトリチウム量と熱量計によって求められたトリチウム量は誤差 3%以内で一致していることが分かる。

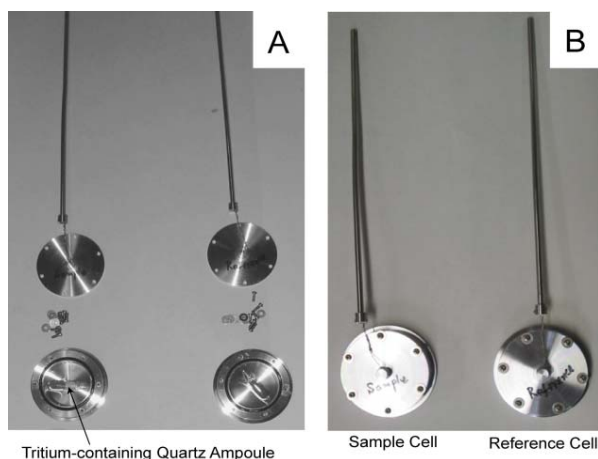


Fig. 16 Photo of the sample and reference cells for solid material absorbed tritium: A is before assembly, and B is after construction.

Table 6. Measurement examples of change in the activity of tritium loaded with metallic material.

Measuring date	High-level sample			Low-level sample		
	Elapsed time (day)	Tritium activity / GBq		Elapsed time (day)	Tritium activity / GBq	
		From half-life	From calorimeter		From half-life	From calorimeter
2004/4/20	0	33.0 (from IC)				
2004/5/21				0	3.49 (from IC)	
2006/3/30	709	29.6	28.8			
2006/5/20				729	3.12	3.08
2007/4/29	1104	27.8	27.4			
2007/5/27				1101	2.95	2.95
2008/4/20	1461	26.3	26.1			
2008/5/01				1440	2.80	2.84
2009/3/16	1790	25.0	24.9			

熱量計は固体試料のみならず液体や気体試料に対しても適用可能である。例えば、所定濃度のトリチウム水を本熱量計によって測定したところ、標準液体試料で校正された液体新レーシオンカウンターによる測定結果と誤差 2%以内で一致した<sup>50)</sup>。なお、液体試料を熱量計で測定する際には、試料セルの材料表面と液体との反応による熱の放出等が起こらないようにする工夫が必要である。ちなみにトリチウム水の測定に使用したセルは密閉可能な銅製容器の内面を金コーティングしたものが用いられている。

## 7. 測定技術の開発に関わる今後の課題

### (1) メモリー効果の低減

6.1(3)で述べたように、トリチウムから放出される  $\beta^-$  線のエネルギーが小さいために、

多くのトリチウム測定器は被検気体を検出器内に直接導入することによって測定する。測定対象となるトリチウムの化学形には元素状を初めとして水蒸気状や有機化合物等が存在し得る。これらの多くのトリチウム含有分子種は電離箱製作材料として通常使用する銅やステンレス鋼等の表面に吸着しやすく、電離箱内でのトリチウムの滞留時間が長くなり、メモリー効果の影響が見られることとなる。従って、この影響を低減するための方法としては、先ず、トリチウム含有分子種が吸着し難い材料の開発または既存の材料の表面改質が考えられる。特に、高濃度の測定が予測される元素状トリチウムの吸着に対する不活性化が重要である。他の方法としては、電氣的に吸着トリチウムの影響を低減する方法が考えられる。

#### (2) 測定下限濃度の低減化及び測定精度の向上

現在、空气中に存在する HT、HTO 及び  $\text{CH}_3\text{T}$  などのトリチウム濃度は、大気圏内核実験が実施された 1960 年代と比較すると極めて低くなっており、HT や HTO 濃度は  $1 \times 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$  程度、 $\text{CH}_3\text{T}$  は  $3 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$  以下である<sup>51)</sup>。なお、HTO 濃度については大気中の水分量と相関があり、気象の影響を受けて季節変動を示すことが知られている。また、河川水中の濃度は  $0.5 \text{ Bq/L}$  (水蒸気に換算すると  $4 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$  に相当する) 程度まで低下している<sup>52)</sup>。従って、これらの測定には専らバックグラウンドレベルが低い液体シンチレーションカウンターが利用されているが、河川水中のトリチウム濃度の測定に際しては、通常、濃縮操作が行われる。従って、このような濃縮操作をせずに信頼性の高い直接測定が可能な機器・測定法が開発されれば、トリチウムの安全管理が向上するのみならずトリチウムのトレーサー利用への拡大も図れるであろう。

#### (3) 分布状態測定の高分解能化

材料表面などに吸着したトリチウムの詳細な分布状態を評価する方法に電頭オートラジオグラフ法があり、2次元分解能としては  $0.1 \mu\text{m}$  程度あるが、測定には熟練技術を要し、操作も煩雑である。一方、簡便な方法としてイメージングプレートを用いる方法があるが、現状での空間分解能は  $25 \mu\text{m}$  程度であり、トリチウムの分布状態に関して詳細な議論を行うには分解能が不足している。このような観点より、分解能としては電頭オートラジオグラフ法程度あり、測定操作が容易な方法の開発が望まれる。例えば、Malinowski らが報告しているようなマイクロチャンネルプレートと CCD カメラから成る測定法<sup>53)</sup>の検討があり得るであろう。彼らは分解能として約  $2 \mu\text{m}$  を報告しているが、更なる改善により分解能の向上は期待できる。

#### (4) 放射線、高温および強磁場環境下での測定

核融合炉の運転に伴って炉材料等は放射化するため、高エネルギー  $\gamma$  線や  $\beta$  線との共存又は放射線に鈍感なトリチウム測定技術が要求される可能性がある。これに加えて、測定位置での温度が高温になり得る場合もある。また、プラズマ閉じ込めのための強磁場も存在する。核融合炉の運転の際には、このように過酷な条件下でのトリチウム計測が必要となることも

予測される。例えば、放射線共存下でのトリチウム測定器の適用性の検討例として、6.1(4)で述べた BIXS 法に対する試験例がある。これは  $\gamma$  線共存下での BIXS 測定用低エネルギー X 線検出器の適用性を検討した<sup>54)</sup>。この試験では英国にある Joint European Torus (JET) において D-T 核融合実験に使用された炭素タイルのトリチウム保持量および  $\gamma$  線共存の影響を調べ、 $\gamma$  線共存下でもタイルに保持されたトリチウム量や深さ分布を評価し得ることが示された。なお、測定対象とした炭素タイルはトリチウムからの  $\beta^-$  線以外にタイル固定用金属から  $\gamma$  線が放出されていた。今後は更に各種の過酷条件下においてもトリチウム計測が可能な測定器の検討が必要である。

## 8. おわりに

核融合炉の実現に向けて、炉の定常運転及びトリチウムの安全管理の視点より、高濃度かつ大量トリチウムの計測技術の確立は必要不可欠である。核融合炉環境においてトリチウムは多様な化学的状態及び物理的状態をとり、測定環境も単一ではなく、過酷な測定条件も存在し得る。これまでに幾つかの新しい計測法も開発されてきたが、あらゆる環境での測定に対応するには未だ不十分であり、今後、既存の計測器・計測法のさらなる改善・改良を必要とするのみならず、新規計測法の開発研究が要求されるであろう。本総説がその一助となれば幸いである。

## 文 献

- 1) 坂口雅一、元起巖、竹内豊三郎、*第3回日本アイソトープ会議報文集*、(1959) 455.
- 2) 竹内豊三郎、坂口雅一、立島 勝、*Radioisotopes*, **10** (1961) 106.
- 3) H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, **39** (1932) 164.
- 4) W.M. Latimer, H.A. Young, *Phys. Rev.*, **44** (1933) 690.
- 5) W. Bleakney, A.J. Gould, *Phys. Rev.*, **45** (1934) 281.
- 6) M.L. Oliphant, P. Harteck, Lord Rutherford, *Nature*, **133** (1934) 413.
- 7) M.L. Oliphant, P. Harteck, Lord Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, **144A** (1934) 692.
- 8) W.W. Lozier, P.T. Smith, *Phys. Rev.*, **45** (1934) 655.
- 9) P.W. Selwood, H.S. Taylor, W.W. Lozier, W. Bleakney, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 780.
- 10) L.W. Alvarez, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 613.
- 11) L.W. Alvarez, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **58** (1940) 197.
- 12) E.J. Konopinski, *Phys. Rev.*, **72** (1947) 518.
- 13) L.L. Lucas and M.P. Unterweger, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105** (2000) 541.
- 14) A. Novic, *Phys. Rev.*, **72** (1947) 972.
- 15) D. MacMahon, *Appl. Radiat. Isot.*, **64** (2006) 1417.
- 16) M.B. Allen, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 948.
- 17) D. Harman, T.D. Stewart, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2293.

- 18) D. Harman, T.D. Stewart, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2294.
- 19) 坂口雅一、竹内豊三郎、*第4回日本アイソトープ会議報文集*、(1961) 628.
- 20) T. Takeuchi, O. Takayasu, S. Uchida, Y. Nakano, *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.*, **26** (1975) 236.
- 21) T. Takeuchi, O. Takayasu, Y. Nakano, *J. Catal.*, **39** (1975) 456.
- 22) 松山政夫、中谷秀夫、山崎登志成、渡辺国昭、*富山大学トリチウム科学センター研究報告*、**9** (1989) 83.
- 23) M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **18** (1991) 91.
- 24) W.P. Jesse and J. Sadauskis, *Phys. Rev.*, **88** (1952) 417.
- 25) T.E. Bortner and G.S. Hurst, *Phys. Rev.*, **93** (1954) 1236.
- 26) M. Matsuyama, H. Nakatani and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **10** (1989) 405.
- 27) M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Yamazaki, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1045.
- 28) M. Matsuyama, Y. Torikai, M. Hara and K. Watanabe, *Nuclear Fusion*, **47** (2007) S464.
- 29) K. Okuno, T. Uda, S. O'hira, Y. Naruse, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28** (1991) 509.
- 30) S. O'hira, H. Nakamura, S. Konishi, T. Hayashi, K. Okuno, Y. Naruse, R.H. Sherman, D.J. Taylor, M. A. King, J.R. Bartlit, J.L. Anderson, *Fusion Technol.*, **21** (1992) 465.
- 31) K. Ichimura, K. Watanabe, H. Kato, K. Kanetsaka, K. Kawai, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **A241** (1985) 614.
- 32) M. Matsuyama, K. Ichimura, K. Ashida, K. Watanabe, H. Sato, *Fusion Technol.*, **8** (1985) 2461.
- 33) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, M. Matsuyama, H. Miyake, K. Watanabe, *Radioisotopes*, **34** (1985)83.
- 34) H. Miyake, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, S. Nakamura, T. Hayashi, *Fusion Eng. Design*, **10** (1989) 417.
- 35) N.P. Kherani and W.T. Shmayda, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 893.
- 36) L. Rodrigo et al., *Fusion Technol.*, **28** (1995) 940.
- 37) R.A. Surette and M.J. Wood, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 957.
- 38) T. Hayashi et al., *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1015.
- 39) H. Kapulla et al., *ibid.*, **28** (1995) 1020.
- 40) A. Stern et al., *J. Nucl. Mater.*, **144** (1987) 35.
- 41) K. Morita et al., *J. Nucl. Mater.*, **162** (1989) 990.
- 42) 佐藤博夫、吉住 実、小谷野明、*保健物理*、**19** (1984) 313.
- 43) M. Matsuyama, K. Watanabe, K. Hasegawa, *Fusion Eng. Design*, **39/40** (1998) 929.
- 44) M. Matsuyama, S. Ueda, K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **49/50** (2000) 885.
- 45) M. Matsuyama, T. Murai, K. Watanabe, *Fusion Sci. Technol.*, **41** (2002) 505.
- 46) M. Matsuyama, Z. Chen, K. Nishimura, S. Akamaru, Y. Torikai, Y. Hatano, N. Ashikawa, Y. Oya, K. Okuno, T. Hino, *J. Nucl. Mater.*, **417** (2011) 900.
- 47) M. Matsuyama, T. Murai, K. Yoshida, K. Watanabe, H. Iwakiri, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.*, **307-311** (2002) 729.

