

Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center,  
Organization for Promotion of Research,  
University of Toyama, JAPAN  
VOL 35 2015

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

# 研 究 報 告

第 35 卷

2015

富山大学研究推進機構 水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER,

ORGANIZATION FOR PROMOTION OF RESEARCH, UNIVERSITY OF TOYAMA

# 目 次

## 論 文

LHDプラズマに曝したステンレス鋼の表面変質と ヘリウムの吸蔵・放出	吉湯 田 直 亮 木 上 尚 之 藤 村 陽 太 荒 原 邦 正 吉 原 木 明 渡 原 麗 子 時 邊 英 雄 増 谷 政 行 波多野 雄 貴 松 山 政 治 大 矢 政 夫 奥 野 恭 久 野 健 二	..... 1
Pt ナノ粒子の粒子成長と CO 吸着	田 口 明 尾 崎 智 弘	..... 13
放射性汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性	松 山 政 夫 阿 部 信 勝 介 村 馬 年	..... 23
液体シンチレーションカウンタにおける 波高スペクトルへの化学クエンチングの影響	原 野 正 憲 中 阿 部 史 菜 阿 山 信 介 中 山 将 人	..... 35
多角バレルスパッタリング装置を用いた オキシ窒化リン酸リチウム (LiPON) 電解質の調製	西 澤 秀 基 井 上 光 浩 阿 部 孝 之	..... 45
ノート		
電気抵抗測定から見た酸素存在下での Pd の水素吸 収・放出挙動	赤 丸 悟 士 古 里 咲 輝 原 山 正 憲 松 山 政 夫	..... 51

# I N D E X

## Original

- N. YOSHIDA, N. YUGAMI, Y. KIMURA, T. FUJIWARA, K. ARAKI, R. YOSHIHARA,  
H. WATANABE, M. TOKITANI, S. MASUZAKI, Y. HATANO, M. MATSUYAMA, Y. OYA,  
K. OKUNO  
Surface Properties and Retention of Helium in Stainless Steel Exposed to  
LHD Plasmas ..... 1
- A. TAGUCHI, T. OZAKI  
Growth and CO chemisorption study of platinum nanoparticles on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 13
- M. MATSUYAMA, S. ABE, K. TUSIMA  
Applicability of Freezing Technique for Volume Reduction of Waste Water  
Contaminated with Radioactive Materials ..... 23
- M. HARA, F. NAKANO, S. ABE, M. NAKAYAMA  
Effect of chemical quenching on pulse height spectrum in liquid scintillation counter ..... 35
- H. NISHIZAWA, M. INOUE, T. ABE  
Preparation of Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON) Electrolytes  
Using the Polygonal Barrel-Sputtering System ..... 45
- Note**
- S. AKAMARU, H. TAKA, M. HARA, K. NISHIMURA, M. MATSUYAMA  
Hydrogen absorption-desorption behaviors on Pd in the presence of oxygen  
evaluated by electrical resistance measurements ..... 51

## 論 文

### LHDプラズマに曝したステンレス鋼の表面変質とヘリウムの吸蔵・放出

吉田直亮<sup>1</sup>、湯上尚之<sup>2</sup>、木村陽太<sup>2</sup>、藤原正<sup>1</sup>、荒木邦明<sup>1</sup>、吉原麗子<sup>1</sup>、渡邊英雄<sup>1</sup>、  
時谷政行<sup>3</sup>、増崎貴<sup>3</sup>、波多野雄治<sup>4</sup>、松山政夫<sup>4</sup>、大矢恭久<sup>5</sup>、奥野健二<sup>5</sup>

<sup>1</sup>九州大学応用力学研究所、816-8580 春日市春日公園6-1

<sup>2</sup>九州大学大学院総合理工学研究科、816-8580 春日市春日公園6-1

<sup>3</sup>自然科学研究機構核融合科学研究所、509-5292 土岐市下石町322-6

<sup>4</sup>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

<sup>5</sup>静岡大学大学院理学領域、422-8529 静岡市駿河区大谷836

### **Surface Properties and Retention of Helium in Stainless Steel Exposed to LHD Plasmas**

N. Yoshida<sup>1</sup>, N. Yugami<sup>2</sup>, Y. Kimura<sup>2</sup>, T. Fujiwara<sup>1</sup>, K. Araki<sup>1</sup>, R. Yoshihara<sup>1</sup>, H. Watanabe<sup>1</sup>,  
M. Tokitani<sup>3</sup>, S. Masuzaki<sup>3</sup>, Y. Hatano<sup>4</sup>, M. Matsuyama<sup>4</sup>, Y. Oya<sup>5</sup>, K. Okuno<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kasuga-Koen, Kasuga,  
Fukuoka 816-8580, Japan

<sup>2</sup> Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University,  
Kasuga-Koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

<sup>3</sup> National Institute for Fusion Science, Oroshi, Toki, Gifu 509-5292, Japan

<sup>4</sup> Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion or Research,  
University of Toyama, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

<sup>5</sup> Faculty of Science, Shizuoka University, Ohya, Suruga-ku, Shizuoka 422-8529, Japan

(Received February 5, 2016; Accepted August 29, 2016)

#### **Abstract**

Modification of the plasma facing surface of LHD and its effects on the retention and desorption of He were examined by exposing 316L stainless steel coupons to LHD plasmas. In the erosion dominant area, formation of dense He bubbles and mixing of deposited impurities (C, O, Fe, Cr, Ni) occurred in a subsurface region of about 20 nm-thick. In the deposition

dominant area, the surface was covered by a porous carbon rich layer. Retention of He was saturated in both areas. In the erosion dominant area, He was trapped by the radiation-induced defects formed in the very thin subsurface region. The concentration of He trapped in the impurity deposition (He/C) in the deposition dominant area was estimated to be 0.9%.

## 1. Introduction

Large Helical Device (LHD) at National Institute for Fusion Science (NIFS) is a world-largest heliotron-type plasma confinement machine equipped with a superconducting helical coil system. Therefore, achievement of steady-state plasma discharge is one of the highest priority missions of the LHD project. Stainless steel and isotropic graphite are used in LHD for the first wall (protection plates for helical superconducting coils) and divertor plates, respectively. Usually, helium (He) has been used as the discharge gas for long-pulse discharges aiming steady state operation.

Though the plasma duration time is increasing year by year, termination of the plasma has occurred often with a sudden increase in impurity radiation [1]. As pointed out by Tokitani et al., this phenomenon is attributed to certain types of plasma-wall interaction (PWI), such as arcing between the plasma and the wall, gas impurity emission and exfoliation of the deposited impurity layers [2]. Termination of long-pulse plasma occurs often not only in LHD but also in many other machines. In case of TRIAM-1M, for example, which has the world record of the discharge duration time more than 3 hours [3], control of discharge gas (hydrogen) desorption from the wall surfaces due to gradual increase of the wall temperature was a key factor to keep discharges long [4,5]. Loss of the particle balance is a common reason for the unexpected termination of long-pulse discharges.

In order to keep the particle balance, one should know influx and outflux of plasma particles through the plasma-facing surfaces of the first walls and the divertors. The plasma particle outflux, however, has been treated often as a “black box”, because the data are so limited. It depends on the properties of plasma-facing surfaces modified by many types of PWI depending on the geometrical relation with the plasma. In case of LHD, modification of the plasma-facing surfaces are various, because the internal shape of the vacuum vessel is very complicated due to the three-dimensional helical configuration. For example, thickness and microscopic structure of impurity deposition on the plasma-facing surfaces have strong poloidal and toroidal dependence [1,6]. Modification of divertor surface is also very inhomogeneous [7].

One should know the details of the thermal behavior of the discharge gas in the plasma-facing materials to understand the outflux phenomena under long-pulse discharges.

Simultaneous studies on the physical and chemical properties of the modified surfaces are also essential to understand the underlining microscopic mechanisms and to extrapolate this information to other machines.

In this paper, surface modifications in LHD due to PWI will be described at first, and then retention and desorption of He will be discussed aiming better understanding of the particle balance of He under long-pulse operation.

## 2. Experimental procedures

Since the LHD campaign Cycle 12 (denote as C12) in 2008, several sets of metallic coupons have been regularly placed for PWI study on the surface of the inner wall near 8I and 9I ports. The positions of the coupons near 9I port are shown in Fig. 1 by numbering in the figure. In the present work, the coupons of 316L stainless steel (316LSS), material of the plasma facing wall of LHD, and those of W were used. The W coupons were employed to observe deposition of impurities including constituent elements of 316LSS (Fe, Cr and Ni). Because the inner wall of LHD is close to the main plasma and the divertor made of isotropic graphite is not so far away, PWI in this area seems stronger than that at the outer wall, in general. Surface modification of the outer wall has been reported already [2]. In LHD, He plasmas were often used for both long-pulse discharges and glow discharge cleaning. The

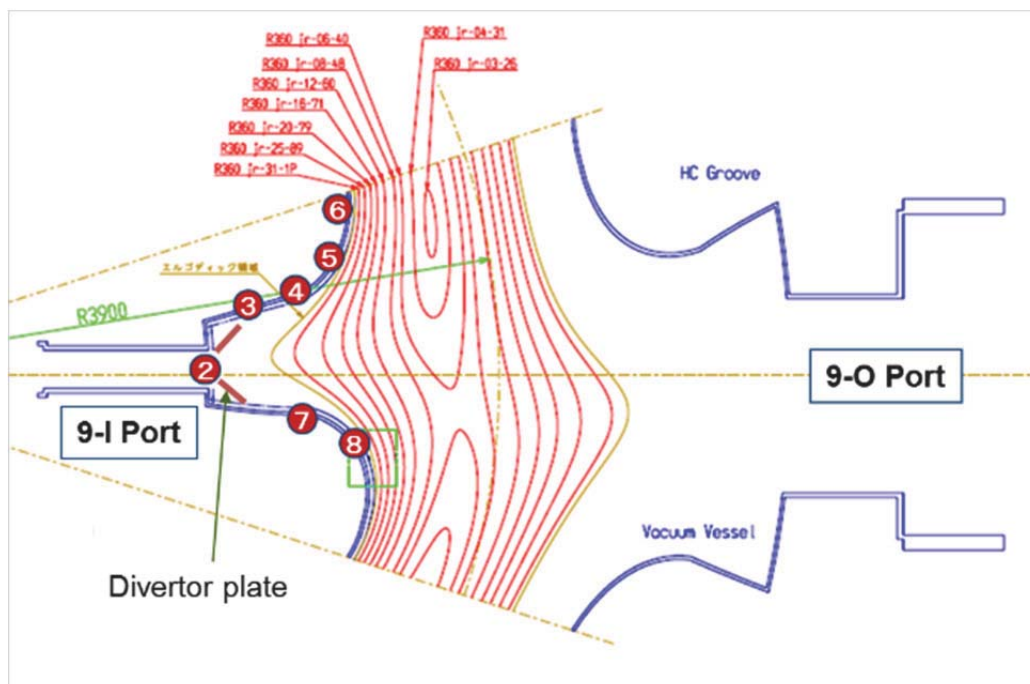


Fig. 1 Cross-sectional view of LHD at 9I port. Positions of the coupons are indicated by numbers.

temperature of the inner wall measured from the back-side using a thermocouple changed from 300 K to 310–350 K under long-pulse He discharge [8].

In each experimental campaign the coupons were set before starting and taken out after finishing. Microstructure and morphology of plasma-exposed surfaces of the coupons were examined by means of transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Chemical compositions were analyzed using glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Retention of He was measured by thermal desorption spectroscopy (TDS). GD-OES analysis was carried out at University of Toyama under the framework of NIFS bilateral collaboration.

### 3. Experimental results and discussion

#### 3.1 Macroscopic change of the plasma facing surfaces

Pictures of PWI-coupons placed near the 9I port at positions 3, 4 and 5 (Fig. 1) and exposed to the LHD plasmas in the campaigns C15 (2012), C16 (2013) and C17 (2014) are shown in Fig. 2. Some coupons discolored remarkably but others keep well their original metallic gloss. As described later in detail, on the dark area the impurity deposition rate exceeds the erosion rate (position 4), while on the metallic gloss area the inverse situation takes place (positions 3 and 5). In this paper, modification of the plasma-facing surfaces is discussed by classifying into two categories, deposition dominant area (DD area) and erosion dominant area (ED area).



Fig. 2 Pictures of coupons placed near 9I ports in the LHD campaigns C15, C16 and C17.

### 3.2 Change in microstructure

Fig. 3 shows typical TEM images of the microstructure formed in the near-surface region of the 316LSS coupons placed at 9I-3 position during the C16. Name of the coupons is noted as C16-9I-3-SS hereafter. Micrographs (a) and (b) are the top-view of the pre-thinned coupon about 50 nm-thick and the cross-sectional view, respectively. Micro-specimens for the cross-sectional observation were manufactured by using a focused ion beam (FIB) machining. As can be seen in Fig. 3 (a), very dense white dot images, which are He bubbles in nano-size [9–11], were observed near the plasma-facing surface. Large white images of 5-20 nm in diameter are well-grown He bubbles and/or dimples formed by the exfoliation of nano-blisters. Dislocation loops with black images were also formed densely. The cross-sectional view (Fig. 3 (b)) shows that the visible bubbles in nano-size are formed in the subsurface region at depths up to ~50 nm and larger ones (~10 nm in diameter) concentrate in shallower depths up to 20 nm. These are typical microstructures formed at the plasma-facing surfaces in the ED area due to He bombardment. As previously mentioned, He plasmas are often used for both long-pulse discharges and glow discharge cleaning in LHD.

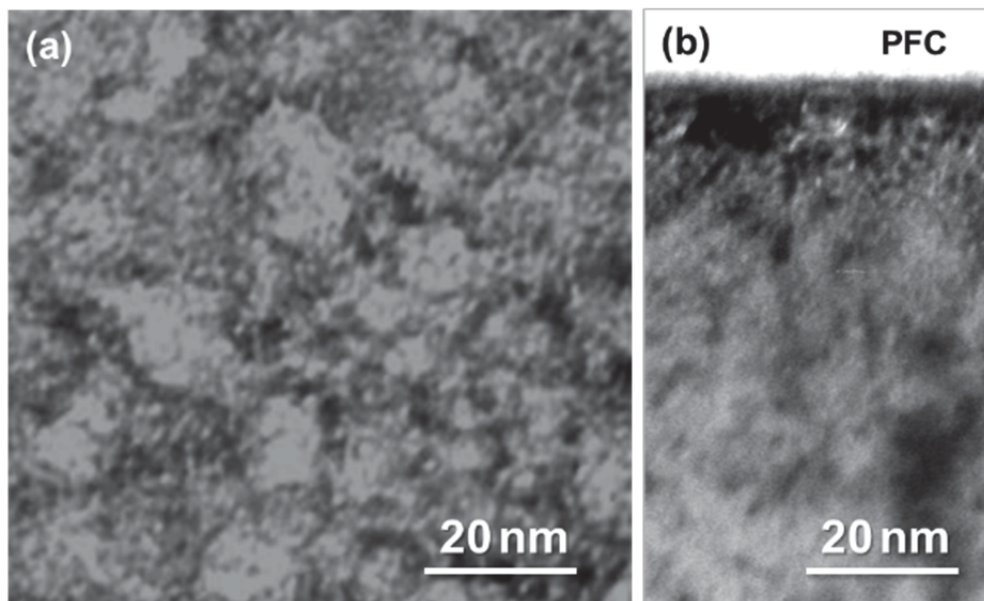


Fig. 3 TEM images of the microstructure formed in 316LSS coupons placed at erosion dominant 9I-3 area in C16 (C16-9I-3-SS). (a) and (b) are top-view of a pre-thinned coupon and cross-sectional view, respectively.