- 48) 源河次雄、小林勝利、竹内紀男、石川 勇、保泉 澄、*RADIOISOTOPES*, **37** (1988) 155.
- 49) 松山政夫、*Netsu Sokutei*, **37** (2010) 147.
- 50) M. Matsuyama, K. Takatsuka, and M. Hara, *Fusion Eng. Design*, **85** (2010) 2045.
- 51) 宇田達彦、田中将裕、*J. Plasma Fusion Res.*, 85 (2009) 423.
- 52) 杉原真司、*J. Plasma Fusion Res.*, 85 (2009) 429.
- 53) M.E. Malinowski and R.A. Causey, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 2130.
- 54) M. Matsuyama, Y. Torikai, M. Glugla, A. Erbe, W. Naegele, N. Noda, V. Philipps, P. Coad and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, **81** (2006) 163.

## 論文

### グロー放電発光分析法による炭素堆積層の分析

波多野雄治<sup>1</sup>, 信太祐二<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

<sup>2</sup> 北海道大学大学院工学研究院量子理工学部門プラズマ理工学分野  
〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

### **Measurements of Carbon Deposition Layers using Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)**

Yuji Hatano<sup>1</sup>, Yuji Nobuta<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama,  
Toyama 930-8555, Japan

<sup>2</sup>Division of Quantum Science and Engineering, Graduate School of Engineering,  
Hokkaido University  
Sapporo 060-8628, Japan

(Received April 13, 2015; accepted July 5, 2015)

#### **Abstract**

In fusion devices with plasma-facing components manufactured from carbon-based materials, co-deposition of hydrogen isotopes and carbon takes place in regions where sputtering rate is relatively small. Fuel retention and recycling depend on properties of those deposits. Glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES) is one of attractive techniques to analyze chemical composition and thickness of these deposition layers. However, influence of hydrogen content on sputtering of these layers by glow-discharge plasma is not fully understood. In this study, two different types of carbon layer with quite different hydrogen content were deposited on stainless steel



substrate, and sputtering rate during the GDOES measurement was examined for better interpretation of results obtained.

## 1. Introduction

Carbon materials such as isotropic graphite and carbon fiber composite have been used as plasma-facing materials in fusion device because of various preferable properties of carbon that includes high thermal conductivity, high thermal shock resistance and low efficiency of radiation cooling of plasma due to small atomic number of carbon. However, interaction of hydrogen isotope plasma with carbon-based plasma-facing materials results in sputtering erosion. Eroded particles emitted from the plasma facing materials will form re-deposited carbon layers in areas where deposition rate is larger than erosion rate. These deposition layers in general contain a large amount of hydrogen isotopes and consequently have strong influences on tritium inventory and fuel recycling. In addition, the deposition layers degrade reflectivity of mirrors for plasma diagnostics. It is therefore important to reveal properties of the carbon deposition layers such as thickness, density, contents of hydrogen isotopes, etc.

Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) is a technique to measure depth profiles of constituent elements in a solid specimen by detecting emissions from atoms accommodated in plasma by sputtering of a specimen surface [1,2]. This technique allows very quick measurements with relatively high depth resolution (a few nanometers) because ultra-high vacuum is not necessary. Besides, large-sized specimens are acceptable in the GDOES measurements. In addition, isotopic analysis of hydrogen and He detection are also possible [3]. These features of the GDOES technique are in general suitable for analysis of carbon deposition layers

formed in fusion devices. Indeed, Akiyama et al. [4] analysed the corner cube mirrors used in the Large Helical Device (LHD) and found that a thick carbon deposition layer was formed during the hydrogen glow discharge cleaning before the main plasma discharge.

There are, however, still several issues to be solved for detailed analysis of carbon deposition layers. One of those is influence of hydrogen content on sputtering rate. Sputtering rate is an essential parameter in depth profile measurements to convert sputtering time to the depth. In addition, signal intensity in GDOES measurements is proportional to sputtering rate. Carbon deposition layers formed in fusion devices contains hydrogen isotopes in various concentration levels, but the correlation between sputtering rate of the carbon deposition layers and hydrogen isotope content has not been examined. Another issue is change in sputtering rate at interface between the deposition layer and substrate material. In the depth profile reported by Akiyama et al. [4], intensity of carbon signal increases at the interface between the deposition layer and substrate stainless steel and then decreases with increase in depth in the substrate. One of the possible explanations for the observed increase in carbon intensity at the interface is the increase in sputtering rate at the interface. However, this idea has not been confirmed.

In this study, two types of diamond-like carbon films with different hydrogen contents were deposited on the stainless steel substrate and analyzed using the GDOES technique. Additionally, sputtering rates of these films and substrates were examined using a surface profiler. The influence of hydrogen content on the sputtering rate was discussed as well as the mechanisms underlying the increase in carbon intensity at the interface.

## 2. Experimental

Plates of type-304 stainless steel (SS304) (50×20×1 mm) were used as substrates. These SS304 plates were mirror-finished and then heated in vacuum ( $10^{-5}$  Pa) at 1073 K for 4 hours to remove hydrogen being present in the plates as an impurity. Two different types of diamond-like carbon films were deposited on the steel plates in Hokunetsu Co., Ltd., Toyama, Japan. The first type was a conventional diamond-like carbon film fabricated using a technique of unbalanced magnetron sputtering. The source of carbon was a solid target and CH<sub>4</sub> gas. In what follows, this film will be denoted as the DLC film. The second type was a tetrahedral amorphous carbon film prepared using an arc ion plating technique with a solid carbon target, denoted hereafter as the DLC-i film. According to the manufacturer, the mass densities of the DLC and DLC-i films are 2.2 and 3.2 g cm<sup>-3</sup>, respectively.

The hydrogen contents in the DLC and DLC-i films were measured using thermal desorption spectroscopy (TDS). The samples were heated up to 1273 K at a ramp rate of 0.5 K s<sup>-1</sup>. The films were analyzed using GDOES apparatus (Horiba GD-Profilier2) operated with Ar plasma at 650 Pa and 35 W. The depth of craters formed by Ar sputtering was measured using a surface profiler (Tokyo Seimitsu SURFCOM 1500DX). All these measurements were performed at the Center for Research and Development in Natural Sciences, University of Toyama.

## 3. Results

Thermal desorption spectra of H<sub>2</sub> released from the DLC and DLC-i films are shown in Fig. 1. For the DLC film, the H<sub>2</sub> desorption started at about 530 K, whereas for the DLC-i film this temperature was shifted to about 830 K. The amount of H<sub>2</sub>

desorbed from the DLC film was  $1.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ , whereas for the DLC-i film this value was  $2.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ . Note that the H content in the DLC film was higher by a factor of 65 than that in the DLC-i film because of use of  $\text{CH}_4$  gas in the fabrication process.

Depth profiles of C and Fe, the main constituent elements in the DLC specimen (i.e., in the DLC film deposited on the SS304 steel substrate), as measured by the GDOES technique, are shown in Fig. 2a. The interface between the deposited carbon layer and the steel substrate appears after sputtering for about 100 s. To determine sputtering rates of the diamond-like carbon deposition layer and the steel substrate, several different areas on the DLC specimen surface were subjected to sputtering for 30, 60, 98 (the interface) and 210 s, and depths of sputtering-formed craters were measured using the surface profiler.

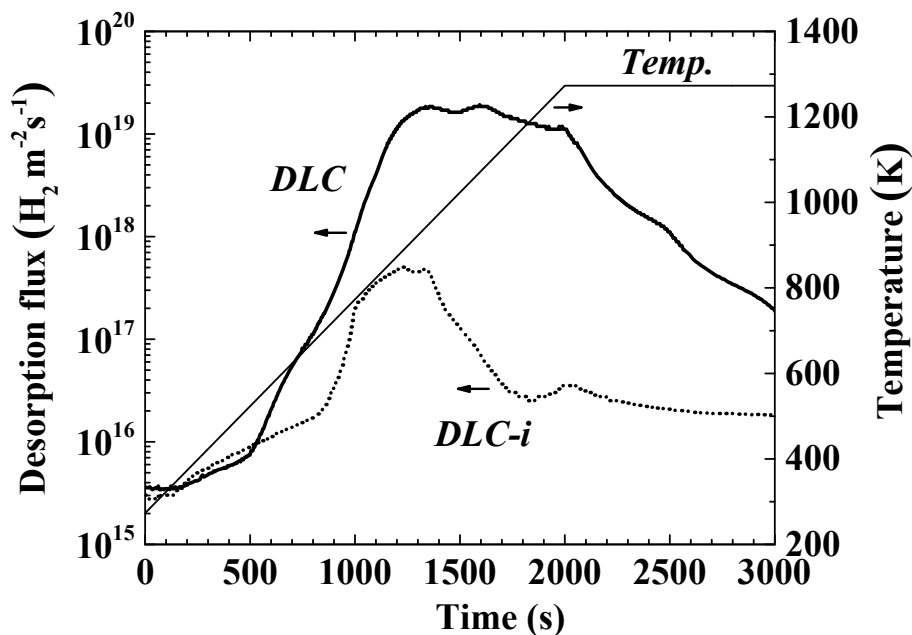


Fig. 1 Thermal desorption spectra of  $\text{H}_2$  released from a conventional diamond-like carbon film fabricated using a technique of unbalanced magnetron sputtering (DLC) and a tetrahedral amorphous carbon film prepared using an arc ion plating technique (DLC-i).

Fig. 2b shows the depth profiles of C and Fe in the DLC-i specimen, in which the interface is observed at the sputtering time of 13 s. For this DLC-i specimen, the crater depth was measured after the sputtering for 8, 13 (the interface) and 100 s. The

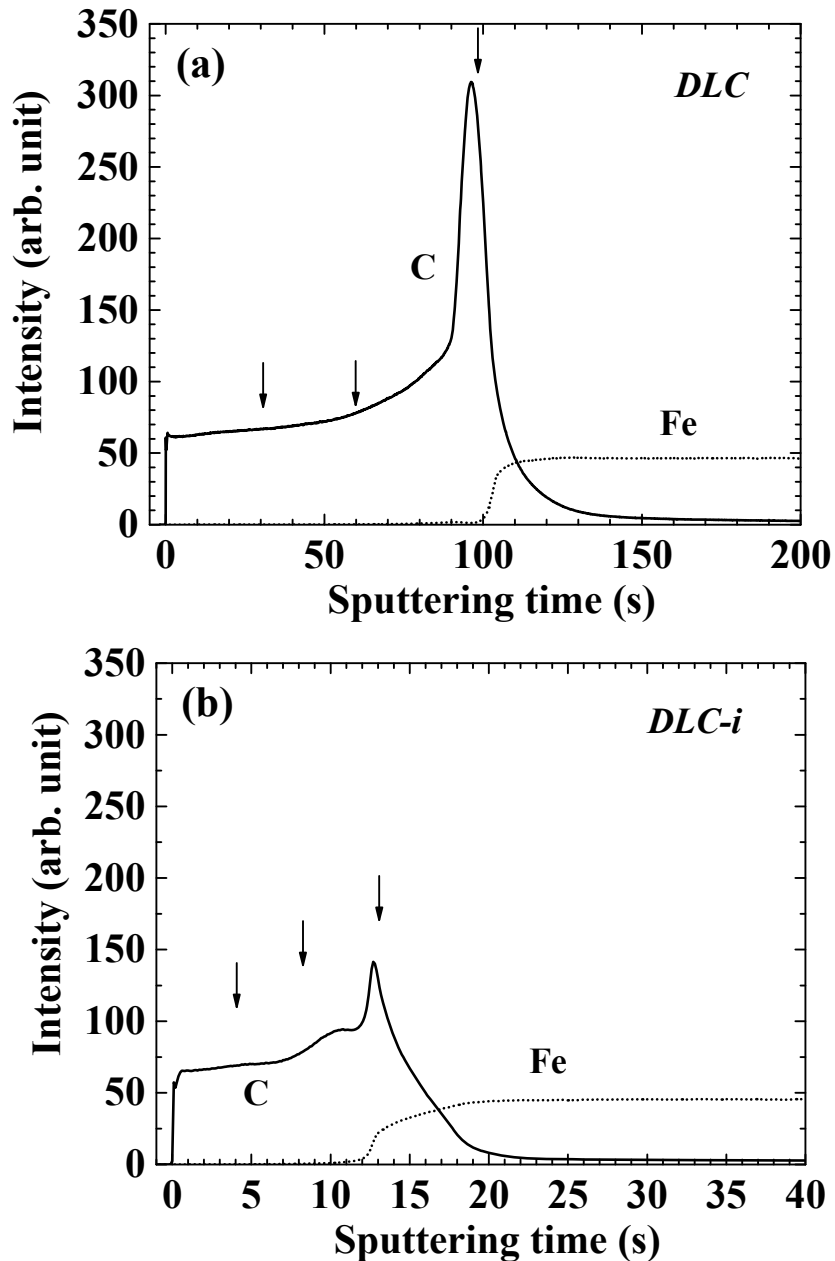


Fig. 2. Depth profiles of C and Fe in the DLC (a) and DLC-i (b) films, as measured by the GDOES technique. The crater depth was measured after sputtering for time period indicated by arrows. Results of the measurements are summarized in Table 1.

sputtering for 4 s was also performed, but accurate measurement of the crater depth was impossible due to too small depth.

Average sputtering rates and C signal intensities for the DLC and DLC-i specimens are summarized in Table 1. According to data summarized in Table 1, a thickness of the DLC and DLC-i films was  $1600\pm60$  and  $240\pm40$  nm, respectively. From these values of the layer thickness and the above-mentioned mass density and hydrogen retention, the average hydrogen concentration in the DLC film was evaluated to be  $[H]/[C] \approx 0.17$ , whereas in the DLC-i film the value  $[H]/[C] \approx 0.01$ ; i.e., the average hydrogen concentration in the DLC-i film was lower by a factor of 17 than that in the DLC film. In this evaluation, the hydrogen concentration in the substrate was assumed to be negligibly small.

After beginning of sputtering, the C signal intensity (expressed in arbitrary units, a.u.) for the DLC film ( $\sim 62$  a.u.) was comparable with that for the DLC-i film ( $\sim 65$  a.u.).

Table 1 Results of depth profiling of the DLC (Fig. 2a) and DLC-i (Fig. 2b) films.

Specimen	Sputtering time (s)	Depth (nm)	Average sputtering rate, $S_{av}$ ( $\text{nm s}^{-1}$ )	C signal intensity (arb. units)
DLC	25	$180\pm30$	$7\pm2$	66
	60	$610\pm60$	$10\pm1$	78
	98	$1,600\pm60$	$16.3\pm0.6$	288
	210	$10,000\pm800$	$48\pm4$	–
DLC-i	4	–	–	67
	8	$90\pm20$	$11\pm3$	77
	13	$240\pm40$	$18\pm3$	130
	100	$5,600\pm560$	$56\pm6$	–

This C signal intensity increased with an increase in the crater depth and reached 310 a.u. for the DLC specimen and 140 a.u. for the DLC-i specimen at the interface, as shown in Figs. 2 (a) and (b). It should be noted that the average sputtering rate,  $S_{av}$ , also increased with an increase in the depth (Table 1). In other words, the sputtering rate of the diamond-like carbon deposition layers was clearly smaller than that of the steel substrate.

#### 4. Discussion

In GDOES measurements, the signal intensity of element  $i$ ,  $I_i$ , is

$$I_i = a \cdot W_i + b, \quad (1)$$

where  $a$  is the sensitivity factor of element  $i$ ,  $W_i$  is the mass of element  $i$  sputtered per unit area in unit time ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), and  $b$  is the background. Here,

$$W_i = C_i \cdot \rho \cdot S, \quad (2)$$

where  $C_i$  is the mass fraction of element  $i$  in a sample,  $\rho$  is the mass density of the sample ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) and  $S$  is the sputtering rate ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Therefore,

$$I_i = a \cdot C_i \cdot \rho \cdot S + b. \quad (3)$$

As described above, the C signal intensity at the interface was significantly higher than that at the near-surface region of the DLC and DLC-i films. In addition, the sputtering rate increased with increase in the crater depth. As indicated by Eq. (3), the C signal intensity is proportional to the sputtering rate. In the case of the DLC film, the C signal intensity at the interface (after sputtering for 98 s) was 288 a.u., and larger than that in the deposition layer (66 a.u. after sputtering for 25 s) by a factor of 4.4. On the other hand, the average sputtering rate,  $S_{av}$ , during sputtering at 0–25 s was  $7 \pm 2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$

(Table 1), whereas for sputtering at 60–98 s the value of  $S_{av}$  was evaluated to be  $26 \pm 2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; the latter value was larger than the former one by a factor of 3.7. Thus, the differences in the C signal intensity and sputtering rate were comparable with each other. Hence, it is appropriate to consider that the increase in the C signal intensity at the interface was due to increase in the sputtering rate. It was impossible to perform the similar comparison for DLC-i film since the crater depth after sputtering for 4 s could not be measured, as mentioned above. Further investigation on the interface microstructure (mixing of C and metal atoms, carbide formation, etc) is necessary to understand the mechanisms underlying the enhanced sputtering at the interface.

The C signal intensities for the DLC and DLC-i films immediately after beginning of sputtering were comparable. This observation suggests that, for the DLC and DLC-i films, the masses of C sputtered per unit area in unit time were also comparable (see Eq. (1)) despite the significantly different hydrogen concentration ( $[\text{H}]/[\text{C}] \approx 0.17$  in the DLC film and  $[\text{H}]/[\text{C}] \approx 0.01$  in the DLC-i film). It means that the C signal intensity in the GDOES measurement was insensitive to hydrogen content in deposited diamond-like carbon film. On the other hand, because the mass density of the DLC-i film ( $3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) was higher than that of the DLC film ( $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), the sputtering rate ( $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$  or  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) of the DLC-i film should be smaller than that of the DLC film (see Eq. (3)).

## 5. Summary

Two different types of diamond-like carbon films were deposited on type 304 stainless steel substrate and examined using the GDOES technique operated with Ar plasma. The first carbon film was characterized by the mass density of  $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  and



hydrogen concentration of  $[H]/[C] \sim 0.17$ . For the second carbon film, the corresponding parameters were  $3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  and  $[H]/[C] \sim 0.01$ , respectively. In the GDOES measurements, the C signal intensities for these two films were comparable in a value despite the significant difference in the hydrogen concentration. This observation suggested that the amount of C sputtered per unit area and unit time was insensitive to hydrogen content. The C signal intensity markedly increased at the interface between the deposited film and stainless steel substrate. This increase in the C intensity was ascribed to an increase in the sputtering rate at the interface.

### **Acknowledgements**

This study has been supported by JSPS KAKENHI Grant Number 23560998. The authors express their sincere thanks to Prof. T. Yamazaki, Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, for the use of surface profiler.

### **References**

- [1] R. Payling, D. Jones, A. Bengtson, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [2] T. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*, Royal Society of Chemistry, London, 2004.
- [3] Y. Hatano, J. Shi, N. Yoshida, N. Futagami, Y. Oya, H. Nakamura, *Fusion Eng. Design*, 87 (2012) 1091.
- [4] T. Akiyama, N. Yoshida, M. Tokitani, S. Masuzaki, K. Kawahata, S. Okajima, K. Nakayama, *Plasma Fusion Res.*, 8 (2013) 1402092.

## 論 文

### 多角バレルスパッタリング法における微粒子表面修飾への ターゲット角度の影響と収率向上に向けた装置改良

井上 光浩<sup>a</sup>、桐木 友哉<sup>a</sup>、本多 祐二<sup>b</sup>、品川 宏治<sup>b</sup>、阿部 孝之<sup>a</sup>

a) 富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

b) 株式会社ユーテック  
〒270-0156 千葉県流山市西平井 956-1

### Effects of Target Angle on Particle Surface Modification by the Polygonal Barrel-Sputtering Method and Its Improvement for Increasing Sample Yield

Mitsuhiro Inoue,<sup>a</sup> Tomoya Kiriki,<sup>a</sup> Yuji Honda,<sup>b</sup> Koji Shinagawa,<sup>b</sup> Takayuki Abe<sup>a</sup>

a) Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

b) Youtech Co., Ltd.  
Nishihirai 956-1, Nagareyama-shi, Chiba 270-0156, Japan  
(Received December 12, 2014 ; accepted July 10, 2015)

#### Abstract

Effects of the angle of the target plate on particle surface modification by the polygonal barrel-sputtering method were investigated by preparing TiO<sub>2</sub>-supported Ru (Ru/TiO<sub>2</sub>) samples. The sputtering with Ru was conducted at the target angles of 0, 20, and 45°. The results showed that the Ru nanoparticles deposited on the TiO<sub>2</sub> particles had small and uniform sizes of *ca.* 2–4 nm, regardless of the target angle. However, the amount of Ru deposited gradually decreased with the change in the target angle from 0° to 20 and 45°. On the other hand, our sputtering system was redesigned by closing one side of the polygonal barrel and attaching a stainless-steel spring cap to the target holder located on the opposite side of the barrel, in order to avoid the spillage of particles. As a result, we succeeded in an increase in the sample yield (over 90 %), which will be useful for the practical application of the polygonal barrel-sputtering method.