The plasma-facing surface of the coupon C16-9I-4-SS located on the DD area is characterized by dark brown color. Cross-sectional TEM micrographs of C16-9I-4-SS are shown in Fig. 4. The surface is covered by an impurity deposition of about 140 nm in



thickness. Diffuse rings in an electron diffraction pattern (not shown) indicate that it is amorphous. The deposition is not homogeneous; the surface is very rough and a lot of pores up to a few 10 nm in diameter are observed in the matrix. Estimated porosity is 24 vol. %. As can be seen in the magnified picture in Fig. 4 (b), subsurface region of the original 316LSS substrate was highly damaged just as that in the ED area. It seems that this damage was formed by long He glow discharge clearing performed at the beginning of the campaign.

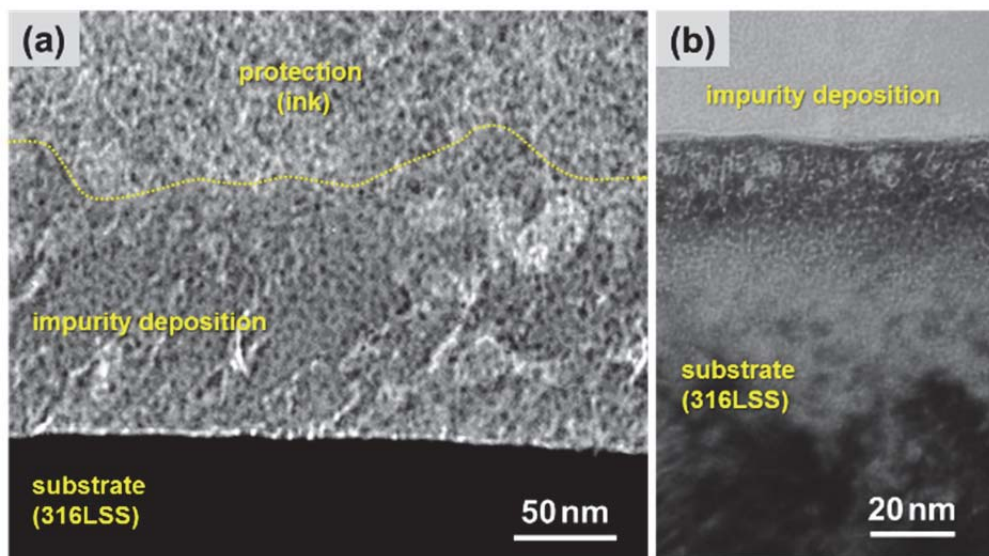


Fig. 4 (a) a cross-sectional TEM image of impurity deposition on 316LSS (C16-9I-4-SS) , and (b) a magnified image showing the interface between substrate and deposition).

### 3.3 Change in chemical composition

It should be reminded that the W coupons were placed on the inner wall to observe effects of impurity deposition. GD-OES data of W coupons placed at ED area (C16-9I-3-W and C16-9I-5-W) are shown in Fig. 5 (a) and (b), respectively. Working gas and anode diameter for these measurements are Ar and 4 mm, respectively. The sputtering rate of W in the present measurement condition is about 30nm/s. In case of C16-9I-3-W, impurities from the divertor plates (C) and the protection plates (Fe, Cr and Ni) were penetrated into the W substrate and formed mixed material at depths up to 30 nm. Similar mixed layer of about 15 nm in thickness was formed in C16-9I-5-W.

The plasma-facing surface of C16-9I-4-W located at DD area is covered by a thick C dominant layer, as shown in Fig. 5 (c). Content of metallic impurities is very small. XPS analysis indicates that the Fe concentration is about 0.5 at%. Heavily damaged subsurface

region of the W coupon is very clear, namely yields of Fe, Cr and Ni increase locally due to the strong redeposition under the initial glow discharge cleaning.

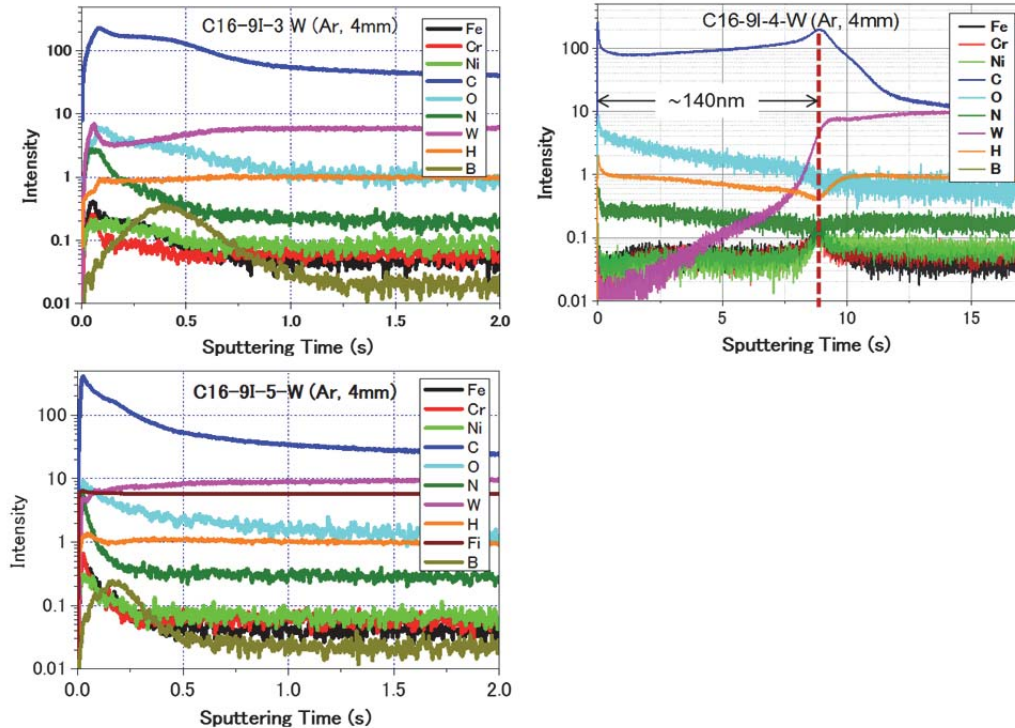


Fig. 5 Results of GD-OES analyses of the W coupons placed on the ED area (a, b) and the DD area (c) and exposed to the LHD plasmas during the campaign C16. In these GD-OES measurements, Ar plasma was used, size of anode was 4 mm in diameter, and the sputtering rate of W was about 30 nm/s.

### 3.4 Depth profiles of He

Depth profiles of He in 316LSS coupons were examined by means of GD-OES. For this analysis Ne plasma was used to get higher sensitivity for He [12]. Yields of each element in C17-9I-3-SS, C17-9I-4-SS and C17-9I-5-SS are plotted in Fig. 6 against sputtering time. Diameter of the anode used in these measurements is 10mm. Sputtering rate of 316LSS is about 20nm/s.

In case of the ED area (C17-9I-3-SS and C17-9I-5-SS), intensity of He signal increases abruptly up to about 0.3 and then decreases exponentially with increasing sputtering time and keeps constant above 3 s. Judging from the yield assigned to He in the deeper area, where no He exists in actual, background of He signal in 316LSS is 0.075. The background of He signal in W is 0.02 [12] and much lower than that in 316LSS. The rather high background in 316LSS seems to be due to partial overlapping of emission spectrum of He (587.562 nm) with

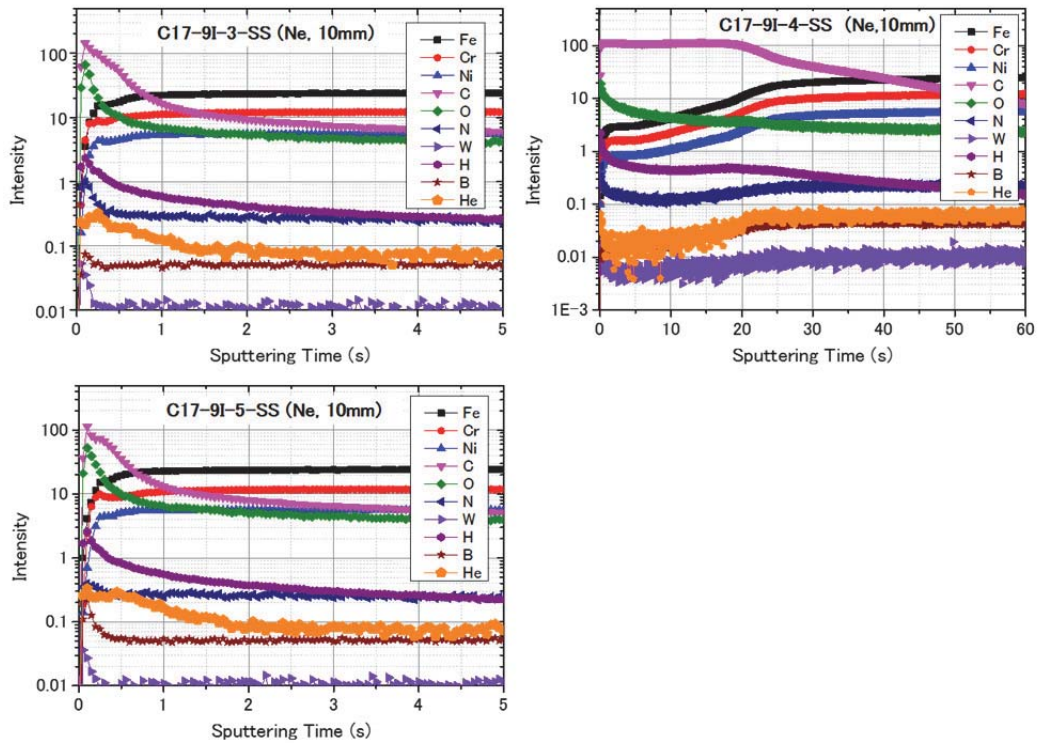


Fig. 6 Results of the GD-OES analyses of the 316LSS coupons placed on the ED area (a, b) and the DD area (c) and exposed to the LHD plasmas during the campaign C17. Ne plasma was used to increase sensitivity in detection of He [12]. Size of anode was 10 mm in diameter, and sputtering rate of 316LSS was about 20 nm/s.

that of a constituent element of 316LSS most likely Cr. These results indicate that He in the plasma-exposed coupons concentrate in the narrow subsurface region of about 60 nm in depth, and the amount of He diverging into the deeper area is little. By subtracting the background, the peak value of He in ED area is about 0.23. Very good agreement between depth distribution of damages and that of He indicates that He are trapped by the radiation-induced defects such as bubbles.

In case of C17-9I-4-SS located on the DD area, on the other hand, signal of He near the top surface is about 0.015 but it increases with increasing sputtering time in proportional to the yield of Cr. It is mentioned above that detection of the He emission is not only due to presence of He itself but also due to presence of Cr. Though it is difficult to detect He at low concentration in the impurity deposition by means of GD-OES, one can say at least that He is not highly concentrated as observed in the ED area.

### 3.5 Thermal desorption of retained He

Retention and desorption of He in the protection plates are very important to understand

particle recycling in LHD under long-pulse He plasma operation. In the present work, thermal desorption of He from the 316LSS coupons exposed to LHD plasmas (C16-9I-3-SS and C16-9I-4-SS) were measured. In order to understand the repetition effects of plasma discharges, He ions (2keV He<sup>+</sup>, 3×10<sup>21</sup> He<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>) were injected into the C16-9I-4-SS coupon additionally and then TDS spectrum of He was measured. Thermal desorption of He injected into virgin 316LSS [13] were also plotted together for comparison.

Judging from the very defective microstructure (see Fig. 3) and also from the discussion by Bernard et al. on He-plasma irradiation effects in LHD [14], it is expected that not only damage but also He retention in the plasma-exposed coupons have already reached the saturation level. In Fig. 7, TDS spectra of He from the coupons mentioned above are plotted. Ramping rate of the temperature is 1.0 K/s. The amount of desorbed He from each coupons are summarized in table 1. It is notable that the total retention of He in C16-9I-3-SS is 7.5×10<sup>19</sup> He /m<sup>2</sup>, which is only 10% of the saturation level with 2 keV He<sup>+</sup> ion irradiation. It looks that short penetration length of He under exposure to the plasmas with much lower average energy and formation of nano-blisters are the possible reasons for the lower retention. The desorption of He from C16-9I-3-SS occurs mainly in the two temperature range, 400–600 K and 900–1200 K. Noticeable differences from the 316LSS coupons irradiated with 2 keV

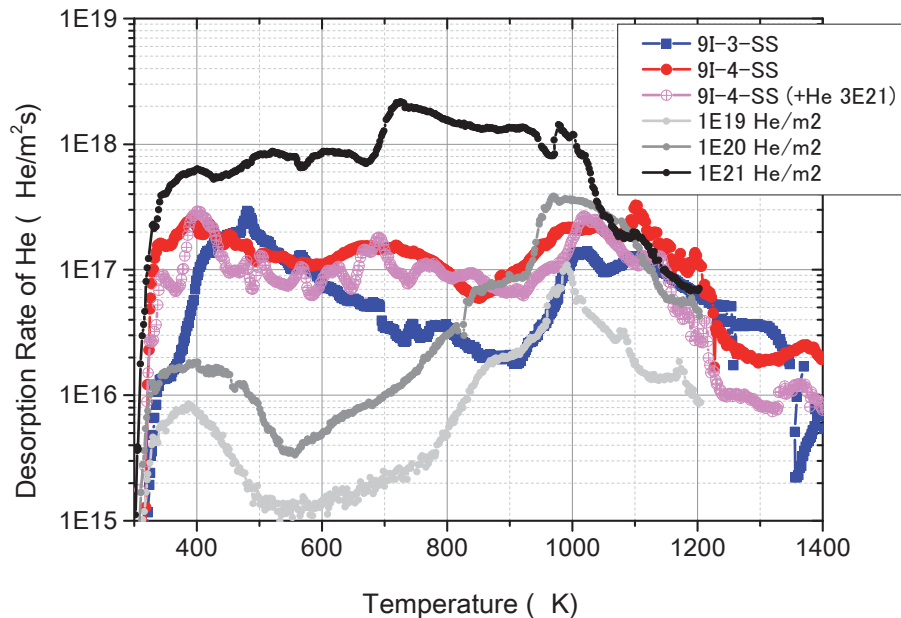


Fig. 7 Thermal desorption of He from 316LSS coupons placed on the ED area (C16-9I-3-SS) and DD area (C16-9I-4-SS) and exposed to the LHD plasma during the campaign C16. Desorption spectra for virgin 316LSS irradiated with 2 keV He<sup>+</sup> ions at 300 K [13] are also plotted for comparison.

Table 1 Amount of desorbed He from each coupons.

Coupons	Total desorption ( $1 \times 10^{19}$ He/m <sup>2</sup> )	Desorption $\leq$ 400K ( $1 \times 10^{19}$ He/m <sup>2</sup> )	Desorption $\leq$ 450K ( $1 \times 10^{19}$ He/m <sup>2</sup> )
9I-3-SS	7.5	0.18	0.93
9I-4-SS	14	1.4	2.8
9I-4-SS (+ $3 \times 10^{21}$ He <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> )	10	0.84	1.8
SS ( $1 \times 10^{21}$ He <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> )	76	3.5	6.4

He<sup>+</sup> ions is the lack of two desorption processes; desorption below 400 K and large continuous desorption up to 900 K. The former indicates that weakly trapped He, which contribute to desorption below 400 K, behave as dynamical retention under the long-pulse He discharges, because the wall temperature is  $\leq 350$  K. The weakly trapped He desorbs quickly after finishing the discharge. Judging from the small total retention, number of the trapping sites contributing to the dynamical retention is also much smaller than that estimated from the 2 keV He<sup>+</sup> ion irradiation ( $3.5 \times 10^{19}/\text{m}^2$ , see table 1). One of the possible mechanisms of the large He desorption up to 900 K observed for the heavily injected 316LSS is the blistering. In case of C16-9I-3-SS, however, nano-blisters have already exfoliated and/or He has already desorbed due to nano-clacking. SEM observation of heating effects on the surface morphology is necessary to confirm the mechanism.

Total retention in the impurity deposited coupon (C16-9I-4-SS) is  $1.4 \times 10^{20}$  He/m<sup>2</sup>, which is about two times larger than that for C16-9I-3-SS placed on the ED area. Influence of the additional injection of 2 keV He<sup>+</sup> ions to  $3 \times 10^{21}$  He<sup>+</sup>/m<sup>2</sup> on the TDS spectrum is little. This means that the retention of He in the deposition has reached the saturation. It is likely that He was codeposited with C and distribute homogeneously in the deposition having average thickness of 160 nm. The average concentration of He in the amorphous deposition (He/C) is estimated to be about 0.9%. It seems that this value is close to the detection limit of GD-OES. Retained He desorbs constantly between 340 K and 1200 K. It is notable that retention below 400 K is  $1.4 \times 10^{19}$  He/m<sup>2</sup>, which is about 9 times larger than that of the ED area coupon (C16-9I-3-SS). These results indicate that thick deposition layers play an important part in the dynamical retention and also additional desorption due to gradual increase of the wall temperature under long-pulses operation.

#### 4. Conclusions

Plasma-induced surface modification of 316LSS and its effects on the retention and

desorption of He were examined by exposing many 316LSS and W coupons to the LHD plasma at the inner plasma-facing wall of LHD. The surface modification can be classified into two types as follows: (1) erosion dominant area and (2) deposition dominant area. In the erosion dominant area, subsurface layer of coupon about 20 nm in thickness is damaged heavily by He bombardment under He discharge experiments and glow discharge cleaning with He gas. Extremely dense He bubbles in nano-size and dislocation loops, which induce very strong internal stress, are formed there. Deposited elements such as C and even Fe, Cr and Ni were mixed with substrate elements due to the collision with energetic particles from the plasma. In the deposition dominant area, wide area of the inner wall was colored by the deposition of carbon dominant materials. Content of metallic impurities is only about 0.5 at%. Its structure is amorphous and porous.

Retention of He in the erosion dominant area is saturated at  $7.5 \times 10^{19}$  He /m<sup>2</sup>. Most of them are trapped strongly by the He bubbles formed in the 316LSS substrate. Weakly trapped He, which can desorb below 400 K, does not remain because the surface temperature under the discharge is  $\leq 350$  K. It is considered that these He play roles in the dynamical retention.

Retention of He in the C-rich deposition is also saturated. It seems that they are gradually codeposited with C as much as possible under He discharges. Average concentration of He, He/C, is about 0.9%. The retained He desorbs almost constantly between 340 K and 1200 K. This indicates that thick deposition layers play an important part in the dynamical retention and also additional desorption due to gradual increase of the wall temperature under long-pulse discharges.

## References

- [1] T. Mutoh et al., Nucl. Fusion 47 (2007) 1250–1257.
- [2] M. Tokitani et al., J. Nucl. Mater. 417 (2011) 668–672.
- [3] H. Zushi et al., Nuclear Fusion 43 (2003) 1600–1609.
- [4] M. Sakamoto et al., Nucl. Fusion 42 (2002) 165–168.
- [5] H. Zushi, et al., J. Plasma and Fusion Research, 79 (2003) 1302-1316.
- [6] M. Tokitani et al., Fusion Sci. Technol. 58(2010) 305–320.
- [7] M. Tokitani et al., J. Nucl. Mater. 438 (2013) S818–S821.
- [8] M. Tokitani et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 91–98.
- [9] H. Iwakiri et al., J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1134.
- [10] N. Yoshida et al., I. Nucl. Mater. 258–263 (1998) 173.

吉田直亮・湯上尚之・木村陽太・藤原正・荒木邦明・吉原麗子・渡邊英雄・時谷政行・増崎貴・  
波多野雄治・松山政夫・大矢恭久・奥野健二

[11] M. Tokitani et al., J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 173–176.

[12] Y. Hatano et al., Fusion Eng. Des. 87 (2012) 1091–1094.

[13] M. Tokitani et al., J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 761–765.

[14] E. Bernard et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 316.

## 論 文

### Pt ナノ粒子の粒子成長と CO 吸着

田口 明\*, 尾崎 智弘

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

Growth and CO chemisorption study of platinum nanoparticles on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Akira Taguchi\*, Tomohiro Ozaki

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

(Received January 28, 2016; accepted March 25, 2016)

#### Abstract

Pt nanoparticles sputter-deposited on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support were investigated by FE-SEM measurements and CO chemisorption studies. Pt nanoparticles formed in the early stages of sputter deposition were well isolated, and the particle size distribution of Pt nanoparticles evaluated by FE-SEM measurements was narrow. Longer sputter deposition resulted in growth and coalescence of Pt nanoparticles. Such a transition of Pt from nanoparticles to film by sputter deposition was properly evaluated by CO chemisorption studies.



## 1. Introduction

Sputter deposition, a “dry” impregnation method that does not use any solvent or liquid for catalyst preparation, has gained attention because it has several advantages as compared to the conventional “wet” impregnation method. For example, dry processes enable efficient waste handling, which reduces the waste released to the environment. Further, sputter deposition from a source target allows the deposition of desired components on a substrate without impurities. Another advantage of using sputter deposition for catalyst preparation is that the nanoparticles are formed in appropriate conditions [1-5]. To achieve these principal benefits, novel sputter deposition systems for three-dimensional surfaces of powder substrates, rather than for conventional two-dimensional flat surfaces, have been developed by several research groups [6-15]. Au [11-13], VOx [14,15], Pt-Ru alloy [6,7,9] and Ru [8] were chosen as active species, and the catalysts obtained had certain intrinsic properties resulting from the dry impregnation method. For example, Veith et al. reported that Au/TiO<sub>2</sub> obtained by dc magnetron sputtering was structurally stable when heated to 500 °C in air, whereas that obtained by the wet method was easily deactivated [13].

Among these publications [6,8,13] thermal treatment of sputter-deposited nanoparticles was used to control the particle diameter, although other research indicates that appropriate conditions for sputter deposition allows the control of the particle diameter of nanoparticles [5,10,16]. Here, we have investigated the growth of Pt nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder substrates as a function of the duration of sputter deposition. Change in the morphology of Pt nanoparticles were investigated by FE-SEM measurements. CO chemisorption studies were performed to estimate the Pt dispersion and Pt nanoparticle diameter.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation

The catalyst support,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was kindly supplied by Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokyo (AA-18, surface area; 0.1–0.6 m<sup>2</sup>/g in catalog). This was used after being dried overnight in an oven at 180 °C. The metal plates (50 × 100 mm<sup>2</sup>) used as a sputtering target were Pt (purity; 99.99 %).

Sputter deposition was conducted by using a barrel-sputtering system [6,10,17,18]. To the hexagonal barrel, 10.0 g of powdery  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was loaded in this study. A vacuum chamber equipped with the hexagonal barrel and powder substrate was evacuated to 8.0 × 10<sup>-4</sup> Pa. High purity argon gas (99.995 %) was gradually introduced to the evacuated chamber up to 0.8 Pa, and this pressure was maintained during the sputter deposition. RF (13.56 MHz) magnetron sputtering was performed with an RF power of 25 W for an appropriate time (see Table 1), allowing Pt target to deposit on the surface of the catalyst supports. During the sputter deposition, about 4 times of back-and-forth (swinging) motion per 1 minute with ± 75° was applied to the hexagonal barrel to stir the powder substrates.

### 2.2. Characterization

Characterization of the obtained samples was carried out by using X-ray diffraction (XRD; Philips, PW1825/00), inductive coupling plasma analysis (ICP; PerkinElmer, Optima 3000XL) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM; JEOL, JSM-6701F). It should be noted that no further coating of the specimen, which is known to maintain the electron conductivity, was carried out in the FE-SEM measurements for samples.

The Pt dispersion of the prepared Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was measured by CO chemisorption method at atmospheric pressure. These studies were performed in a continuous flow reactor system with a quartz reactor (6 mm inner diameter). The Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, typically loaded at 0.2–0.5 g, was heated to 250 °C at a ramp rate of 5 °C/min under He flow. At this temperature, fluid gas was changed to a mixture of H<sub>2</sub> (50 %) and He balance, and this temperature was

maintained for additional 1 h. After purging the gas to He, the catalyst in the reactor was cooled to room temperature. Then the catalyst bed was cooled to 0 °C in an ice bath and maintained for 2 h. An appropriate amount (1 ml) of mixed gas of CO (0.5 %) and He balance was then injected into the catalyst in the reactor, and the concentration of CO in the outflow was detected by a thermal conductivity detector (TCD). The injection of CO was repeated until the amount of CO in the outflow became constant, where the CO adsorption was in saturation. The dispersion of Pt, hereafter denoted as  $D_{CO}$ , was calculated by assuming a 1:1 stoichiometry of CO:Pt, using the following equation:

$$D_{CO} = \frac{\text{number of CO molecule adsorbed}}{\text{number of Pt atom loaded}}$$

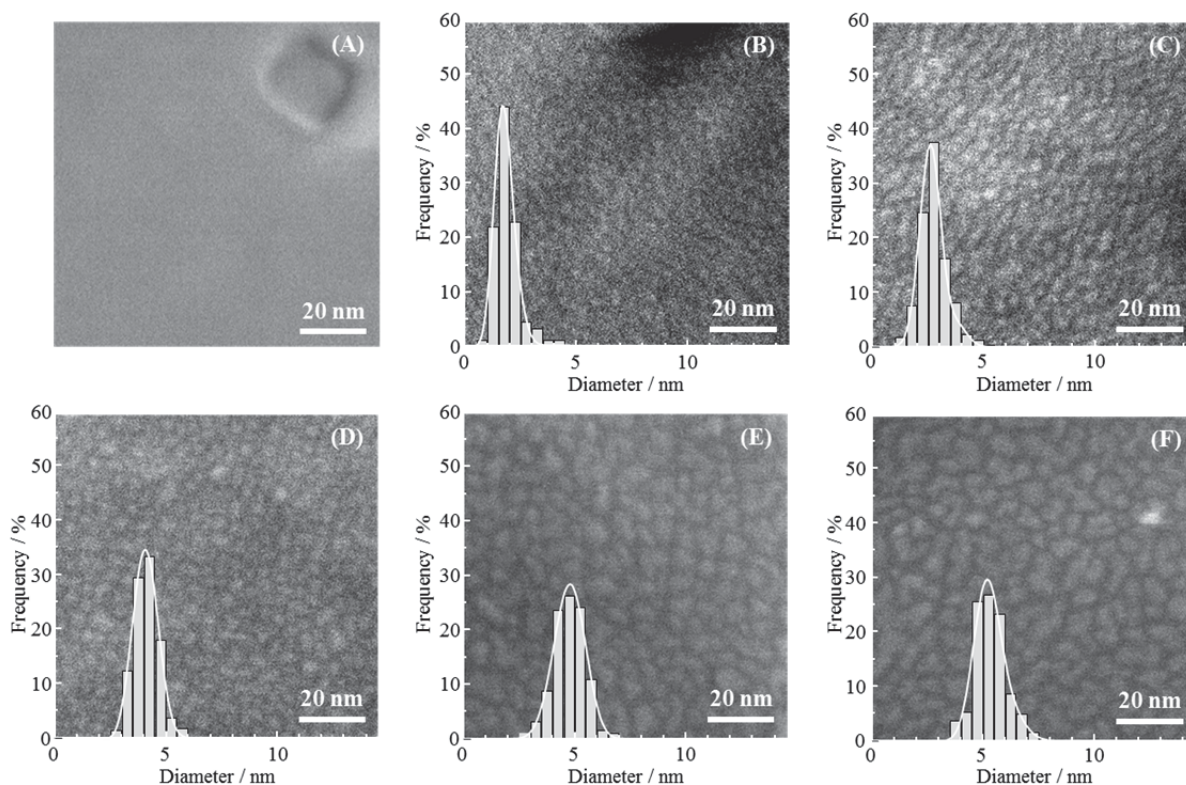
The above CO chemisorption was measured twice for each catalyst. The gas flow rate shown above was set to 30 ml/min.

### 3. Results

The amount of Pt deposited by various sputtering durations (4, 5, 7, 9 and 20 min) was evaluated by ICP measurements. The values were found to be 0.021, 0.032, 0.056, 0.075 and 0.136 wt%, respectively, as listed in Table 1. A linear correlation between the duration of sputter deposition and the amount of Pt was observed, which agreed with previous reports [6,10]. Hereafter, samples are denoted as Pt( $x$ ), where  $x$  represents the Pt deposition amount.