## 1. 緒言

微粒子材料は、近年、多くの産業・科学分野で利用されている。例えば、金属ナノ粒子を担持した微粒子材料は、自動車用排ガス触媒[1]や石油化学工業用触媒[2,3]として使用されている。固体高分子形燃料電池においても金属担持微粒子は電極触媒として使用されており、発電性能に重要な役割を果たしている[4-6]。さらに、携帯機器や自動車用バッテリーとして広く使用されているリチウムイオン二次電池では、電池材料として微粒子材料が用いられている[7-10]。

上記した微粒子材料は、年々、用途が拡大しており、それに伴い、高性能化が求められている。このような中、微粒子材料に新たな機能を付与できる「微粒子表面修飾」が注目を集めている。このうち、含浸法[1,11]やゾルーゲル法[7,9]のような「ウェット法」は代表的な微粒子表面修飾法であるが、この方法は前駆体分解のために高温加熱が必須である。そのため、微粒子自体の特性変化（粒子成長、凝集体の形成、比表面積の減少等）や微粒子表面と修飾物間で層間化合物が形成する可能性を有する。また、使用できる材料が制限される（難溶性材料、高耐熱性材料等）だけでなく、加熱工程により表面修飾制御（膜厚や粒径制御）が難しい。さらに、ウェット法は廃液処理の問題も抱える。これに対し、ドライ法であるスパッタリング法[12-15]は廃液処理や使用できる材料に制限がない。また、高温加熱が不要であることから、微粒子の特性変化、および層間化合物形成の問題がなく、物理的因子（電源出力、処理時間、ガス圧等）の調節により表面修飾制御も可能である。それ故、スパッタリング法を微粒子表面修飾に適用すれば、ウェット法の問題を解決できるが、既存のシステム（平行平板型）は2次元材料である平板試料の表面修飾には優れているものの、巨視的には0次元体である一方で微視的には3次元体と言える特異な形状特性の微粒子材料では適用が難しい。

この背景を基に、我々は「多角バレルスパッタリング法」と呼ぶ新しい微粒子表面修飾法を開発した[16-30]。この方法では、微粒子を入れた容器（多角バレル）を回転、あるいは揺動させながらスパッタリングを行う。この動作により、微粒子は効率的に攪拌されるとともに凝集体も一次粒子へ破壊され、均一な表面修飾が可能となる。また、本法では修飾物の形状（薄膜、ナノ粒子）を任意に選択できるだけでなく[22]、高周波出力やスパッタリング時間を変えることで膜厚、粒子サイズ、担持密度等もナノレベルで制御できる[18,21]。これらの特長により、本法を用いることで高機能な機能性微粒子材料を創成できる[21-30]。

一方、微粒子の攪拌状態はサイズ、材質等により変化する。この点に関し、多角バレルスパッタリング法では、ターゲットの向きを変えることで微粒子の攪拌状態に合わせて表面修飾を行うことが可能である。従って、微粒子表面修飾に対してはターゲット角度も重要な因子であると言えるが、この要因が調製試料の機能やコストに直結する物理的特性（修飾物の粒子径や担持量）に及ぼす影響は明らかでない。そこで、本研究ではターゲット角度を変えてRu担持TiO<sub>2</sub>(Ru/TiO<sub>2</sub>)試料を調製し、物性評価を行った。また、本論文では装置改良についても報告する。

## 2. 実験

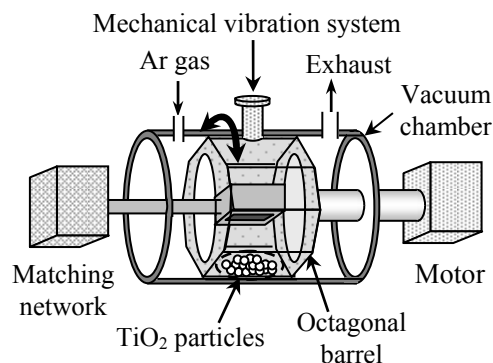
### 2.1 試料の調製[24]

多角バレルスパッタリング法（Figure 1(A)）によるRu/TiO<sub>2</sub>試料の調製では、ターゲットにRu

## 多角バレルスパッタリング法における微粒子表面修飾へのターゲット角度の影響と収率向上に向けた装置改良

金属板（純度：99.99 %、5 cm × 10 cm、豊島製作所）を使用し、ターゲット角度は0、20、45°に設定した（Figure 1(B)参照）。担体に用いた TiO<sub>2</sub> 微粒子（ST-41、平均粒径：0.2 μm、石原産業）は、水分による凝集を防ぐために使用前に 180°C で乾燥した。この担体試料（3 g）を八角バレルに導入し、真空チャンバーに Figure 1(B) に示す向き（初期位置に相当）に設置後、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いてチャンバー内を真空排気した。圧力が  $8.0 \times 10^{-4}$  以下に達した後、Ar ガス（純度：99.9999 %）をチャンバー内に導入し、Ar ガス圧：0.8 Pa、高周波出力：100 W の条件で 25 分間スパッタリングした（加熱なし）。この時、八角バレルは、TiO<sub>2</sub> 粉末の凝集体を一次粒子へ粉砕するとともに、それらを攪拌するために振幅：75°、周期：11.6 秒/回で振り子動作させた。スパッタリング後、N<sub>2</sub> ガス（純度：99.99 %）を徐々に真空チャンバーに導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

### (A) Polygonal barrel-sputtering system



### (B) Target angle

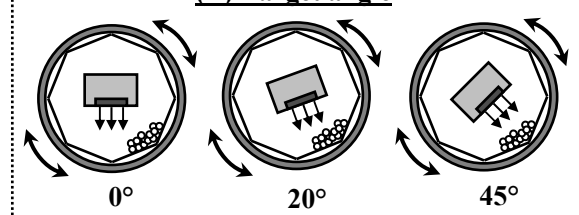


Figure 1 Schematic figures of (A) the polygonal barrel-sputtering system and (B) Ru target angle.

## 2.2 調製試料の物性評価

調製試料における Ru 担持状態は透過電子顕微鏡（TEM: JEM-2100、JEOL）を用いて観察した（高圧電源電圧：200 kV）。Ru 担持量は蛍光 X 線分析（XRF: PW2300/00、PHILIPS）より求め、検量線は Ru 粉末（純度：99.98 %、田中貴金属）を TiO<sub>2</sub> 粉末で希釈した試料を標準試料に用いて作成した。

## 3. 結果

### 3.1 調製試料の物性評価

以前、我々は CO<sub>2</sub> メタン化反応において、担持金属の粒子径が触媒性能に影響することを報告している[24]。そこで、粒子径に及ぼすターゲット角度の影響を TEM で評価した。得られた TEM 像を Figure 2 に示す。いずれの試料においても、灰色の TiO<sub>2</sub> 微粒子上に黒点で表される Ru ナノ

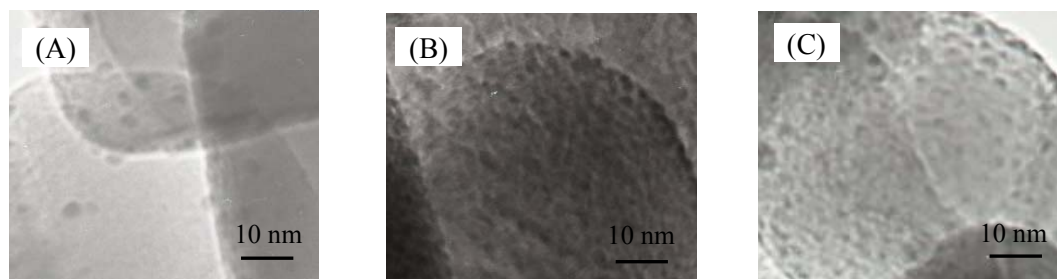


Figure 2 Typical TEM images of the Ru/TiO<sub>2</sub> samples prepared by the sputtering with Ru at the target angles of (A) 0°, (B) 20°, and (C) 45°.

粒子が観察された。TiO<sub>2</sub> 微粒子の重なりによるコントラストの違いのため、Ru 粒子数が異なるように見えるが、粒径に関しては大部分が 2~4 nm に分布し、ターゲット角度による明瞭な違いは認められなかった。

一方、固体高分子形燃料電池分野では電極触媒に含まれる貴金属量がコストに影響する [21,23,25,26]。この点を念頭に、Ru 担持量を XRF で求め、ターゲット角度に対してプロットした (Figure 3)。その結果、Ru 担持量はターゲット角度の増加とともに徐々に減少した。これは、ターゲット角度が小さいほど TiO<sub>2</sub> 微粒子が Ru のスパッタリング領域に留まる時間が長いことに起因すると考えられる。従って、担持量を注視する分野においては、スパッタリング時間や高周波出力に次いでターゲット角度も考慮すべき因子の一つであることがわかった。

### 3.2 収率向上に向けた装置改良

多角バレルスパッタリング法において、調製試料の収率は、現状、50 %程度に留まっている。これは、実用化に対して克服すべき課題の一つである。従来のシステムでは、Figure 4(A)に示すように、ターゲット挿入のために多角バレルの両側面が解放されていた。そのため、スパッタリング中に試料がこぼれ、収率低下に繋がっていた。そこで、バレル側面の一方を塞ぎ、他方を閉鎖できるようにスプリングで押し付けられる飛散板をターゲットホルダーに設置した (Figure 5)。その結果、試料のこぼれはなくなり、収率は 90 %以上に改善した。

## 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法におけるターゲット角度と調製試料の物性の関係を Ru/TiO<sub>2</sub> 試料を調製することで系統的に評価した。その結果、ターゲット角度は、特に担持量に影響することが明らかとなった。また、多角バレルの改良とスプリングを用いた試料飛散板の設置

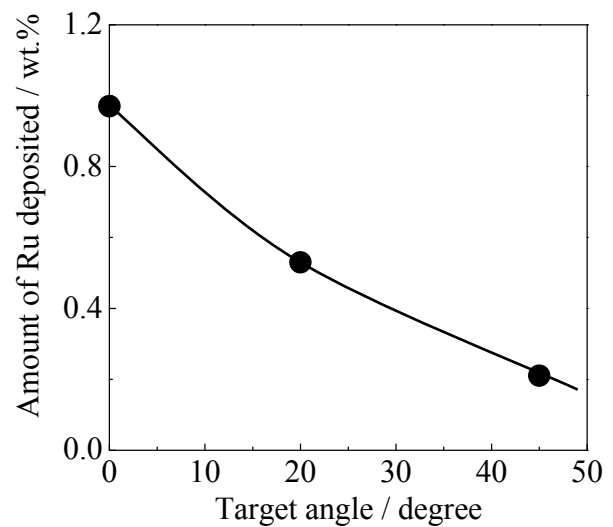


Figure 3 Amounts of Ru deposited on the TiO<sub>2</sub> particles as a function of the target angles.

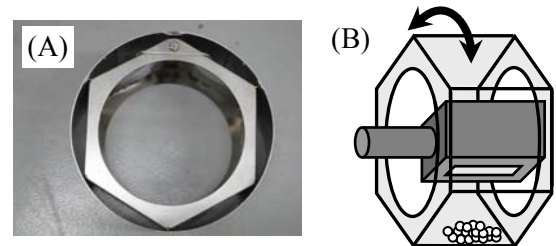


Figure 4 (A) Photograph of the polygonal barrel and (B) schematic figure of the polygonal barrel-sputtering system.

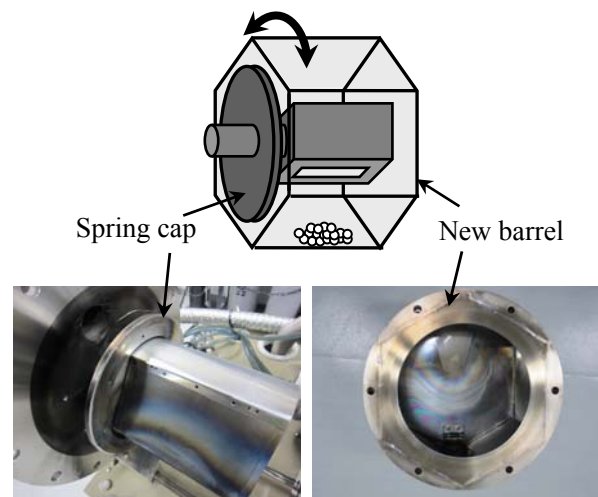


Figure 5 Schematic figure of the redesigned polygonal barrel-sputtering system and photographs of its components.