Table 1 Duration of sputter-deposition for preparation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the summary of Pt particle diameter evaluated by FE-SEM measurements and CO chemisorption studies

Sample ID	Sputter-deposition			CO chemisorption study		
	time (min)	Pt deposition amount (wt%)	Pt diameter (FE-SEM) (nm)	CO adsorbed (/g)	Pt dispersion (-)	Pt diameter (nm)
Pt(0.02)	4	0.021	1.8	$2.18 \times 10^{18}$	0.70	1.7
Pt(0.03)	5	0.032	2.7	$1.57 \times 10^{18}$	0.50	2.5
Pt(0.06)	7	0.056	3.9	$0.95 \times 10^{18}$	0.31	4.5
Pt(0.08)	9	0.075	4.5	$0.77 \times 10^{18}$	0.25	6.0
Pt(0.14)	20	0.136	5.1	$0.57 \times 10^{18}$	0.18	8.2



**Fig. 1** FE-SEM images of the surface of the unmodified and Pt-modified samples. (A) unmodified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (B) Pt(0.02), (C) Pt(0.03), (D) Pt(0.06), (E) Pt(0.08) and (F) Pt(0.14). The diagrams shown in (B)–(F) show the distributions of the size of Pt nanoparticles obtained from more than 200 nanoparticles.

The color of the sample was changed from white to gray by Pt deposition, and became continuously darker with the increase of Pt deposition. XRD measurement was attempted but diffraction signals from metallic Pt were not observed, even in the sample Pt(0.14), because the most of the diffraction lines from the Pt were overlapped by those from  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Fig. 1 shows the FE-SEM images of unsupported  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The surface of the unsupported  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is smooth (Fig. 1 (A)). A terrace-like structure seen in the upper right corner is an adhered fragment of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  that was used for focusing. The FE-SEM image of Pt(0.02) is shown in Fig. 1 (B), where Pt nanoparticles with circular shape are observed in the entire surface of the Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It was also found that the individual Pt nanoparticles were isolated on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface. The distribution of the diameter of Pt nanoparticles, which was obtained from more than 200 nanoparticles, is overlaid in Fig. 1 (B).

The particle diameters ranged from 0.9 to 4.1 nm, and about 85 % of the Pt nanoparticles were in the range of 1.0–2.5 nm. The mean diameter, obtained from the peak in the Gram-Charlier fitting function (Origin 7.5 software; OriginLab Co., MA, USA), was calculated to be about 1.8 nm (Table 1). These findings indicate a good uniformity of the Pt nanoparticles on the powder substrate prepared by the barrel-sputtering technique.

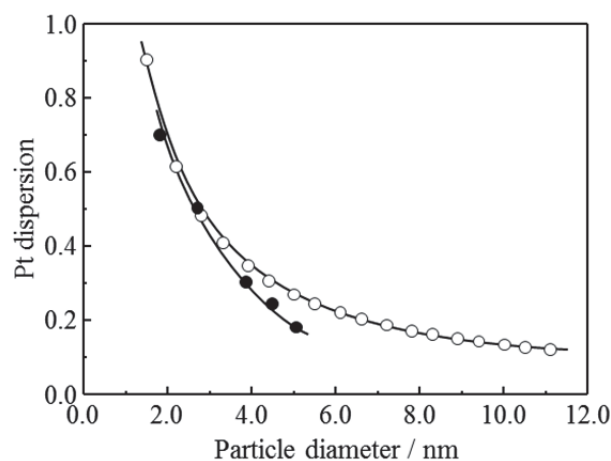
In Pt(0.03), as shown in Fig. 1 (C), the mean diameter of Pt nanoparticles was determined to be 2.7 nm, which was larger than that of Pt(0.02). It was also found that the particle size distribution became wider (1.4–5.1 nm) than Pt(0.02). This indicates a growth of Pt nanoparticles with an increase in the duration of sputter deposition. However, it should be noted that each nanoparticle still maintained a circular shape, and was isolated. One interesting feature in dry impregnation, especially in the barrel-sputtering method, is that the Pt nanoparticles formed were free of facets [10]. This is consistent with data from typical two-dimensional sputter-deposition used for epitaxial film growth [19-21]. For example, Zhao and Wong reported that Pt deposited on a SrTiO<sub>3</sub>(100) substrate under high temperature conditions (700 °C) resulted in a highly crystalline Pt platelet film, whereas Pt deposition at a low temperature (25 °C) resulted in an indistinct crystalline film [19].

In the sample of Pt(0.06), in Fig. 1 (D), a coalescence of Pt nanoparticles appeared to be started. The shape of the Pt nanoparticles was no longer circular: The Pt nanoparticles grew in size, with the result that some of the near neighbors came into contact to form irregular lengths and shapes. This resulted in the shifting and the widening the particle size distribution (2.1–5.9 nm), which was obtained in the elementary nanoparticles, as compared to Pt(0.03). The mean diameter of the Pt nanoparticles was 3.9 nm. These findings support to start the transition of Pt from nanoparticles to film. By long sputter deposition, the Pt nanoparticles grew in size, remarkably coalesced and formed worm-like structures which indicated a transition between isolated nanoparticles to film. In the sample Pt(0.08),

however, FE-SEM observation revealed that the coalescent particles in the worm-like structure consisted of several distinct elementary nanoparticles, as seen in Fig. 1 (E). The mean diameter of such elementary nanoparticles was estimated to be 4.5 nm. In addition, the distribution of the diameter of elementary nanoparticles became wider and shifted to larger values (2.6–6.6 nm) as compared to sample Pt(0.06). Such a growth and coalescence of Pt nanoparticles, in other words, the agglomeration of Pt nanoparticles was obvious in the case of Pt(0.14), as seen in Fig. 1 (F). The particle diameter ranged between 3.5 and 7.7 nm, and the mean particle diameter was about 5.1 nm.

CO chemisorption studies of unmodified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed no significant CO uptake (less than 2 % in the first injection). This suggests that CO molecules chemisorbed on Pt under these experimental conditions. The Pt dispersion obtained ( $D_{CO}$ ) is listed in Table 1 and is plotted in Fig. 2 as a function of the mean particle diameter of Pt obtained from FE-SEM measurements. It can be clearly seen in Fig. 2 that the dispersion decreased drastically with an increase in particle diameter.

The changes in the idealized dispersion ( $D_{cal.}$ ), which depends on the particle diameter, is also plotted in Fig. 2. Here,  $D_{cal.}$  is calculated for a hemispherical crystallite of Pt particle as follows. From the unit cell parameter of metallic Pt (JCPDS 04-0802,  $a_0 = 0.39231$  nm), the value of Pt atomic diameter, the number of Pt atoms per unit area in a closed-packed plane and that per unit volume in a closed-packed lattice (fcc) were found to be 0.277 nm, 15.01 atoms/nm<sup>2</sup> and 66.43 atoms/nm<sup>3</sup>, respectively. The



**Fig. 2** Change in the dispersion of Pt nanoparticles as a function of particle diameter. (●) values obtained from CO chemisorption studies, (○) theoretical values calculated from the hemispherical crystallites.

number of Pt atoms on the nanoparticle surface ( $Pt_{\text{surface}}$ ) and that in the whole nanoparticle ( $Pt_{\text{particle}}$ ) can be represented as follows:

$$Pt_{\text{surface}} = \frac{1}{2} \pi d^2 \times 15.01$$

$$Pt_{\text{particle}} = \frac{1}{12} \pi d^3 \times 66.43$$

Here,  $d$  represents the diameter of the Pt nanoparticle. Thus,  $D_{\text{cal.}}$  can be expressed as follows:

$$D_{\text{cal.}} = \frac{Pt_{\text{surface}}}{Pt_{\text{particle}}}$$

For particle diameters smaller than about 3.0 nm (Fig. 2), it is found that the value of  $D_{\text{CO}}$  agrees well with that of  $D_{\text{cal.}}$ . This means that the results from FE-SEM observation appropriately capture the Pt dispersion. On the other hand, the value of  $D_{\text{CO}}$  becomes smaller than that of  $D_{\text{cal.}}$  when particle diameters are greater than about 3.0 nm (Fig. 2). The divergence in the case of large particles is mainly attributed to coalescences of the Pt nanoparticles because the  $D_{\text{CO}}$  with agglomerated nanoparticles can easily cause the underestimation of particle diameter. The FE-SEM observations described above also support the coalescence of Pt nanoparticles with diameters greater than 3.0 nm, which corresponds to Pt(0.06).

#### 4. Conclusions

A novel “dry” impregnation method, named the barrel-sputtering method, was applied to prepare  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported Pt catalysts. Isolated Pt nanoparticles with a mean diameter of 1.8 to 2.7 nm were observed by FE-SEM measurements of a sample of relatively short duration of sputter-deposition. CO chemisorption studies revealed that Pt dispersion was 0.70 and 0.50, respectively. These values were in good agreement with the ones calculated geometrically from the particle diameters. These findings indicate that the barrel-sputtering

method can fabricate isolated Pt nanoparticles. Further, it suggests that the dispersion was appropriately estimated on the basis of FE-SEM measurements when the nanoparticles were well isolated. Moreover, longer sputter-deposition led to growth and coalescence of Pt nanoparticles, which were clearly observed by FE-SEM. CO chemisorption studies also supported the agglomeration of Pt nanoparticles.

## References

- [1] V. Meille, *Appl. Catal. A: Gen.* 315 (2006) 1.
- [2] A.-L. Thomann, J. P. Rosenbaum, P. Brault, C. Andreatza, P. Andreatza, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarczopf, A. Berthet, J. C. Bertolini, F. J. Cadete Santos Aires, F. Monnet, C. Mirodatos, C. Charles, R. Boswell, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 471.
- [3] S. C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Engineer. R45* (2004) 1.
- [4] F. H. Kaatz, G. M. Chow, A. S. Edelstein, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 995.
- [5] P. Brault, A.-L. Thomann, C. Andreatza-Vignolle, P. Andreatza, *Eur. Phys. J. AP* 19 (2002) 83.
- [6] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1479.
- [7] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi, T. Abe, *Vacuum* 83 (2009) 658.
- [8] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Ener. Environment. Sci.* 2 (2009) 315.
- [9] M. Inoue, T. Nishimura, S. Akamaru, A. Taguchi, M. Umeda, T. Abe, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4764.
- [10] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami, T. Abe, *Vacuum* 83 (2009) 575.
- [11] G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby, N. J. Dudney, *J. Catal.* 231 (2005) 151.
- [12] G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, A. Villa, L. Prati, N. J. Dudney, *Catal. Today* 122 (2007) 248.
- [13] G. M. Veith, A. R. Lupini, S. Rashkeev, S. J. Pennycook, D. R. Mullins, V. Schwartz, C. A. Bridges, N. J. Dudney, *J. Catal.* 262 (2009) 92.
- [14] H. Poelman, B. F. Sels, M. Olea, K. Eufinger, J. S. Paul, B. Moens, I. Sack, V. Balcaen, F. Bertinchamps, E. M. Gaigneaux, P. A. Jacobs, G. B. Marin, D. Poelman, R. De Gryse, *J. Cata.* 245 (2007) 156.
- [15] H. Poelman, K. Eufinger, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, B. F. Sels, G. B. Marin, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 213.



- [16] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, G. Bruno, A. Gasparotto, M. Losurdo, E. Tondello, Mater. Sci. Engineer. C 25 (2005) 599.
- [17] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, J. Alloys Compd, 377 (2004) 194.
- [18] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, J. Alloys Compd. 402 (2005) 227.
- [19] K. Zhao, H. K. Wong, J. Cryst. Growth 256 (2003) 283.
- [20] C. Gate., P. Baules, E. Snoeck, J. Cryst. Growth 252 (2003) 424.
- [21] C. Gatel, E. Snoeck, Surf. Sci. 600 (2006) 2650.

## 論文

### 放射性汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性

松山 政夫<sup>a,\*</sup>, 阿部 信介<sup>a</sup>, 対馬 勝年<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター

<sup>b</sup> 富山大学 理学部

〒930-8555 富山市五福 3190

### **Applicability of Freezing Technique for Volume Reduction of Waste Water Contaminated with Radioactive Materials**

Masao Matsuyama<sup>a,\*</sup>, Shinsuke Abe<sup>a</sup>, and Katsutoshi Tusima<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,  
University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

<sup>b</sup> Faculty of Science, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

\* masao3h@ems.u-toyama.ac.jp

(Received January 25, 2016, accepted March 31, 2016)

#### **Abstract**

The applicability of a freezing technique to the reduction of the volume of waste water contaminated with radioactive materials such as  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , and  $^{90}\text{Y}$  has been examined. Simulated waste water containing a trace amount of added non-radioactive cesium (*ca.* 20 wt. ppm) was used in this study. A cooling pipe was immersed in the simulated waste water, and the cesium concentration in the ice produced around the pipe and the residual water were measured by an atomic absorption spectrometry after a given time. The temperature of the cooling fluid flowed through the pipe was regulated below 273 K using a conventional cooling device. The cesium concentration in the formed ice was found to be more 200 times lower than that in the initial simulated waste water. The same results were obtained for waste water with added radioactive cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ), and similar phenomena observed for simulated water containing strontium, yttrium, and NaCl with cesium. It was suggested that the cesium concentration is strongly affected by the number of bubbles in the ice, crystal size of the ice, and the total impurity concentration in the waste water. Our results indicate that freezing is a promising candidate technique for the processing of radioactive waste

water.