により、調製試料の収率を 90 %以上に向上できた。

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助事業基盤研究 (B) (23350073) の助成を受けて実施した。

## References

- [1] J. Ito, Y. Hanaki, Q. Shen and T. Toyoda, *Appl. Surf. Sci.* **263** (2012) 230.
- [2] T. Hamoule, M. H. Peyrovi, M. Rashidzadeh and M. R. Toosi, *Catal. Commun.* **16** (2011) 234.
- [3] A. Martins, J. M. Silva and M. F. Ribeiro, *Appl. Catal. A* **466** (2013) 293.
- [4] S. Litster and G. McLean, *J. Power Sources* **130** (2004) 61.
- [5] A. Chen and P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **110** (2010) 3767.
- [6] A. Rabis, P. Rodriguez and T.J. Schmidt, *ACS Catal.* **2** (2012) 864.
- [7] S.-W. Lee, K.-S. Kim, H.-S. Moon, H.-J. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, J.-B. Ju and J.-W. Park, *J. Power Sources* **126** (2004) 150.
- [8] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872.
- [9] H.-W. Ha, N.J. Yun, M.H. Kim, M.H. Woo and K. Kim, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3297.
- [10] T. Takeuchi, T. Kyuna, H. Morimoto and S. Tobishima, *J. Power Sources* **196** (2011) 2790.
- [11] Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova and Y. Wang, *Catal. Today* **77** (2002) 79.
- [12] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5989.
- [13] N. Paik, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2170.
- [14] Y. Xiang, L. Yang, W. Cheng-biao, L. Xin-chun and Y. De-yang, *Vacuum* **80** (2005) 324.
- [15] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra and M.A. Signore, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 1325.
- [16] 阿部孝之, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **32** (2012) 1.
- [17] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [18] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [19] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 162.
- [20] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [21] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [22] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 575.
- [23] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [24] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [25] K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5874.
- [26] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.

- [27] S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 065201.
- [28] A. Aoki, M. Naruse and T. Abe, *ChemPhysChem* **14** (2013) 2317.
- [29] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [30] J. Sun, G. Yang, Q. Ma, I. Ooki, A. Taguchi, T. Abe, Q. Xie, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 8637.

## ノート

### TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> 水素化物の磁気特性

赤丸悟士<sup>1</sup>、高 英之<sup>2</sup>、原 正憲<sup>1</sup>、西村克彦<sup>2</sup>、松山政夫<sup>1</sup>

1) 富山大学水素同位体科学研究センター、930-8555 富山市五福 3190

2) 富山大学工学部、930-8555 富山市五福 3190

### Magnetic Properties of Hydrogenated TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>

Satoshi Akamaru<sup>1</sup>, Hideyuki Taka<sup>2</sup>, Masanori Hara<sup>1</sup>, Katsuhiko Nishimura<sup>2</sup>,  
and Masao Matsuyama<sup>1</sup>

1) Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190,  
Toyama 930-8555, Japan

2) Faculty of Engineering, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama  
930-8555, Japan

(Received: December 12, 2014, Accepted: July 10, 2015)

#### Abstract

The thermodynamic properties of the TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>-H system and its magnetic properties with various hydrogen contents were examined. The pressure-composition isotherm curves showed a plateau region, and the change in the enthalpy with monohydride formation was similar to that of TiFe. From the conventional magnetic properties examinations, TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> was found to show no magnetic transition down to 10 K. The magnetic susceptibility of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> increased with hydrogen uptake, but no ferromagnetic behavior was observed up to the hydrogen content of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>H<sub>0.6</sub> at room temperature. The change in magnetic susceptibility with hydrogen uptake could be explained qualitatively by the band structure calculation.

#### 1. Introduction

TiFe is a candidate for hydrogen storage material consisting of abundantly existing,



inexpensive elements [1]. This intermetallic compound is also expected to be a magnetic material because of its iron-rich composition, and to be a functional material applied to hydrogen sensing. However, no magnetic order has been found to occur in TiFe down to 4.2 K [2]. It was reported that TiFe<sub>0.74</sub>Co<sub>0.26</sub> with the partial substitution of Co for Fe showed ferromagnetic behavior at the temperature of 36 K [2,3]. A problem with this substitution is that Co is an expensive element, and the use of Co results in a cost increase.

The appearance of the magnetic transition of TiFe<sub>0.74</sub>Co<sub>0.26</sub> was caused by the addition of an electron to the intermetallic compound; the substitution of Co for Fe introduces one more electron per atom without changing the electronic band structure. Hydrogen also contributes to the addition of electrons [4]. A synergistic effect on magnetic properties can, therefore, be expected with only modest substitution of Co atoms. Although TiFe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub> absorbs hydrogen under high hydrogen gas pressure [5,6], it quickly releases hydrogen under normal pressure. Therefore, the magnetic properties of hydrogenated TiFe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub> must be examined *in-situ* under high hydrogen pressure.

The aim of this paper is to report the results of preliminary examination on hydrogen-induced large magnetic moments in TiFe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub> compounds. The magnetic susceptibility of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> under high hydrogen pressure and the pressure-composition isotherm curves were measured. The relationship between hydrogenation and magnetic properties were also discussed.

## 2. Experimental

Ti, Fe and Co grains, the initial materials used for preparing TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>, were purchased from Kojyundo Kagaku Co. Ltd. All these materials had 99.9% purity.

Stoichiometric amounts of the grains were weighed out, and melted together in an arc furnace under an argon atmosphere. To obtain a homogeneous sample, the ingot was turned upside down and melted again, and this process was repeated 5 times. After the arc melting, the surface of the ingot was grinded to remove any impurities on the surface. The TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> ingot thus obtained was mechanically crushed into powder. X-ray diffraction (XRD) measurement for the prepared powder was performed using an X'pert system (Panalytical). In the measurements, crystallized Si powder was added to the sample powder for diffraction angle calibration.

Pressure-composition isotherm curve measurements were performed using an automated measurement system (Suzuki Syokan Co. Ltd.). Approximately 1 g of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> powder was placed in a stainless steel vessel, which was attached to the system. The powdered sample was activated in the following procedure. First, the sample was heated up to 673 K for 2 hours in a vacuum given by an oil-sealed rotary pump. Then, hydrogen gas was introduced stepwise up to 4 MPa (40 atm) at room temperature, and the hydrogen gas was evacuated at 473 K. The hydrogenation process was repeated 5 times to stabilize hydrogen absorption characteristics. The amount of absorbed hydrogen was estimated as follows. In closed system, the hydrogen pressure decreased when the sample contacted to hydrogen gas. The consumption of hydrogen gas by contacting the sample was regarded as the amount of hydrogen in the sample, which was calculated by applying the pressure difference, temperature, and a volume in the closed system to ideal gas law.

The magnetization measurement of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> was performed by SQUID magnetometer MPMS-7 (Quantum design) at temperatures from 10 to 300 K under the magnetic field up to 7 T. The alternating-current magnetic susceptibility of

TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>H<sub>x</sub> was measured by using a system specially prepared for the measurements of magnetic susceptibility under high hydrogen pressure. The detail of the system are described elsewhere [4,7].

### 3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD pattern of the prepared powder sample without hydrogen. The diffraction peaks from crystallized Si powder are labeled by “Si” in this figure. The diffraction angles of the observed peaks almost exactly corresponded to those of TiFe, which has a CsCl type crystal structure (JCPDS database no. 01-083-1653). The lattice constant of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> was calculated to be 0.2978 nm, which was also the same as that of TiFe reported elsewhere (0.2975 nm). No other peaks were detected in this measurement, indicating that Co atoms formed a complete solid solution with Fe and the crystal structure remained unchanged after substitution of Co for Fe [6].

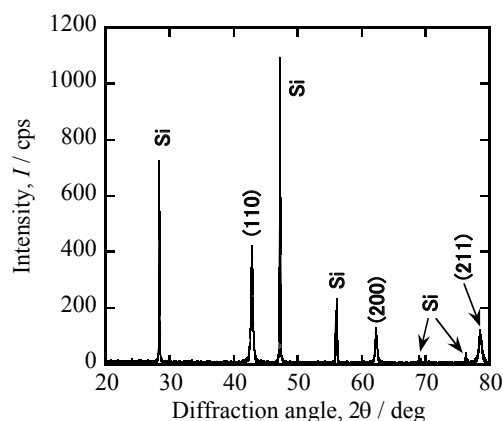


Figure 1. X-ray powder diffraction pattern of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>. The label “Si” means the diffraction peaks from crystallized Si powder.

The temperature dependence of the magnetization for TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> was measured under the external magnetic field of 0.1 T. The result is shown in Figure 2(a). Magnetization decreased steeply with increase in temperature up to about 30 K, and its temperature dependence was far weaker above 30 K. It seemed that the magnetization was in inverse proportion to temperature, but it did not obey exactly the Curie-Weiss law. No magnetic phase transition appeared in the measurement. The magnetic field

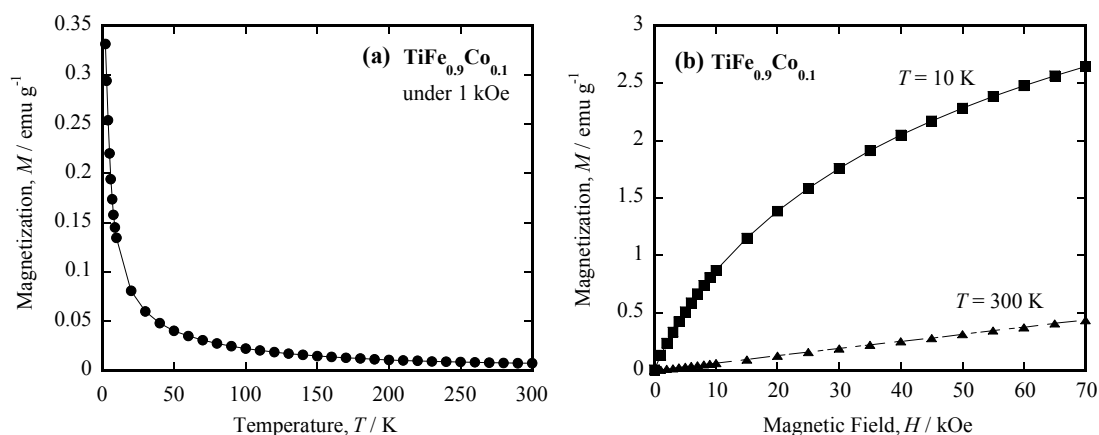


Figure 2. Magnetic properties of TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> measured by using SQUID magnetometer.

dependence of magnetization at 10 K and 300 K is shown in Figure 2(b). The magnetization at 300 K increased linearly with the magnetic field. The magnetization at 10 K showed the saturation behavior, but did not reach the saturated value up to 7 T. In addition, no metamagnetic transition was observed, suggesting that TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> showed paramagnetic behavior at 10 K. From these results, we confirmed that TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> has a non-magnetic ground state [3].

Figure 3 shows the pressure-composition isotherms for TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>-H system at different temperatures. The isotherm at each temperature showed a plateau region, which shifted upwards in pressure and shrunk in width with the increase in temperature. The single  $\beta$  phase (monohydride phase) appeared at  $[\text{H}]/[\text{TiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}] > 0.55$ . The pressure-composition isotherm curves at 303 K and 313 K showed slight swelling at  $[\text{H}]/[\text{TiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}] \approx 0.60$  and 0.55,

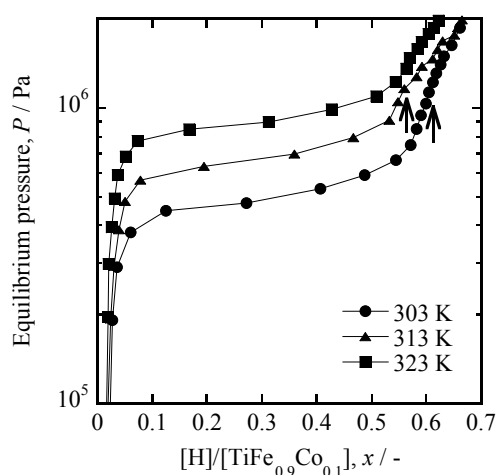


Figure 3. Pressure-composition isotherm curves for the TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>-H system.

respectively (indicated by allows in figure 3). The swelling probably reflected the appearance of a dihydride phase as reported for TiFe [1]. The changes in standard enthalpy ( $\Delta H^\circ_{\alpha-\beta}$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ_{\alpha-\beta}$ ) for monohydride formation were estimated by the van't Hoff plot using the plateau pressures at  $[H]/[TiFe_{0.9}Co_{0.1}] = 0.2$ ; the  $\Delta H^\circ_{\alpha-\beta}$  and  $\Delta S^\circ_{\alpha-\beta}$  were  $-25 \text{ kJ/molH}_2$  and  $-95 \text{ J/K}\cdot\text{molH}_2$ , respectively. The obtained value for  $\Delta H^\circ_{\alpha-\beta}$  was in a range of scattering of reported values for TiFe (from  $-22 - -28 \text{ kJ/molH}_2$ ) [1,5,6,8].

Figure 4 shows the magnetic susceptibility of hydrogenated  $TiFe_{0.9}Co_{0.1}$  at room temperature. The output voltage on the y-axis in the figure is theoretically proportional to the magnetic susceptibility, but the conversion of this voltage to magnetic susceptibility is difficult because of the unknown proportional coefficient and the background signals from the stainless steel vessel. The magnetic susceptibility increased linearly with hydrogen content, but the hydride ( $TiFe_{0.9}Co_{0.1}H_{0.6}$ ) showed only two times as large magnetic susceptibility as  $TiFe_{0.9}Co_{0.1}$ . It was suggested that  $TiFe_{0.9}Co_{0.1}$  monohydride showed paramagnetic behavior at room temperature, and no large magnetic moments appeared by hydrogenation. If the band structure of  $TiFe_{0.9}Co_{0.1}$  could be the same as that of TiFe, the enhancement of magnetic susceptibility by hydrogenation could be explained by the electronic band structure of TiFe calculated earlier [9,10]. The results of electronic band structure calculation of TiFe indicated that the Fermi energy was

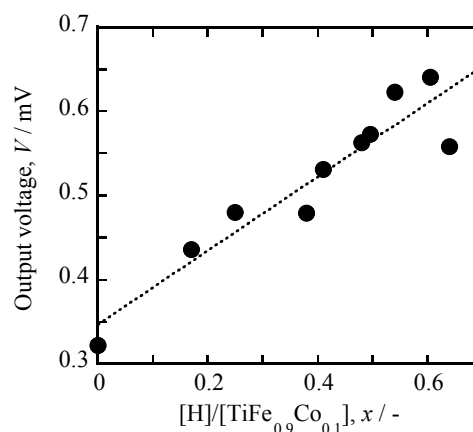


Figure 4. Alternating-current magnetic susceptibility of hydrogenated  $TiFe_{0.9}Co_{0.1}$ . The dashed line indicates the result of linear fitting by the least-squares method.

positioned near the trough. The density of states rose sharply to reach the peak at an energy level slightly higher than the Fermi energy. Hydrogen provided the doping electrons and lifted the Fermi energy. As a result, the density of states at the Fermi energy increased and the magnetic susceptibility also increased by hydrogenation. To investigate magnetic properties in the ground state, it is necessary to examine the magnetic properties at low temperature under high hydrogen gas pressure.

#### 4. Conclusions

The magnetic susceptibility of hydrogenated TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> was investigated. The hydrogen absorption properties were similar to those of TiFe. TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> had a paramagnetic ground state. The magnetic susceptibility of hydrogenated TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> increased with hydrogen uptake but no large magnetic moments appeared at room temperature by hydrogen uptake. The change in the susceptibility with hydrogen uptake was qualitatively explained by the electronic band structure of TiFe. Consequently, large magnetic moments could not be induced by hydrogenation up to  $[H]/[TiFe_{0.9}Co_{0.1}] \simeq 0.60$  for TiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> at room temperature.

#### Acknowledgement

This study was supported by Grant-in-Aid for KAKENHI (23560830) from JSPS, Japan.

#### References

- [1] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., *Inorganic Chemistry* **13** (1974) 218-222.
- [2] Y. Asada and H. Nosé, *Journal of the Physical Society of Japan* **35** (1973) 409-413.

- [3] G. Hilscher, G. Wiesinger, R. Hempelmann, *Journal of Physics F: Metal Physics* **11** (1981) 2161-2177.
- [4] S. Akamaru, M. Hara, N. Nunomura, M. Matsuyama, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 7569-7575.
- [5] M. H. Mintz, S. Vaknin, S. Biderman, Z. Hadari, *Journal of Applied Physics* **52** (1981) 463-467.
- [6] S.-M. Lee and T.-P. Perng, *Journal of Alloys and Compounds* **291** (1999) 254-261.
- [7] S. Akamaru, K. Okazaki, M. Hara, M. Matsuyama, *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama* **31** (2011) 69-76 (in Japanese).
- [8] N. Yasuda, R. Wakabayashi, S. Sasaki, N. Okinawa, T. Akiyama, *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 9122-9127.
- [9] J. Yamashita and S. Asano, *Progress of Theoretical Physics* **48** (1972) 2119-2131.
- [10] R. Hempelmann and E. Wicke, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **81** (1977) 425-429.

## Research Note

### 溶媒洗浄と焼成による Pt ナノ粒子の PVP 保護ポリマー除去

田口 明, 長岐友介, 米山優紀

富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

### Solvent washing and calcination for effective PVP-cap removal on Pt nanoparticles

Akira Taguchi, Yusuke Nagaki, Yuki Yoneyama

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555

(Received April 17, 2015; accepted July 10, 2015)

#### Abstract

Repeated washing with ethanol and hexane of polyvinylpyrrolidone (PVP)-capped Pt nanocolloid could generate an uncovered Pt surface. Pt dispersion was significantly improved by this washing as compared to unwashed Pt. IR spectrometry revealed that PVP-free Pt supported on SiO<sub>2</sub> could be obtained by calcination at 200 °C, while unwashed Pt required more than 250 °C.

#### Research note

Polyvinylpyrrolidone (PVP) is one of the most commonly used polymeric capping agents for metal nanoparticle preparation [1,2]. The PVP used during synthesis is usually removed before or after deposition on a catalyst support. While UV-ozone treatment [3] and oxygen



plasma treatment [4] are interesting methods for PVP removal, thermal treatment is the most common method for this purpose. Free PVP starts to decompose at about 280 °C in the presence of O<sub>2</sub> [5]. Metal nanoparticles enhance the combustion of PVP and decrease the PVP decomposition temperature to 180 °C. However, about 380 °C is needed for the full combustion of PVP [5]. Thus, the removal of PVP under mild conditions is still a challenging issue. Recently, washing by ethanol-hexane cycles has been found to remove PVP from Pt surface [6,7]. Although PVP partially remained on metal nanoparticles, the metal even in this condition was effective in catalyzing ethylene hydrogenation [5,6] and the ring opening reaction of benzocyclopentane [8].

We investigated the PVP removal from Pt nanocolloid using ethanol/hexane washing and calcination. Pt nanocolloid with and without PVP washing were supported on SiO<sub>2</sub> by impregnation, followed by calcination at different temperatures. The solvent washing was found to be effective for catalytic combustion of PVP. The changes in infrared spectra and Pt dispersion of the obtained SiO<sub>2</sub> supported Pt nanoparticles are reported.

Commercially available SiO<sub>2</sub> beads (CARiACT Q-50, Fuji Silysia Chemical Ltd.; surface area 76.2 m<sup>2</sup>/g [9]) was ground to powder and used in this study. PVP-capped Pt nanocolloid (Pt diameter of about 2 nm, 0.195 wt% in H<sub>2</sub>O/ethanol) was purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. An incipient wetness impregnation method, where the loading amount of Pt was controlled to 2.0 wt%, was carried out for preparation of SiO<sub>2</sub> supported Pt samples as follows. The as-received PVP-capped Pt nanocolloid solution was concentrated by evacuation. Then, the obtained solution was re-dispersed in an adequate amount of methanol (typically, 1.66 mL for 1.00 g of SiO<sub>2</sub>). After impregnation this methanol solution into SiO<sub>2</sub>, the sample was dried under vacuum, and subsequently at 60 °C in an oven overnight. The obtained catalyst was denoted as Pt-PVP (Table 1). Portions of the Pt-PVP were then calcined

at 250 °C or 400 °C for 8 h. These are denoted as Pt-250 and Pt-400, respectively (Table 1).

Solvent washing was carried out as described in literature with a slight modification [6]. An adequate amount of the PVP-capped Pt nanoparticle solution was

diluted with acetone (1/9 in volume) and centrifuged at 5,000 rpm for 10 min. The obtained black oily phase was dispersed into ethanol under ultrasonication (5 min). Then, hexane was added into ethanol solution (1/3 of ethanol/hexane in volume), followed by ultrasonication and centrifugation again. The dispersion and centrifugation were repeated 3 times. Finally, the oily phase was dispersed in methanol and used for impregnation in the same manner as mentioned above. The sample obtained after drying was denoted Pt(wsh) (Table 1). Portions of Pt(wsh) was then calcined at 200 and 400 °C for 8 h and denoted as Pt(wsh)-200 and Pt(wsh)-400, respectively, as summarized in Table 1.