## 1. 緒言

2011年3月11日に東北地方太平洋沖地震が起こり、東北から関東地方までの広大な地域に甚大な被害をもたらした。地震に引き続いて東北地方の太平洋沿岸部には高さ10m以上の巨大津波が襲来し、陸地をなめ尽くして数多くの家屋を破壊した。この巨大津波は太平洋沿岸部に設置されていた福島第一原子力発電所にも襲いかかり、原子炉は地震とともに緊急停止したが、冷却・制御システム等の運転に必要な外部電力を喪失して冷却が不可能となり、炉心温度が上昇して燃料棒が異常な高温状態に至った。一部の原子炉では高温での燃料棒材料等と水との化学反応によって発生した水素による爆発が起こり、原子力建家の破壊が起こった。このような状況が進行するなかで原子力発電所からは大量の放射性物質が福島県を主とする東北から関東地方までの広大な地域に降り注いだ。現在のところ原子炉には冷却水が供給されて低温に維持されているが、原子力発電所敷地内に流れ込む地下水が種々の放射性物質（以後、「RI」と記す）によって汚染され、汚染水の発生が止まらない状態にある。汚染水は大型タンクに保管しつつ、RIを除去するために専用の除去設備（ALPS等）を用いて継続的に除染作業が行われている。

福島第一原子力発電所の敷地内から発生する汚染水には100種類近くのRIが含まれている。主要なRIとしては、 $^3\text{H}$ 、 $^{63}\text{Ni}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Y}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{106}\text{Rh}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{125\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ などである[1]。この汚染水は法律で定められた濃度（濃度限度）を超えるRIを含むため、少なくとも汚染水中の各RIの濃度を濃度限度以下にまで除去することが要求される。なお、各RIの濃度限度を水分子数とそれぞれのRIの原子数との比に換算すると $10^{-12}\sim 10^{-19}$ の広い範囲に亘っているが、いずれも極めて小さな比率である。従って、このような水中の僅かな不純物を分離・濃縮するためには極めて選択性の高い除染方法が必須となる。

このような汚染水中の僅かな不純物を分離・濃縮する方法としては、 $^3\text{H}$ を除いて基本的には2つの方法が考えられる。即ち、一つ目は現在除染作業に適用されているような種々の吸着材を用いて分離すべきRIのみを水中から除去する方法である。しかしながら、先に述べたように汚染水中に含まれるRIの濃度は極めて低いため、この方法を適用するには高性能な吸着材が要求される。一方、汚染水から水のみを抜き取り、RIを濃縮・分離して汚染水を減容する方法が考えられる。この方法として汚染水を加熱して濃縮する蒸発法および汚染水の一部を凍結する氷結晶法がある。

前者の加熱・蒸発法も水のみを抜き取る方法の一つではあるが、処理速度を上げるためには高温での操作となるためにシステムの安全性の確保が課題となる。後者は水溶液を凍結温度以下に冷却した場合、生成する氷は不純物を排除しながら成長するという性質を利用したものである。この氷結晶法はこれまでにジュースやアルコール飲料などの低温濃縮に利用されている方法ではあるが、放射性汚染水の処理に適用する場合には検討を要する。先に述べたように、汚染水に含まれる不純物としてのRIの濃度は極めて低く、氷結晶法がどの程度の低濃度まで適用し得るかは不明である。しかしながら氷結晶法は汚染水中に冷却管を挿入す

るだけで汚染水の一部を凍結することが可能であり、本法は RI の濃縮・分離システムとしては極めて単純な構成で実現できる。加えて、環境条件が合致すれば自然の冷却効果も期待でき、冷却エネルギーの削減も可能である。何れの方法にしても、汚染水から水のみを抜きとることができれば、汚染水の減容化とともに汚染水の保管に対するリスク低減につながる。また、汚染水の減容化は、現在稼働中のセシウム除去装置や多核種除去装置による処理作業の負担を軽減できる可能性がある。

本研究の目的は超低濃度の不純物を含む汚染水から水のみを抜き取る方法としての氷結晶法の適用性を検討することである。上述のように、汚染水に含まれる RI の濃度は 1 wt. ppm より遥かに低いレベルであり、汚染水中で如何に純粋な多結晶の氷を製作し得るかが最も重要なポイントである。そこで、超低濃度のセシウムを含む模擬汚染水を調製し、どの程度のセシウムが水中に取り込まれるかを実験的に調べた。また、現実の汚染水には種々の RI が含まれていることから、RI の種類による除去効率の違い及びセシウムの除去効率に及ぼす共存元素の影響も調査した。加えて、汚染水にはかなり高濃度の海水が含まれていることから、氷結晶法の除去効率に対する NaCl 濃度の影響についても検討した。

## 2. 実験

### 2.1 減容化試験装置

減容化試験装置は Fig. 1 の写真に示すように非常に単純な構成であり、減容化試験容器、二重冷却管、冷却装置および未凍結水溶液の回収タンクから構成されている。循環用冷媒としてエチルアルコールを主成分とするエタブライン EC-Z を用いた冷却装置は 10 dm<sup>3</sup>/min の流速で-20℃程度まで冷却が可能である。減容化試験容器の概略図を Fig. 2 に示す。試験容器の主たる部分はステンレス鋼製であり、10 kg の水溶液を入れることが可能な内容積を有している。なお、試験容器は 25℃程度の室温に置かれている。容器外面には製氷時に容器外からの熱の流入を低減するために断熱材が巻かれている。減容化試験容器の上部より所定の循環用冷媒を二重冷却管内に流して冷却管の外表面に氷を成長させる。所定時間後に未凍結液を試験容器下部のバルブより抜き取り、氷と未凍結液とを簡単に分離できるような構造となっている。また、この冷却管には適当な高



Fig. 1 Photo of the experimental apparatus.

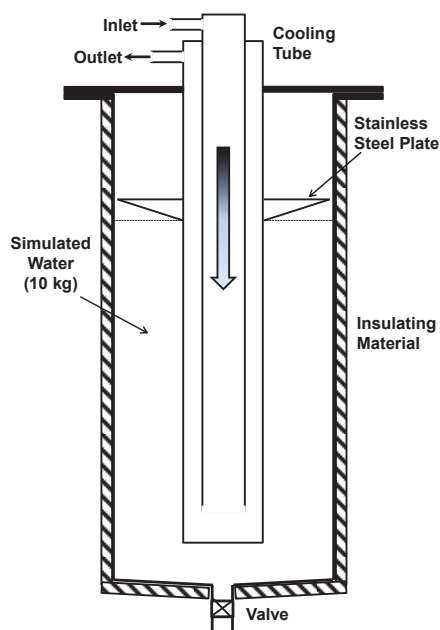


Fig. 2 Schematic of the freezing vessel used in this study.

さのところ上方への氷の成長を抑制し除染効率の低下を防ぐためにステンレス鋼製の円盤が取り付けられている。なお、試験装置の単純化のために水溶液の攪拌機構等は取り付けられていない。

## 2.2 試験手順

凍結試験では、まず、不純物の挙動を調べるために超純水に 10~20 wt. ppm の非放射性セシウム (Cs) を加えた模擬汚染水を 10 kg 調製した。この水溶液を減容化試験容器に入れて、冷却管を挿入し、冷却装置の運転を開始した。この際、冷媒の温度は-5~-9°Cを最低温度とし、室温から段階的に温度を下げる所定の冷却プログラムに従って凍結試験を行った。

氷-水界面の温度は 0°Cであるが、界面では水側からの熱の流入と強制冷却による氷内部からの熱の流出がある。従って、界面へ流入する熱流より界面から流出する熱流が多いとき、氷が成長する。0°Cでの氷の熱伝導率は 2.2 W/m K であり、パイレックスガラス (1 W/m K) よりも高いが、ステンレス鋼 (14 W/m K) 等の金属よりもはるかに低い[2]。氷側から流出する熱流は水中での温度勾配に依存するので、氷が厚くなるとともに熱流は小さくなるから、氷の成長速度も遅くなる。水側から流入する熱と氷側から流出する熱が等しければ氷の成長は起こらない。

冷却プログラムに従った所定時間の製氷運転が終了したのち、未凍結液及び氷中のセシウム濃度を調べるために、まず減容化試験容器の下部より未凍結液を抜き取り、濃度分析用試料水として 10 cm<sup>3</sup>程度採取した。その後、生成した氷を減容化試験容器内でそのまま融かし、濃度分析用試料水を調製した。これらの試料水中のセシウム濃度は原子吸光分析装置で測定された。また、簡便な濃度測定用として導電率計も併用された。



Fig. 3 Example of the ice produced in the freezing vessel (Run No. 10).

## 3. 結果及び考察

### 3.1 非放射性セシウム水溶液による試験

生成した氷の写真の一例を Fig. 3 に示す。本凍結試験での最終冷却温度は-9°Cに設定された。写真から分かるように、円柱状の冷却管周囲に生成した氷の透明度は非常に高く、その形状は逆円錐形であった。生成した氷の形状は水溶液の温度分布が関係している。即ち、水は 4°Cで最大密度となるが、凍結が進んでいるときの水温は 4°C以下である。この 0~4°Cの温度領域では温度の低い水ほど密度が小さく上方に移動しようとする。氷表面に接する水は 0°Cだから氷表面に沿って上昇流を生ずるのであろう。ここでは水平断面内でも氷-水界面から水側に温度分布がある。氷の接する水側の水平方向の温度勾配は底の方ほど大きく、上面ほど小さい(冷たい水が上方に流れ、上方ほど低温の水の層が厚くなる)。試験容器は室温に置かれているからその容器外壁から水中へ熱の流入

があり外側の水は加熱される（ただし 4℃以下の温度である）そのため外壁に沿って沈降流が形成され流れは容器の底に達したところで氷に冷やされて上昇流に変わる。強制攪拌を行っていないにもかかわらずこのような水循環が形成されるために、底の方ほど水から氷表面に流入する熱が多く、氷の成長が抑制されたと考えられる。

また、冷却管表面から数 cm のところまでは細かな気泡が含まれていた。気泡は模擬汚染水中に溶解していた窒素や酸素等の大気成分である。即ち、凍結試験の間、模擬汚染水は大気と接触しており、一定量の大気成分が溶解平衡にほぼ達している。冷却の進行とともに冷却管周囲に氷が成長し始め、氷-水界面近くに溶解していた気体は過飽和状態となり、氷表面に気泡が成長し始める。氷の成長速度が気泡の成長速度より早い場合、気泡を取り込んで氷が成長するが、時間とともに氷の厚みが増すにつれ、氷の成長速度が遅くなって水中の気体分子の拡散や新たに発生する界面に沿う上昇流のため界面の溶存気体濃度上昇が抑えられ、気泡の取り込みがなくなると考えられる。気泡の混入は氷の成長を阻害するとともに不純物の混入の要因となり得る[3]。

本試験での氷の生成量は 5.35 kg であった。凍結前の水溶液のセシウム濃度は 9.500 wt. ppm で、凍結後の未凍結液は 25.92 wt. ppm に濃縮されていた。また、氷中のセシウム濃度は 1.030 wt. ppm であった。除染係数 (DF) を  $DF = (\text{凍結前の水溶液中のセシウム濃度} / \text{製氷後の氷中のセシウム濃度})$  のように定義すると、本試験の場合は  $DF=9.2$  となる。この試験結果より氷中のセシウム濃度が水溶液中の濃度よりかなり低くなっており、氷の成長過程でセシウムを排除していることが知られる。ただし、実際の汚染水に含まれる RI の濃度とそれぞれの RI に対する濃度限度との比の最大値は  $10^6$  程度であり、1 回の凍結操作における DF の値としては少なくとも 100 以上必要である。

そこで、更に冷却プログラムの改善や氷の成長面を制御するためにステンレス鋼製の円盤を追加し、凍結試験を繰り返した。氷が成長していく際の体積膨張に

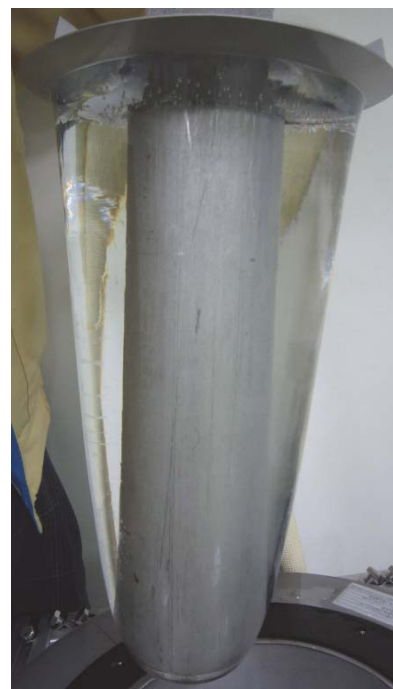


Fig. 4 Example of the ice produced in the freezing vessel (Run No. 25).

Table 1. Typical example of freezing tests for contaminated water containing non-radioactive cesium.

Run No.	Cooling temp. (°C)	Weight of liq. (kg)	Weight of ice (kg)	Total weight (kg)	Concentration of cesium (wt. ppm)			DF
					initial liquid	non-freezing liq.	ice	
28	- 5.0 °C	7.039	2.749	9.787	21.67	36.39	1.997	11
29	- 5.0 °C	6.455	3.025	9.480	24.32	38.18	0.258	94
30	- 5.0 °C	5.587	3.549	9.135	23.19	44.10	0.095	245
31	- 4.5 °C	7.801	1.988	9.789	22.12	34.35	0.135	164

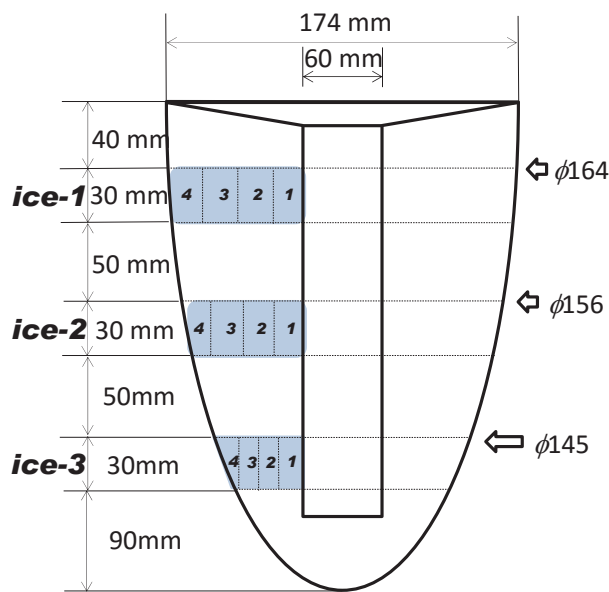


Fig. 5 Analysis of cesium distribution in the ice.

Table 2. Distribution of cesium in the ice.

Location of sample		Cesium Coc. (wt. ppm)	DF
ice-1	(ice 1-1)	0.048	485
	(ice 1-2)	0.019	1191
	(ice 1-3)	0.018	1292
	(ice 1-4)	0.027	844
ice-2	(ice 2-1)	0.061	381
	(ice 2-2)	0.027	846
	(ice 2-3)	0.027	864
	(ice 2-4)	0.031	751
ice-3	(ice 3-1)	0.107	217
	(ice 3-2)	0.039	599
	(ice 3-3)	0.030	761
	(ice 3-4)	0.023	988
upper	ice-upper	0.093	249

より、水溶液の液面は徐々に上昇する。そのため氷の上面の形状は凹型となり、冷却中に氷の上部に流れ込んだ濃縮水がそのまま凍ることになり、氷全体としての除染率を低下させる原因となる。このような除染率の低下を防ぐため逆三角形のステンレス鋼製の円盤 (Fig.2) をとりつけ上方への氷の成長を抑制した。この様な改善を行った後に得られた氷の写真 Fig. 4 に示す。Fig. 3 に示した氷よりも気泡の量が遥かに少なくなり、透明度も高くなっていることが分かる。この試験での凍結前の水溶液のセシウム濃度は 7.540 wt. ppm、氷中のセシウム濃度は 0.060 wt. ppm であった。即ち、 $DF=125$  となり、除染係数はかなり改善された。25 回目以降の試験結果を Table 1 に示す。表より明らかなように減容化試験容器に適した冷却条件を与えることにより  $DF$  を 100 以上にすることが可能である。なお、28 回目の試験で  $DF$  の値が低くなったのは製氷中に氷の最上部に濃縮した模擬汚染水の一部が流れ込んだことによるものである。また、28 回及び 31 回目の凍結試験の前後におけるセシウム量のマスバランスの不一致は未凍結液を分析する際に使用したグラフアイトチューブによるメモリー効果の可能性はある。

次に、氷中のセシウム濃度分布を調べるために、上述の凍結試験と同条件で凍結を行い、Fig. 5 に示すように 3 個の円盤状の氷を切り出した。次いで、各円盤の一部分を氷の成長方向に 4 分割したものを測定用試料として調製した。なお、氷の切断作業は作業中に氷の融解を防止するため、当センターに隣接する理学部の低温実験室に移動して実施した。各試料に含まれるセシウム濃度の測定結果を Table 2 にまとめた。表中の「upper」は Fig. 5 に示した最上部のステンレス鋼板直下の氷を示している。表より明らかなように、 $DF$  値としては 1000 近くまたはそれ以上の値を示す氷の存在が確認され、汚染水の減容化に対する凍結技術の有効性が示唆された。濃度分布としては何れの氷でも冷却管に接触していた 1 番の氷でセシウム濃度が最も高く、2 番及び 3 番の位置で最も低くなり、外側の 4 番の位置で再び高くなる

傾向を示した。

1 番の位置でセシウム濃度が高い理由としては氷の成長状況との関連性が考えられる。そこで氷の成長状況を調べるために氷を輪切りにして円盤状に薄く削り、偏光板を通して写真撮影を行った。この際の偏光写真を Fig. 6 に示す。冷却管付近の数 mm を除いて、50 mm 程度の大きな結晶粒の氷が成長方向に伸びており、異物が侵入しやすい結晶粒界の面積が非常に小さくなっていることがわかる。なお、最表面付近の結晶は再び小さな結晶粒となっていた。水野らは、 $^{22}\text{Na}$  (NaCl 水溶液) や  $^{36}\text{Cl}$  (HCl 水溶液) を含む水溶液を凍らせ、氷の中の不純物の分布状況をオートラジオグラフィで調べた[3]。その結果、Na や Cl が氷の結晶粒界や気泡近傍に偏析していることを見出した。このような氷の成長特性は氷中のセシウム濃度分布と結晶成長との間にも強い相関性があることを示唆しており、Table 2 に示した測定結果と良く一致する。従って、氷中のセシウム濃度を低減するためには気泡を含まない透明な氷を成長させるとともに、結晶粒界の面積が可能な限り小さくなるような冷却および環境条件を設定する必要がある。

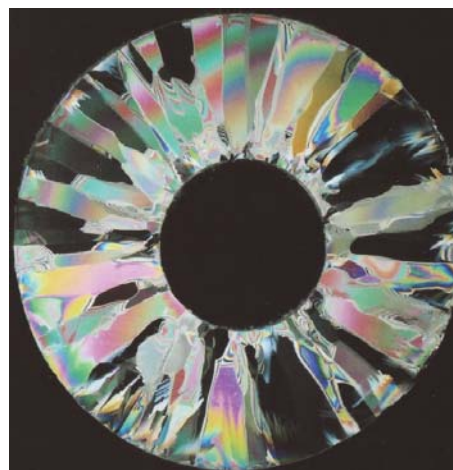


Fig. 6 Photograph of polarized light for the formed ice.

### 3.2 放射性セシウム水溶液による試験

放射性セシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) 水溶液を使用した凍結試験では、濃度 1450 Bq/kg の模擬汚染水 10kg を調製した。なお、 $^{137}\text{Cs}$  が減容化試験容器の壁等に吸着するのを防ぐために、担体として 1 wt. ppm の非放射性セシウムを添加した。使用した減容化試験容器および冷却条件等は上述の模擬汚染水での試験と同様である。但し、未凍結液および氷中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度はゲルマニウム半導体検出器で測定された。

試験結果の一例を Table 3 に示す。氷中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は、凍結が終わり未凍結液を回収したのち、減容化試験容器内で氷を融解させて、融解液を分別回収したものを測定した。融解液-1 および 2 での除染係数は余り良くないが、融解液-3, 4 および 5 では  $DF=100$  以上となっており、このような  $DF$  の変化は非放射性セシウム水溶液での試験結果と良く一致した。また、製氷後の氷を熱線で切断して  $^{137}\text{Cs}$  の濃度分布を調べたところ、氷の成長方向に向かって  $DF$  値は 100 から 300 へと大きくなることが知

Table 3. Examination result for the contaminated water used radioactive cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ).

Sample ( $^{137}\text{Cs}$ )	Weight (kg)	Conc. (Bq/kg)	Activity (Bq)	Fraction (%)	DF
initial water	9.97	1419	14147	---	---
non-freezing water	5.73	2450	14038	99.2	---
molten ice-1	0.88	143	126	0.89	10
molten ice-2	0.75	58.9	44.2	0.31	24
molten ice-3	0.60	6.13	3.68	0.03	231
molten ice-4	0.77	4.48	3.45	0.02	316
molten ice-5	1.22	11.0	13.4	0.09	130



Table 4. Effect of additional impurities such as Sr and Y on decontamination factor of cesium.

Run No.	Impurities	Weight of ice (kg)	Measurement by atomic abs. Concentration (wt.ppm)			DF	Measurement by conductivity Concentraion (wt.ppm)			DF
			initial liquid	non-freezing liquid	ice		initial liquid	non-freezing liquid	ice	
49	Y	2.769	---	---	---	---	20.1	25.8	0.51	39.2
50		2.985	---	---	---	---	20.1	29.2	0.35	57.2
53	Sr	2.771	20.108	27.335	0.071	284	19.7	26.9	0.45	44.2
54-1	Sr	3.636	19.887	30.635	0.209	95.1	19.9	29.1	0.61	32.8
54-2		0.868	0.216	0.199	0.003	64.3 (5917)*	---	---	---	---
56	Cs	3.182	10.434	17.334	0.011	946	---	---	---	---
	Sr		11.118	17.750	0.016	681				

られ、非放射性セシウム水溶液での試験結果と一致した。即ち、不純物レベルとして  $6 \times 10^{-6}$  wt.ppm 程度の極低濃度でも氷の成長時には排除されることが明らかとなった。

### 3.3 ストロンチウム (Sr) またはイットリウム (Y) を含む水溶液での凍結試験

使用した汚染水減容化試験装置及び冷却手順等は先の場合と同じであり、試験の際には約 10 kg の模擬汚染水を準備した。模擬汚染水は、超純水に非放射性の Sr または Y 化合物を所定量添加し、その初濃度が 20 wt.ppm 程度になるように調整して凍結試験を行った。なお、Cs と Sr の混合系 (No. 56) の場合には各々の非放射性不純物が 10 wt.ppm 程度になるように調整した。また、生成した氷や未凍結水溶液中の Cs 及び Sr 濃度の測定法は先と同じである。なお、Y 濃度は導電率計によって測定した。試験結果のまとめを Table 4 に示す。なお、表中の実験番号 49~54-2 は Y または Sr 単独での試験結果であり、54-2 は 54-1 で得られた氷を融かし、これを再度凍結した際の結果である。\*印を付けた DF の値は 2 回の凍結で得られた除染係数を示す。

Table 4 から分かるように Sr 或いは Y のみを含む模擬汚染水でも Cs 単独の場合と同レベルの除染係数が得られた。また、54-1 と 54-2 での試験結果が示すように、2 回の連続した Cs 水溶液の凍結により除染係数は約 6,000 近くまで達し、本法の有効性が確認された。更に、Cs と Sr の混合水溶液においても、それぞれの不純物の除染係数は大きな値となり、実際の汚染水のように多核種が混在している汚染水においても本法を十分に適用し得ることが判明した。

### 3.4 NaCl 濃度の影響

先に述べたように、炉心の冷却システムを動かすための電源喪失により代替の冷却法として海水の強制投入が行われた。このため汚染水には高濃度の海水が含まれており、氷結晶法による汚染水の減容化に対する海水成分の影響を調べる必要がある。そこで海水中の主要不純物成分である NaCl の影響について検討を行った。セシウムの初濃度は毎回約 20 wt.ppm とした。Fig. 7 はセシウムの除染係数に対する NaCl の濃度依存性を示す。図より明らかなように、NaCl の濃度が 50 wt.ppm 以上になると急激な除染係数の低下 (DF=200 から 50 に低下) が見られたが、その後 500 wt.ppm まではほぼ一定となった。また、Fig. 8 に示すように、ナ

放射性汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性

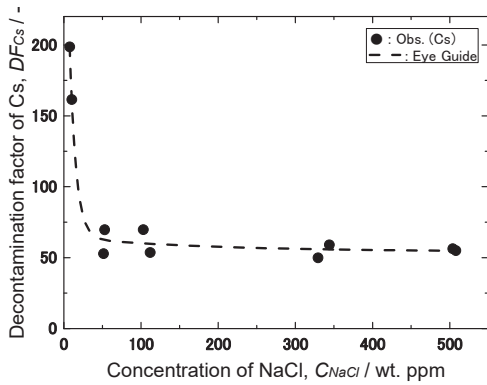


Fig. 7 Effect of the concentration of NaCl for decontamination factor of cesium.

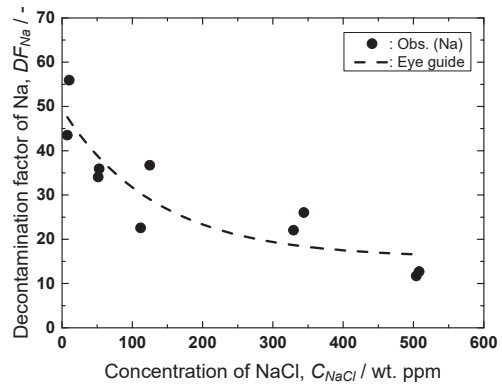


Fig. 8 Effect of the concentration of NaCl for decontamination factor of sodium.

トリウムの除染係数は NaCl 濃度の増大に対して単調な減少傾向を示した。ナトリウムの除染係数はセシウムの除染係数の 1/2~1/4 であり, Na は Cs よりも氷に取り込まれやすいことが判明した。このような除染係数の低下は氷の成長特性との関連性が考えられるが, その詳細は不明である。NaCl 濃度の増大に伴う氷の成長状況を Fig. 9 の写真に示す。これらの凍結試験は何れも同じ冷却条件で行われたが, 生成した氷に含まれる気泡の密度に違いが見られた。ナトリウム濃度の増加とともに気泡密度が増大しており, 氷中の不純物も増加して除染係数が低下したものと考えられる [3]。



Fig. 9 Photos of ice formed for various concentration of NaCl.

このような除染係数の低下の原因が Na と Cl のどちらによるものかを調べるために, 模擬汚染水に所定量の NaOH または HCl のみを添加した水溶液を調製して, セシウムの除染係数

Table 5. Effect of Na or Cl ions on the decontamination factor of cesium.

Run No.	Non-freezing liquid (kg)	Weight of ice (kg)	Initial weight (kg)	Conc. of Na or Cl (wt. ppm)		Conc. of Cs (wt. ppm)			DF (Cs)
				HCl	NaOH	initial liq.	non-freezing liq.	ice	
59	6.889	2.865	10.002	0	0	21.36	32.71	0.100	213.8
60	6.505	3.281	10.000	50	0	20.59	29.60	0.497	41.4
61	6.309	3.405	10.000	0	50	19.95	30.31	0.520	38.4

を調べた。その結果を Table 5 に示す。セシウムのみの場合、除染係数は 200 以上となりこれまでの結果と一致した。一方、Na 又は Cl イオンを添加した水溶液ではこれより大きく低下したが不純物種の違いによる大きな差異は見られなかった。即ち、Fig. 7 で観測された除染係数の低下は特定の不純物による影響ではなく、不純物の初濃度に大きく依存することが示唆された。また本試験で生成した氷の写真を図 10 に示す。写真より明

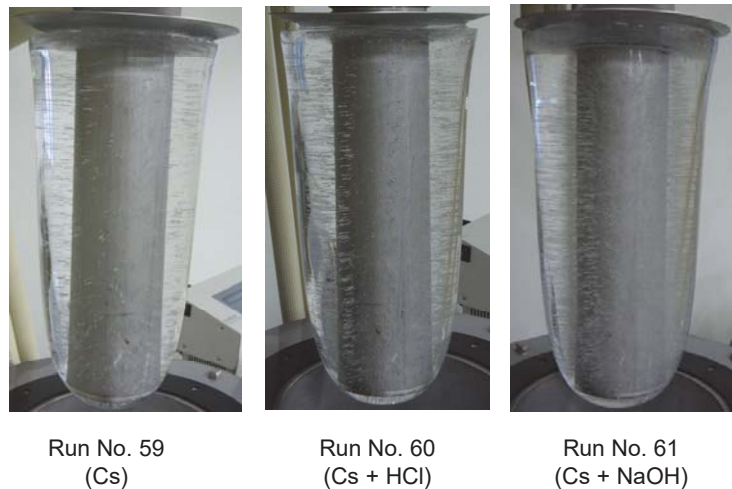


Fig. 10 Photos of ices formed in the contaminated water mixed with HCl or NaOH.

らかなように、不純物の濃度が増加することにより気泡密度の増大が見られ、Fig. 9 の場合と同様に除染係数の低下をもたらしたものと考えられる。

#### 4. まとめ

福島第一原子力発電所の敷地内に保管されている大量の放射性汚染水の減容化に関わる技術開発を目的として、非放射性のセシウムを含む模擬汚染水を用いて氷結晶法の適用性を検討した。その結果、模擬汚染水中に生成した氷中に含まれるセシウム濃度は最初に調製した模擬汚染水中のセシウム濃度（約 20 wt. ppm）より遥かに低くなる ( $DF > 200$ ) ことが知られた。この現象は放射性セシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) を含む模擬汚染水でも同様の結果であった。またストロンチウムやイットリウム等の他の不純物でもこれらの不純物を排除しながら氷が成長することが知られた。更にセシウムとストロンチウムが共存するような水溶液の場合においても単一不純物と同様の不純物の排除現象が確認できた。ただし、NaCl の濃度が 50 wt. ppm 以上になると急激なセシウムの除染係数の低下 ( $DF=200$  から 50 に低下) が見られ、全不純物濃度の影響が確認された。これらの結果より、汚染水を所定の冷却条件のもとで凍らせることにより、汚染水中の不純物を液相に濃縮でき、生成した氷を取り除くことにより汚染水の減容化を図り得ることが判明した。なお、濃縮の度合いは汚染水中の不純物濃度及び冷却条件に依存し、気泡を含まず結晶粒の大きい氷を調製することにより除染係数を大きくできる。また、除染係数に対する不純物の種類等の依存性は大きくないことが明らかとなった。これらの試験結果より、汚染水の減容化に対する氷結晶法の適用性は極めて高いポテンシャルを有していると結論された。

#### 5. 謝辞

本研究は平成 24 年度富山大学学長裁量経費および平成 25～26 年度日本学術振興会科学研究費助成事業・挑戦的萌芽研究 (25550053) の支援を受けた。また、塩化ナトリウムの濃度

依存性及びストロンチウムやイットリウムの混合効果に関する凍結試験は富山大学水素同位体科学研究センター研究支援員・西田洋子氏の協力によって行われた。更に、放射性セシウム水溶液を使用した凍結試験は、(株)化研の根本忠洋氏、坪 英之氏、田仲 睦氏および花本行生氏らの協力により行われた。ここに謝意を記す。

## 文献

- [1] 「福島第一原子力発電所多核種除去設備（ALPS）の概要等」, 東京電力発表資料, handouts\_130329\_01-j,(2013).
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> Ed., D. R. Lide, Editor-in-chief, CRC Press, New York, 12-178 (1995).
- [3] 水野悠紀子, 黒岩大助「Autoradiography で観察した氷の中の不純物の偏析」, 低温科学, 27 (1969) 41-51.