The FT-IR spectra were recorded on a Spectrum 100 instrument (Perkin Elmer). Self-supported wafers were prepared by pressing, and the spectra were obtained with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Pt dispersion was measured by CO chemisorption using a pulse-flow reactor system. About 0.1 g of the sample was reduced in advance under an H<sub>2</sub> (50%)/N<sub>2</sub> (balance) gas flow (50 cm<sup>3</sup>/min) at 200 °C for 1 h. A CO (2.0 %)/He (balance) gas mixture in 0.5 cm<sup>3</sup> was injected into the sample at 0 °C. The concentration of CO in the outflow was monitored by an on-lined thermal conductivity detector (TCD) in the gas-chromatograph (GC-8A, Shimadzu). Pt dispersion was calculated using the following equation:

$$\text{Pt dispersion} = \frac{\text{Number of CO molecules adsorbed}}{\text{Number of Pt atoms loaded}} \times 100$$

Table 1 Sample designations and Pt dispersion

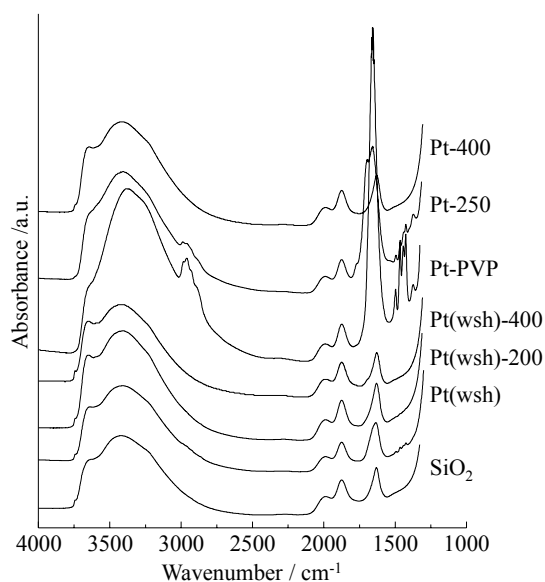
Sample	Calcination temperature	Pt dispersion
Pt-PVP	–	0.23
Pt-250	250 °C	1.92
Pt-400	400 °C	8.13
Pt(wsh)	–	0.98
Pt(wsh)-200	200 °C	4.83
Pt(wsh)-400	400 °C	9.36
SiO <sub>2</sub>	–	n.d.

The CO sorption into SiO<sub>2</sub> was below the TCD detection limit, and hence was neglected.

The IR spectrum of SiO<sub>2</sub> is shown in Fig. 1. A broad absorption band around 3750–3000 cm<sup>-1</sup> is in the hydroxyl-group region, possibly assignable to the asymmetric OH stretching ( $\nu$ ) vibration (abbreviated to  $\nu$ OH) of  $\nu$ Si-OH, adsorbed H<sub>2</sub>O and structural hydrogen-bonded OH [10]. The signals around 1990 and 1874 cm<sup>-1</sup> are  $\nu$ Si-O-Si. A signal around 1635 cm<sup>-1</sup> is attributed to the OH bending ( $\delta$ ) band ( $\delta$ OH). A steep increase around 1250 cm<sup>-1</sup> is due to the  $\nu$ Si-O-Si framework. Impregnation with PVP-capped Pt gave the IR spectrum labeled Pt-PVP in Fig. 1, which had new bands around 3000–2800, 1525–1360 and 1660 cm<sup>-1</sup> attributable to the stretching bands of the PVP framework ( $\nu$ PVP), the bending bands of the PVP framework ( $\delta$ PVP), and the strong carbonyl group ( $\nu$ C=O) band, respectively. Also, an enlargement of the  $\nu$ OH band was observed in the Pt-PVP spectrum, reflecting the hydrophilic nature of PVP.

Calcination at 250 °C (Fig. 1, Pt-250) lowered the signal intensities of  $\nu$ PVP,  $\delta$ PVP and  $\nu$ C=O in the IR spectrum. CO chemisorption study revealed that the active Pt surface on nanoparticles was 1.92 (Table 1). Further calcination at 400 °C (Fig. 1, Pt-400) resulted in the disappearance of PVP framework bands, suggesting a full combustion of PVP. This increased Pt dispersion to 8.13.

In contrast, when ethanol/hexane-washed Pt was loaded onto SiO<sub>2</sub> (Fig. 1, Pt(wsh)), the IR spectrum showed significantly smaller absorption bands of  $\nu$ PVP,  $\delta$ PVP and  $\nu$ C=O, suggesting virtually complete removal of PVP. Actually, the Pt



**Fig. 1** FT-IR spectra of SiO<sub>2</sub>-supported Pt calcined at different temperatures after preparation from washed and unwashed PVP-capped Pt nanocolloid.

dispersion was evaluated to be 0.98, a value larger than that obtained with Pt-PVP (Table 1). This indicates that ethanol/hexane washing generated uncovered Pt surfaces. Furthermore, subsequent calcination at 200 °C (Fig. 1, Pt(wsh)-200) led to a completely PVP-free IR spectrum. The Pt dispersion of Pt(wsh)-200 increased to 4.83, showing remarkable improvement over Pt-250. The attainment of this large Pt dispersion at a lower calcination temperature suggests enhanced catalytic decomposition of PVP, since the ethanol/hexane-washed Pt nanoparticles had PVP-uncapped Pt on their surfaces.

Also, as expected, Pt(wsh)-400 showed an IR spectrum similar to those of Pt-400 and SiO<sub>2</sub>. The Pt dispersion was evaluated to be 9.36, which was comparable to that of Pt-400. The Pt dispersion considerably smaller than the expected level of more than 50 based on the particle diameter of 2 nm was probably attributable to the aggregation of nanoparticles during impregnation or thermal treatment. Indeed, Pt dispersion of Pt(wsh)-400 after H<sub>2</sub> pretreatment at 400 °C was of 8.59. Therefore, another impregnation method other than the incipient wetness method would be required to prevent the aggregation. On the other hand, the low Pt dispersion on Pt(wsh)-200 as compared to Pt(wsh)-400 is not ignorable. This low Pt dispersion of Pt(wsh)-200 suggests the presence of some IR invisible species, such as partially decomposed PVP [5,6]. However, the Pt nanoparticles prepared in the same washing and thermal conditions with Pt(wsh)-200 showed good activities in hydrogen oxidation and hydrogen isotope exchange reactions [11], indicating that not fully cleaned Pt was required in these catalyses. The details of these catalyses will be reported elsewhere.

In conclusion, our experiments demonstrated the removal of PVP from Pt nanocolloid supported on SiO<sub>2</sub> by direct combustion and the effect of solvent washing. As evidenced by IR spectroscopic and CO chemisorption studies, the ethanol/hexane washing prior to impregnation effectively decreased the burn out temperature of PVP to as low as 200 °C, while 250 °C was

insufficient for the conventionally impregnated sample. This lowering of calcination temperature is expected to expand the application of PVP-capped Pt for catalysts with relatively low thermal resistance [11].

### Acknowledgement

The authors thank Fuji Silysia Chemical Ltd., Aichi, for their kind supply of porous SiO<sub>2</sub> material. This work was supported under the NIFS Collaboration Research programs [NIFS14KESA016] and [NIFS13KOBA029].

### References

- [1] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893.
- [2] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 60.
- [3] C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, H. S. Lee, C.-K. Tsung, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 6150.
- [4] H. Wang, H. Tang, J. He, Q. Wang, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 1676.
- [5] R. M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **39** (2006) 167.
- [6] C.-K. Tsung, J. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.-I Hung, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5816.
- [7] S. O. Blavo, E. Qayyum, L. M. Baldyga, V. A. Castillo, M. D. Sanchez, K. Warrington, M. A. Barakat, J. N. Kuhn, *Top. Catal.* **56** (2013) 1835.
- [8] J. Shen, H. Ziaei-Azad, N. Semagina, *J. Mol. Catal. A* **391** (2014) 36.
- [9] A. Taguchi, T. Sugiyama, Y. Morita, M. Tanaka, K. Koto, K. Munakata, *Annu. Rep. HRC, Univ. Toyama* **33** (2013) 45.
- [10] E.-P. Ng, S. Mintova, *Micropor. Mesopor. Mat.* **14** (2008) 1.
- [11] A. Taguchi, T. Sugiyama, manuscript in preparation.

## 技術報告

### NIM モジュールを用いた液体シンチレーション分析器の構築

原 正憲, 二上 ひかり, 阿部 信介

富山大学 水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Construction of a Liquid Scintillation Analyzer with NIM components

Masanori Hara, Hikari Futagami and Shinsuke Abe

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received December 2, 2014; Accepted July 10, 2015)

#### Abstract

A conventional liquid scintillation analyzer is typically equipped with two photomultiplier tubes to distinguish the signals of disintegration events from the noise of photomultipliers. However, commercially available liquid scintillation analyzers are not designed to provide signal output from each individual photomultiplier. Considering this limitation, the liquid scintillation analyzer was assembled with NIM modules so that it could generate a bifunctional scintillation spectrum from the two photomultipliers. The pulse height of the bifunctional spectrum obtained increased with decreasing the quenching. This change was consistent with the principles of the liquid scintillation counting.

## 1. 緒言

液体シンチレーションカウンタは $\beta$ 線を放出する核種の測定に利用されている。特に、 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 等の低エネルギーの $\beta$ 線のみを放出する核種を僅かに含む液体中の放射能を定量出来る唯一の装置である。現代の液体シンチレーションカウンタは4000chの波高分析器を備えており、液体シンチレーション分析器(LSA)と言うべきものである。しかし、LSAによる放射能測定では、クエンチングによる影響を補正する事が必要不可欠である。クエンチングには主に二つの要因がある。一つは、放射線のエネルギーがシンチレータ内で発光分子まで上手く伝達されず、発光が起こらない化学クエンチングである。もう一つは、放射線のエネルギーは発光分子まで伝達され発光は起こるが、発生した光子がシンチレータ内で吸収されてしまいLSAの光電子増倍管(以下、PMT)まで届かないカラークエンチングである。化学クエンチングは市販のクエンチドスタンダードを用いて補正できるが、市販されているクエンチドスタンダードは $^3\text{H}$ と $^{14}\text{C}$ に限られている。その他の核種を測定する場合、測定者自身でクエンチドスタンダードを調製する必要がある。一方、カラークエンチングの補正方法は十分に確立されていない。有色の試料ではカラークエンチングを避けるために試料の脱色が必要なため、迅速な試料調製が出来ない。カラークエンチングが起こると、PMTにシンチレーション光が入射するまでの光路差により、PMTへ入射する光量に差が生じ、出力信号に差が現れる。この差にカラークエンチングの情報が含まれる。しかし、市販のLSAではPMTそれぞれの信号は外部に出力されない。

LSAによる測定で問題となる化学クエンチングとカラークエンチングの補正を同時に行う全クエンチング補正の手法が確立すれば、有色の試料を脱色処理を行うことなく、LSAによる放射能測定が出来るようになる。このためには、LSAに装備されているPMTそれぞれの波高出力を測定し、新たなクエンチング補正の手法を検討する必要がある。この観点より、様々な試料からのシンチレーションスペクトルをPMT毎に測定するLSAを構築した。その詳細をここで述べる。

## 2. LSA の原理

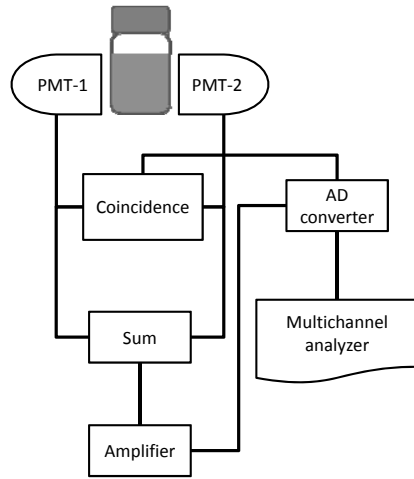


Fig. 1. Schematic diagram of a liquid scintillation analyzer.