## 論 文

### 液体シンチレーションカウンタにおける 波高スペクトルへの化学クエンチングの影響

原 正憲<sup>a,\*</sup>, 中野 史菜<sup>a</sup>, 阿部 信介<sup>a</sup>, 中山 将人<sup>a</sup>

<sup>a</sup>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

Effect of chemical quenching on pulse height spectrum  
in liquid scintillation counter

Masanori HARA<sup>a,\*</sup>, Fumina NAKANO<sup>a</sup>, Shinsuke ABE<sup>a</sup>, Masato NAKAYAMA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Hydrogen Isotope Research Center

Organization for Promotion of Research, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555

masahara@ctg.u-toyama.ac.jp

(Received February 19, 2016; accepted March 15, 2016)

#### Abstract

In liquid scintillation counting, quenching correction of the sample is indispensable for measuring radioactivity. The chemical quenching is corrected by a quenching correction

curve obtained with a quenched standard set. In this work, the applicability of a quenched standard set to various chemical substances was studied using angle distributions in 2D scintillation spectra. The quenching dependence of the angle distributions measured from various chemical quenchers was found to coincide. Namely, the relationship between the chemical quenching and the angle distribution is maintained whatever chemical substances is used. This result indicates that a single quenched standard can be used to correct for the effect of various chemical quenchers.

## 1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ(以下, LSC)はトリチウムの測定に広く利用されている。しかし, LSCによるトリチウム測定では, 試料毎にクエンチングの影響を補正する必要がある[1]。クエンチングには化学クエンチングとカラークエンチングの2種類がある。液体シンチレータの発光過程を妨げるのが化学クエンチングである。一方, カラークエンチングは発光により発生した光子が試料中に共存する化学種により吸収されてしまう現象である。このため, カラークエンチングは有色の試料で強く表れる。

通常, 化学クエンチングはクエンチドスタンダードを使用する事で補正が行われている。化学クエンチングを引き起こす化学種は無数にあり, 水分子も化学クエンチングを引き起こす。このため, 液体シンチレータに試料を混合したシンチレータカクテルは, 化学クエンチングの影響をつねに受けている。化学種により化学クエンチングの強さは異なっており, 水による化学クエンチングの影響は弱い, ニトロメタンは強い化学クエンチングを引き起こす事が知られている。一般的に, 試料中の化学クエンチングを引き起こす化学種が市販のクエンチドスタンダードで用いられている化学種と異なっても, 市販のクエンチドスタンダードがクエンチング校正に使用される。

クエンチングを引き起こす化学種が異なっても, 市販のクエンチドスタンダードが使用できるかを検討した。クエンチングの影響を評価するために, 以前報告した自

作の LSC[2]により 2 本の光電子増倍管(PMT)それぞれからのパルスの波高値を用いて 2 次元のシンチレーションスペクトルを測定した。

## 2. 実験

化学クエンチングを施したシンチレーションカクテルを調製した。化学クエンチングを引き起こすクエンチャーとして水、アセトン及びニトロメタンを使用し、シンチレータには Ultima Gold AB を用いた。バイアルにはガラスバイアルを用いた。調製したカクテルの詳細を Table 1 に示す。いずれのカクテルにおいても、相分離は見られず、無色の均一相を保持した。

2 次元のシンチレーションスペクトルの測定には、以前報告した自作の LSC を使用した[2]。この装置では、それぞれの PMT からのパルス出力を同時計数回路に通す事により矩形波のトリガー信号を生成している。このトリガー信号を受けてデジタルオシロスコープにより 2 本の PMT のパルス信号を記録し、波高値を求めている。得られた波高値より 2 次元のシンチレーションスペクトルを得ている。

市販の LSC ではクエンチングの強さを評価するのに、外部のガンマ線源より誘起されたコンプトン電子のシンチレーションスペクトルを使用している。このため、本実験では  $^{22}\text{Na}$  の密封線源を用いて試料カクテルのコンプトン電子のシンチレーションスペクトルを測定した。クエンチングの強さの指標として、ガンマ線照射により得られたシンチレーションスペクトルを 3:1 に分割する波高値を ESCR (External Standard Channel Ratio) として評価した。具体的には、2 本の PMT より得られた波高値を加算し、全波高値(PMT1+PMT2)のヒストグラムを作成し、シンチレーションスペクトルを得た。このシンチレーションスペクトルの面積比が 3:1 となる波高値を ESCR 値としている。この ESCR 値は ALOKA 社製の市販の LSC による評価と同じ手法である。一方、2 次元シンチレーションスペクトルでは縦軸、横軸に PMT それぞれの波高値を取り、2 次元ヒストグラムを作成してシンチレーションスペクトルを得

Table 1. Specification of samples

Sample ID	Reagent as quencher	Scintillator /g	Quencher /g
A1	Water	14.623	----
A2	Water	13.633	1.005
A3	Water	12.663	1.999
A4	Water	11.690	2.981
A5	Water	10.696	3.997
A6	Water	9.724	4.979
D1	Acetone	14.661	----
D2	Acetone	13.655	0.691
D3	Acetone	12.720	1.533
D4	Acetone	11.743	2.366
D5	Acetone	10.727	3.146
D6	Acetone	9.754	3.925
D7	Acetone	8.740	4.612
D8	Acetone	7.741	5.438
N1	Nitromethane	14.830	----
N1.2	Nitromethane	14.781	0.027
N1.3	Nitromethane	14.771	0.049
N1.4	Nitromethane	14.760	0.085
N1.5	Nitromethane	14.855	0.113
N1.6	Nitromethane	14.733	0.131
N1.7	Nitromethane	14.740	0.147
N2	Nitromethane	14.670	0.170
N3	Nitromethane	14.599	0.253
N4	Nitromethane	14.477	0.340
N5	Nitromethane	14.374	0.425
N6	Nitromethane	14.271	0.512

ている。1次元シンチレーションスペクトルと2次元シンチレーションスペクトルの例を Fig.1 に示す。

### 3. 結果と考察



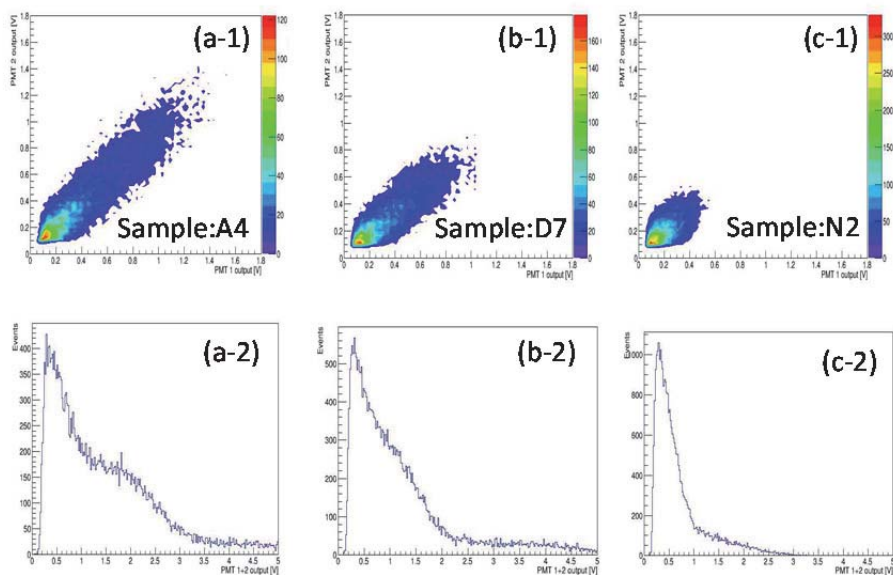


Fig. 1. 1D and 2D scintillation spectra of various chemical quenchers.

### 3.1 シンチレーションスペクトル

Fig. 1 に  $^{22}\text{Na}$  により得られたいくつかのシンチレーションスペクトルを示す。上段は2次元シンチレーションスペクトル，下段はその1次元シンチレーションスペクトルである。2次元シンチレーションスペクトルは45° 右上方に広がっている事が分かる。これは、それぞれの PMT より同程度の波高パルスを出力している事を示す。クエンチャーは Fig. 1(a-1)では水，(b-1)はアセトン，(c-1)はニトロメタンである。クエンチャーが異なってもこの傾向に変わりがないが、クエンチングが強くなるに従い波高値が小さくなっている事が分かる。なお、これらスペクトルは 30000 回の計数より得た。クエンチングの傾向は下段の1次元シンチレーションスペクトルにも現れており、クエンチングが強くなるに従い波高値が低い方向に圧縮されている。

### 3.2 発光の角度分布

シンチレーションスペクトルに及ぼす様々なクエンチャーの影響を評価するため

に、1次元及び2次元シンチレーションスペクトルを使用する。市販のLSCでは1次元のシンチレーションスペクトルより評価しているが、今回はさらに2次元のシンチレーションスペクトルも用いて評価する。評価手法は、1次元のスペクトルよりESCR値を求める。2次元のシンチレーションスペクトルより、スペクトルの広がりを実評価する。それぞれの光電子増倍管より得られた波高値よりスペクトルの原点からの角度として、以下の式より評価した。

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{PMT2}{PMT1} \right) \quad (1)$$

ここで、PMT1及びPMT2はそれぞれのシンチレーションパルスの波高である。得られたパルス毎の角度の分布を分析し、スペクトルの広がりとした。

Fig. 2にクエンチャーとして水を用いた際の $^{22}\text{Na}$ より誘起されるコンプトン電子の1次元シンチレーションスペクトルを示す。A1からA6になるに従いクエンチングは強くなっている。これに従いシンチレーションスペクトルは低波高側に圧縮されている。これは、クエンチングに伴い発光が阻害されているため、発光強度が低下し、PMTで検出されるシンチレーション発光のパルス波高が小さくなるためである。Fig. 3に2次元シンチレーションスペクトルより得た角度の分布を示す。また、図中の実線は正規分布に対応するものである。全計数はいずれも30000カウントで統一した。クエンチングの小さなA1からA6になるに従い、角度分布が広がる傾向が見られた。しかし、大きな角度分布の広がりの変化ではない。同様に、Figs. 4, 5にアセトンを用いたクエンチャーとした結果を示す。Fig. 5に示す角度の分布も水と同様にクエンチングが強くなるに従い広がる傾向が見られた。次に、Figs. 6, 7にニトロメタンの結果を示す。クエンチングに伴う角度の分布の変化はクエンチャーとして水、アセトンを使用した場合と同様であった。つまり、角度の分布は化学クエンチングが強くなると広がる傾向があるが、その変化は大きくなく、クエンチャーを変えても変化の傾向は同様である事が分かった。次に、これを定量的に示すために、角度の分布の標準偏差を求め、それぞれの試料のESCRとの関係を検討した。その結果をFig. 8に示す。横軸

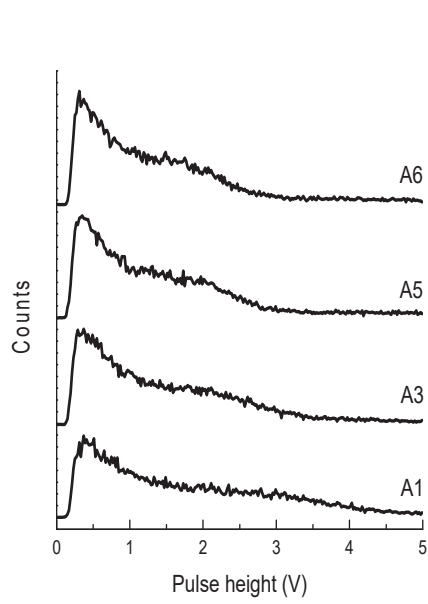


Fig. 2. 1D scintillation spectra of quenched cocktails by water.

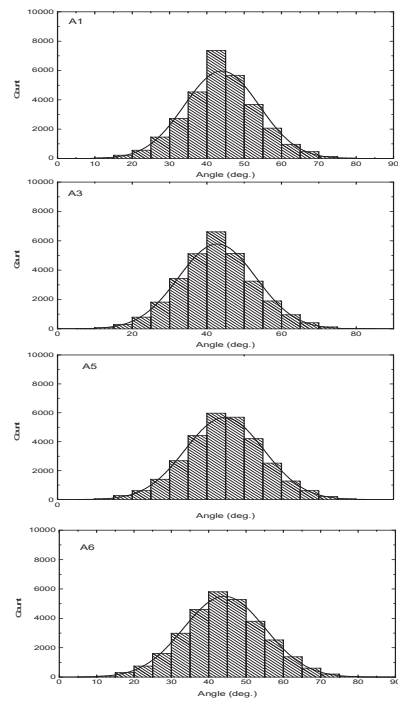


Fig. 3. Angle distribution from quenched cocktails by water.

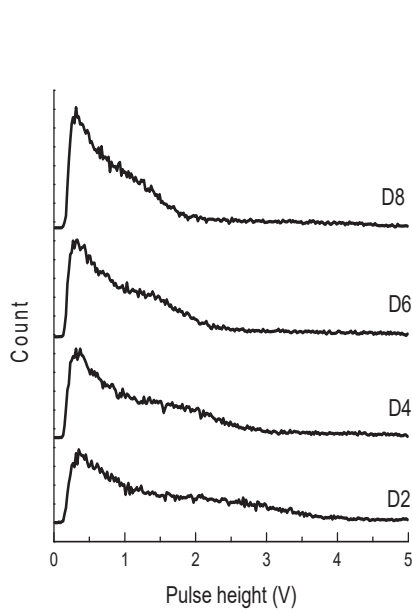


Fig. 4. 1D scintillation spectra of quenched cocktails by acetone.