LSAによる放射能測定では、測定対象の液体試料は液体シンチレータと混合され、均質のシンチレータカクテルとする。このカクテル中で放射壊変が起こると、壊変に伴う荷電粒子からのエネルギー移行によりシンチレーション発光が起こる。この発光の強度は荷電粒子のエネルギーに比例する。また、発光の頻度はシンチレータ内での壊変頻度に対応する。LSAではこのシンチレーション発光の強度と発光頻度を測定する。

LSAの一般的な構成をFig. 1に示す[1]。通常のLSAではシンチレーション光の検出用に

2本光電子増倍管を備えており、これらPMTからの出力は同時計数回路につながれている。これは、PMTのノイズと放射線によるシンチレーション発光を区別するためである。両PMTより信号が同時に発せられた場合は、放射線によるシンチレーション発光と識別される。これにより、バックグラウンドの計数値が低く保たれる。分岐されたPMTの出力は加算回路により合成され、一つの波高信号とする。これは、トリチウムのようなエネルギーの低いβ線による波高を大きくさせるとともに、カクテル内での発光位置の補正の役割も担っている。加算回路から出力された信号は増幅回路により整形と増幅が行われる。次いで、この信号はアナログデジタル変換器へ送られ、信号の波高値はデジタルシグナルとなる。この際、変換されるデータは同時計数回路より出力されるゲート信号により弁別され、放射線のシグナルのみを選択する。変換されたデジタル信号はマルチチャンネルアナライザーにより、波高分析が行われシンチレーションスペクトルを与える。

### 3. NIMモジュールによるLSAの構成

構築したLSAの構成をFig. 2に示す。このLSAはNIM規格に準拠するモジュールを用いて構築した。使用したNIMモジュールをTable 1に示す。このLSA装置には、PMTとプリアンプが



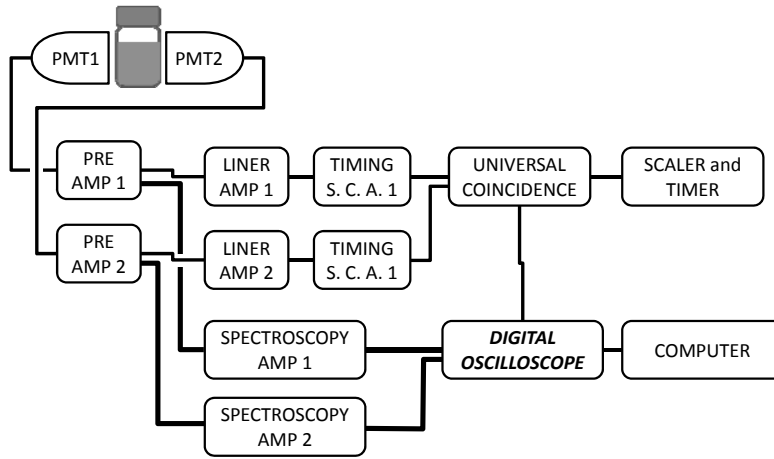


Fig. 2. Diagram of the liquid scintillation analyzer assembled with NIM components.

一体となったシンチレーションプローブを用いている. このプローブはPMTのダイノードとアノードから信号を出力出来るものであり, ダイノード出力は波高を分析する信号, アノード出力はタイミングを分析する信号に用いている. プリアンプからのアノード出力はリニアアン

プにより増幅と整形を行い, バイポーラー信号としている. そしてタイミングシングルチャンネルアナライザーにより, ゼロクロス点で, 同時計数回路に対してタイミング信号を発信している. 2つのタイミング信号に重なりがあれば, 両PMTで同時に信号が発せられたとして, ゲート信号をデジタルオシロスコープに送っている. 一方, ダイノードからの出力は波高分析に使用する. このため信号は良好な波高分解能が得られるユニポーラーのガウス波形ヘスペクトロスコピーアンプを用いて整形され, デジタルオシロスコープに送られる. デジタルオシロスコープでは同時計数回路からのゲート信号を受けて, 4 $\mu$ 秒程度のサンプリングが行われる. このサンプリングされたデータはコンピュータに送られ, 波高分析され, 波高データが蓄積される. このデータサンプリングと波高分析はLabViewで書か

Table 1. LSA components

Name	Product
Scintillation probe (PMT, Pre-amplifier)	OKEN SP-200
Linear amplifier	OKEN 704-4B
Timing single channel analyzer	OKEN 706-2B
Universal coincidence	OKEN 708-3
Scaler and Timer	OKEN 711-7
Spectroscopy amplifier 1	Canberra Model 2021
Spectroscopy amplifier 2	Canberra Model 2025
Digital oscilloscope	Tektronix DPO3014

れたアプリケーションにより行われる。蓄積されたデータはROOT[2]によりヒストグラムデータに変換し2次元シンチレーションスペクトルを構成する。

シンチレーションスペクトルを測定する際のPMTに印加する電圧は1.7 kVとした。

#### 4. シンチレーションスペクトルの測定結果

Fig. 3に同時計数回路からのゲート信号及びスペクトロスコピーアンプの出力波形をデジタルオシロスコープで測定した一例を示す。1チャンネルと2チャンネルはアンプからの信号波形、3チャンネルは同時計数回路からのゲート信号を示している。同時計数回路からの $1\mu\text{s}$ のゲート信号の立ち上がりトリガーとしてサンプリングを行った。アンプから出力される信号出力はゲート信号の立ち上がりより $1\mu\text{s}$ 遅れて立ち上がりが起きていることが分かる。これは、スペクトロスコピーアンプでの波形整形のためのシェーピングタイムを $1\mu\text{s}$ としたためである。このシェーピングによる遅れを考慮することにより、ゲート信号の立ち上がりトリガーとすることができ、アンプからの信号波形の最大波高値が測定出来ることが分かった。また、信号波形は左右対称なガウシアンを示しており、波形の終端のアンダーシュートは大きな

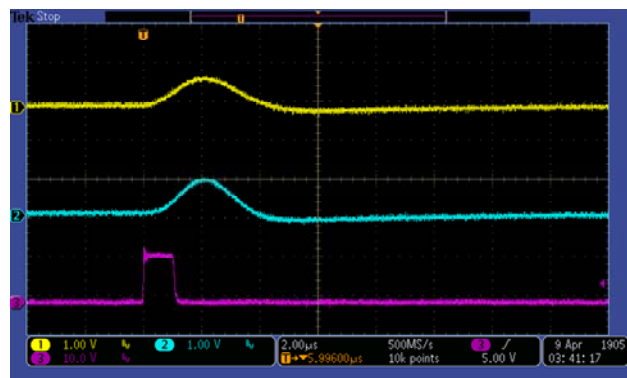


Fig. 3. Pulse shape of PMT outputs through spectroscopy amplifiers and gate signal.

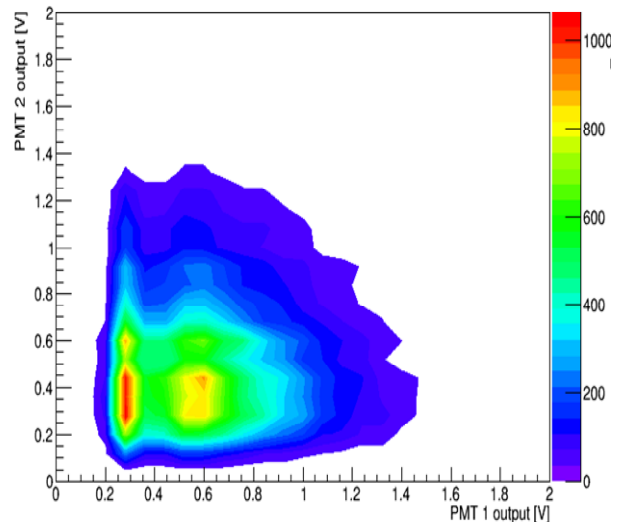


Fig. 4. Bifunctional scintillation spectrum of  $^{14}\text{C}$  from individual PMTs.

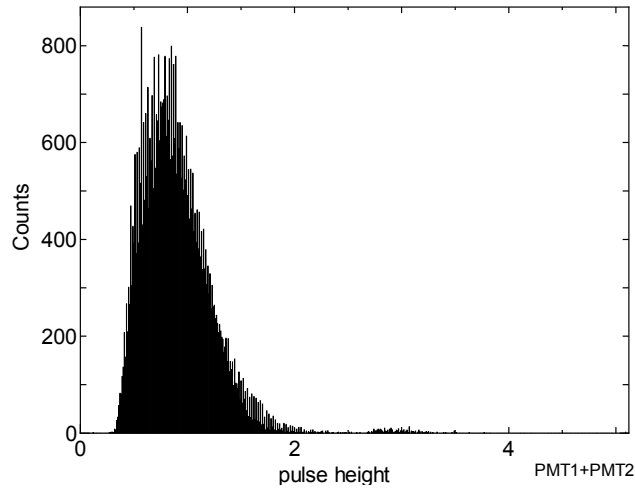


Fig. 5. Sum scintillation spectrum of  $^{14}\text{C}$ .

広がっていることが分かる。しかし、シンチレーションスペクトルより、PMT2に比べPMT1で波高値が僅かに小さいことが分かる。また、Fig. 5にPMT1とPMT2の波高値の和を用いたシンチレーションスペクトルを示す。この際、波高値の和を0.1Vの幅でヒストグラムを作成した。Fig. 5に示したシンチレーションスペクトルは市販のLSAにより得られるシンチレーションスペクトルに対応する。構築したLSAのシンチレーションスペクトルは市販のLSAで得られるスペクトルに比べ低波高側での計数値が少ない。これは、タイミングシングルチャンネルアナライザの弁別レベルが0.1Vになっており、小さなシグナルが弁別され読まれていないことが挙げられる。これを改善するためにはリニアアンプの増幅率を最適化する必要がある。

Fig. 4, 5に示したシンチレーションスペクトルは、試料のクエンチングを強くするに従い低波高側に圧縮されることを確認しており、この変化はLSAの測定原理より予想されるものである。

以上のことより、構築したLSAはシンチレーションスペクトルを測定出来ることが示された。しかし、低波高領域での2次元シンチレーションスペクトルを測定するためには、リニアアンプとスペクトロスコピーアンプの増幅率の最適化が必要である。さらに、デジタルオシロスコープを用いた波高分析部をマルチチャンネルアナライザに変更することで、より高分解能のシンチレーションスペクトルを取得出来る装置と成る。

い。つまり、連続する信号においても適切に波高の分析が出来ることが示された。

Fig. 4にPMTそれぞれの波高値の分布を色の変化で表した2次元のシンチレーションスペクトルを示す。なお、このシンチレーションスペクトルの構築では、0から5Vの範囲を125の等間隔に分け、それぞれの頻度を求めた。得られた2次元のシンチレーションスペクトルの等高線は扇型に

## 5. まとめ

LSAでの放射能測定において重要なクエンチングの補正方法を検討するために、それぞれのPMTから信号を取り出すことの出来るLSAをNIMモジュールにより構築した。このLSAはそれぞれのPMT出力から2次元のシンチレーションスペクトルを測定することが出来た。しかしながら、低波高側で計数が落ちており、同時計数回路側での弁別レベルを最適化する必要があることが分かった。

それぞれのPMTからの出力が測定出来るこの装置はクエンチングの補正方法の検討に有用な装置である。

## 参考文献

- [1] M. F. L'Annunziata, "Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice", In "Handbook of Radioactivity analysis" 2nd Ed., Academic Press, 2003.
- [2] <http://root.cern.ch/drupal/>

---

---

編集委員	阿部孝之	草開清志
	梶座圭太郎	佐伯淳
	鈴木炎	田口明
	鳥養祐二	波多野雄治
	原正憲	

---

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 第34巻

---

平成27年7月10日 印刷

平成27年7月31日 発行

編集兼発行者

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

富山市五福3190

印刷所 前田印刷株式会社

富山市黒瀬610-7

電話 076-407-1282

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ  
リサイクルできます。