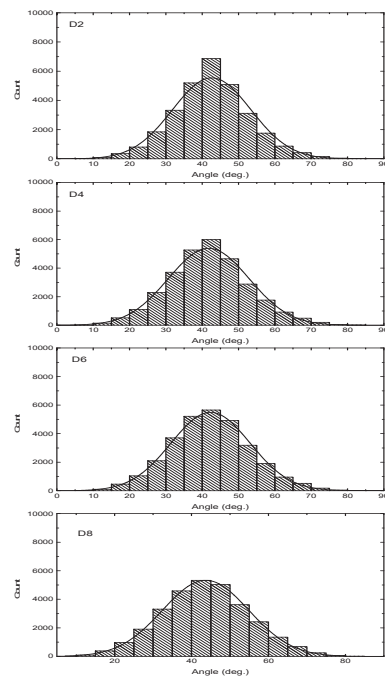


Fig. 5. Angle distribution from quenched cocktails by acetone.

は ESCR を表し、1次元のシンチレーションスペクトルのスペクトル面積を 3:1 に分

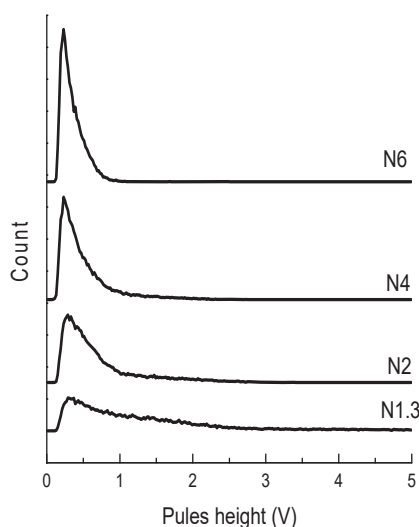


Fig. 6. 1D scintillation spectra of quenched cocktails by nitromethane.

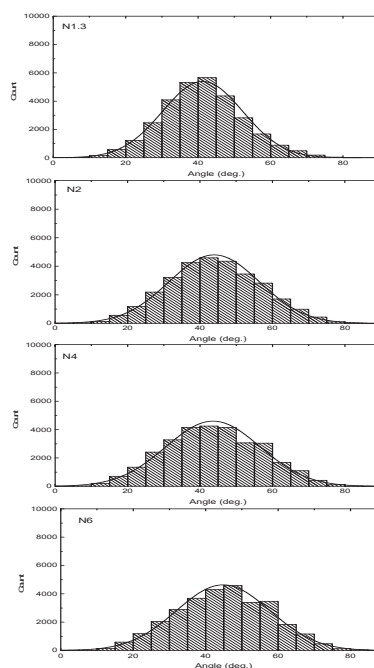


Fig. 7. Angle distribution from quenched cocktails by nitromethane.

割する波高値を示す。この図で示した ESCR の変化の範囲はクエンチングに伴う大きなスペクトルの圧縮を含んでいる(Fig. 1 参照)。縦軸は角度の分布の標準偏差であり、2次元シンチレーションスペクトルの対角線からの広がりに対応している。角度の分布は、クエンチングにより波高値が小さくなっても、 $3^\circ$  程度の変化である事が分かる。また、水、アセトン、ニトロメタンとクエンチャーを変えても、変化の傾向は一致している。これは、クエンチャーとして化学物質を変えても、同様の変化が起こる事を示唆している。言い換えると、ESCR が同じであれば、化学クエンチャーを変えても同じ角度の分布を持ち、 $\gamma$ 線により誘起された2次元シンチレーションスペクトルも同じになる。即ち、市販のクエンチドスタンダードで様々な化学物質で引き起こされる化学クエンチングを補正できる事を示している。また、この傾向から逸脱する場合は、化学クエンチング以外のカラークエンチングの影響が現れている事を示唆する。2次元スペクトルからの角度分布を利用する事により、化学クエンチングとカラークエンチングを分けて評価できる可能性がある事が示された。

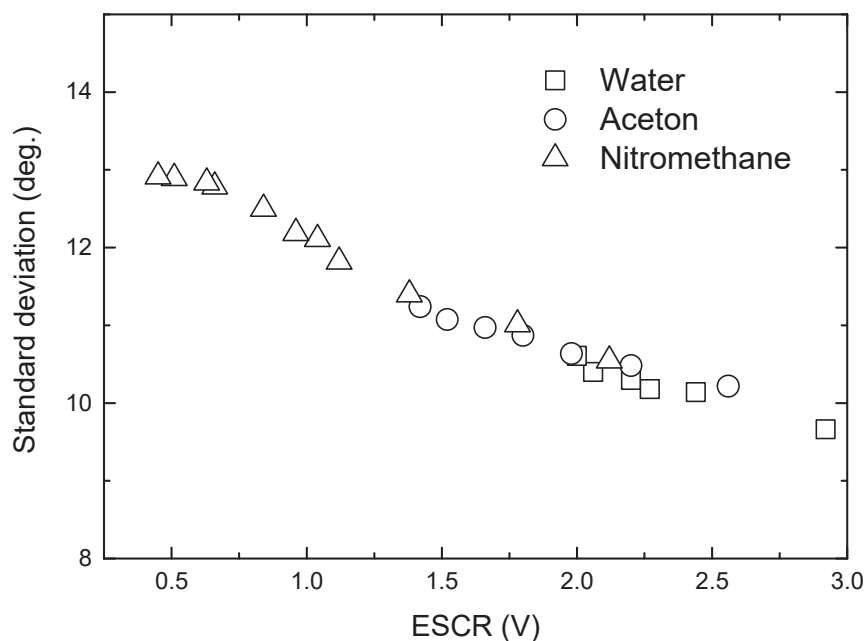


Fig. 6. Quenching dependence of angle distribution in various chemical quenchers.

## 5. まとめ

LSC による  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  の放射能測定で使用される市販のクエンチドスタンダードで様々な化学種による化学クエンチングが補正できるかを検討した。様々な化学物質により化学クエンチングを施したシンチレーションカクテルの1次元及び2次元シンチレーションスペクトルを測定した。1次元シンチレーションスペクトルからクエンチングに伴う波高の変化, 2次元シンチレーションスペクトルからそれぞれの PMT で観測される波高値の広がりの評価を行った。広がり評価は2次元シンチレーションスペクトル状での波高値の広がりを角度に換算して行った。その結果, 化学クエンチングが強くなるに従い, 角度の広がりが大きくなる傾向が見られたが, その変化は顕著ではなかった。その変化は化学種を変えても同じ傾向を示していた。その結果, 化学クエンチングを引き起こす化学種が異なっても, 2次元のシンチレーションスペクトルは同様なものである事が示された。つまり, 市販のクエンチドスタンダードで様々

な化学種による化学クエンチングを補正できる事が分かった。

### References

- (1) M. F. L'Annunziata, M. J. Kessler, Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice. in "Handbook of Radioactivity analysis" (M. F. L'Annunziata Ed.), 2nd ed., Chapter 5.
- (2) 原 正憲, 二上 ひかり, 阿部 信介, "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", 水素同位体科学研究センター研究報告, 34(2014)51-57.

## 論文

### 多角バレルスパッタリング装置を用いた オキシ窒化リン酸リチウム (LiPON) 電解質の調製

西澤 秀基, 井上 光浩, 阿部 孝之

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

### Preparation of Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON) Electrolytes Using the Polygonal Barrel-Sputtering System

Hideki Nishizawa, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, Organization for promotion of research,  
University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received January 18, 2016; accepted March 29, 2016)

#### Abstract

Lithium phosphorous oxynitride (LiPON) electrolytes for solid-state lithium batteries were prepared using the polygonal barrel-sputtering system. When sputtering was carried out at an  $N_2$  gas pressure of 4 Pa and an AC power of 100 W for 120 min using a  $Li_3PO_4$  target plate, a worm-like deposition was formed on the planer silicon substrate. An N1s peak was observed at around 400 eV in the X-ray photoelectron spectroscopy survey spectrum of the sputtered sample. This N1s peak was deconvoluted into two peaks: one at 397.4 eV ascribed to P–N<P bond formation and the other at 399.0 eV reflecting P–N=P bond formation. Based on these data, the formed deposit was assigned to LiPON. The ion conductivity of the prepared LiPON was evaluated by impedance measurements. A semicircle was obtained in the Cole-Cole plot, from which the ion conductivity was determined to be  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$ , close to those of typical LiPON films in the literature ( $1.7 \times 10^{-6}$ – $6.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$ ). Thus, LiPON films can be prepared by the polygonal barrel-sputtering system.

## 1. 緒言

出力密度が高く、軽量の「リチウムイオン二次電池」は、現在、携帯機器を初め多くの分野で利用されており、もはや我々の生活に欠かせない電源となっている。また、最近では電気自動車や航空機といった移動媒体に利用されているだけでなく、再生可能エネルギーにおける電力のレベリング用にも適用が期待されている。しかし、有機電解液を使用している現状のリチウムイオン二次電池は液漏れや発火、電解液の分解による爆発の危険性（内圧上昇、暴走反応）を有し[1]、実際、この二次電池を搭載したジェット機が発火事故により運行停止措置が取られた例もある。また、有機電解液は分解しやすく、それ故、充電電圧が制限されるだけでなく、電池寿命にも影響を与える[2]。

このような背景から、近年、有機電解液の代わりに固体電解質を使用した「全固体リチウム電池」が注目されている[3]。その中でも電極材料と電解質薄膜を積層させた「薄膜型全固体リチウム電池[3-5]」が活発に研究されており、既に実用化レベルに達している。しかし、このシステムは電極材料量が少ないため充放電容量が低く、さらに振動により膜が剥離する問題も有する。そのため、薄膜型全固体リチウム電池を移動媒体や再生可能エネルギーへ実用することは困難である。これに対し、電極、および電解質微粒子から構成される「バルク型全固体リチウム電池[3,6-9]」は振動に強く、高容量化も可能であることから、特に電気自動車用駆動源としての利用が期待されている。

バルク型全固体リチウム電池には、2つのシステムが提案されている[3,6-8]。このうち、硫化物系電解質微粒子を用いたシステムは比較的高い電池特性を示すが[3,6]、水分による有害ガス（硫化水素）の発生[9]が懸念され、安全性の観点から問題が指摘されている。これに対し、酸化物系電解質微粒子を用いたシステム[3,7,8]は有害ガスの発生がなく、高い安全性を有する。しかし、酸化物系電解質微粒子は硫化物系に比べ硬いため、良好な粒子間接触の形成が難しい。それ故、現状ではリチウムイオンの伝導性が乏しく、充放電容量も低い。

上記した酸化物系バルク型全固体リチウム電池の問題を解決するには、電極層内に良好なイオン伝導パスを構築することが不可欠である。この点に関し、電極微粒子表面への電解質修飾は有効な手法の一つである。そこで、我々は薄膜型システムで良好なイオン伝導特性を発揮しているオキシ窒化リン酸リチウム（LiPON）[3-5]による電極微粒子材料の表面修飾に注目した。LiPONは一般的に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をターゲットに用いた窒素雰囲気下における反応性スパッタリングで調製できる[4,5]。しかし、従来のスパッタリング装置は平板材料の表面修飾には優れているものの、微粒子材料の均一修飾は極めて難しい。一方、富山大学水素同位体科学研究センターでは微粒子表面を均一修飾できる「多角バレルスパッタリング法[10-23]」を開発している。つまり、この手法を用いれば、電極微粒子材料へのLiPON修飾が可能となる。上記に従い、本研究では多角バレルスパッタリング法によるLiPON修飾の基礎的知見を得るために、平板基板を用いてLiPON調製を検討した。



## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

試料は  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ターゲット ( $50 \times 100 \text{ cm}$ ) を用いて、以下のように調製した。担体に使用した Si 基板 ( $0.5 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ , 日鉄住金ファインテック) を多角バレルに投入し, 真空チャンバー内に導入した[24]。この時, ターゲットは基板と平行になるように設置した。続いて, 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,  $\text{N}_2$  ガス (純度: 99.99995%) をチャンバー内に供給し,  $\text{N}_2$  ガス圧: 4 Pa, 高周波出力: 100 W の条件で 120 分間スパッタリングした (バレル: 固定, 加熱なし)。スパッタリング後,  $\text{N}_2$  ガス (純度: 99.99%) を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。

### 2.2 物性評価

得られた試料は, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: JSM-7000F, JOEL) により表面を観察した。堆積物内の元素の化学結合状態は X 線光電子分光法 (XPS: ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific) で評価し (Al K $\alpha$  線), 得られたスペクトルは C1s ピーク (285 eV) で規格化した。

### 2.3 イオン伝導性評価

試料のイオン伝導性は, インピーダンス測定 (3532-80, 日置電機) で評価した。試験体は, 多角バレルスパッタリング装置を用いて, ステンレス板上に Ti, 試料, Ti の順にスパッタリングすることで調製し[24,25], In により集電体である Ti 上に銅箔を固定後, 測定装置に接続した 4 端子プローブを銅箔に繋いだ。測定は 5 Hz~1 MHz の交流周波数で行い, 得られた Cole-Cole プロットから見積もった抵抗値 ( $R, \Omega$ ) を用いて, 以下の式によりイオン電導度 ( $\delta, \text{S cm}^{-2}$ ) を求めた。

$$\delta = l/AR \quad (1)$$

ここで,  $l$  は断面 FE-SEM 観察で測定した試料の厚み (cm),  $A$  は試料面積 ( $2.2 \text{ cm}^2$ ) を表す。

## 3. 結果

### 3.1 調製試料の物性評価

Fig. 1 はスパッタリング前後の Si 基板の FE-SEM 像を示す。平滑であった試料表面には, スパッタリング後, worm-like 構造の堆積物 (厚さ: 750 nm) が観測された。この堆積物の素性を明らかにするために, XPS 測定を行った。得られた結果を Fig. 2 に示す。調製試料のサーベイスpektrum (Fig. 2 (I-A)) には Li1s (ピーク位置: 58 eV), P2p (134 eV), P2s (189 eV), O1s (532 eV) が認められた[26,27]。285 eV の C1s ピーク[26,27]は試料の固定に使用したカーボンテープや装置内の残存するカーボン不純物に由

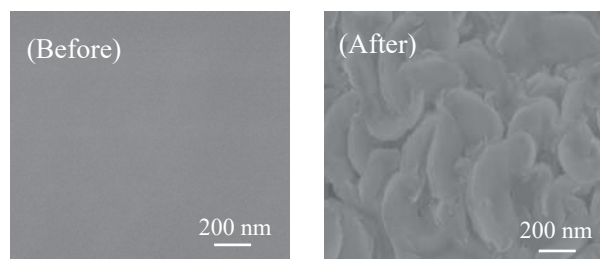


Fig. 1 FE-SEM images of Si substrates before and after sputtering.

来する。これらのピークは Fig. 2 (I-B) に示す  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  粉末 (豊島製作所) でも観測された。しかし、調製試料には 400 eV あたりに N1s ピークも現れている [26,27]。

Fig. 2 (II) は調製試料の N1s ナROWSPEクトルを示した。このスペクトルにはショルダーを持つブロードなピークが 397.3 eV 付近に認められた。このピークは 2 つのピークに分離でき、それぞれのピークは LiPON に含まれる P-N<P 結合 (ピーク位置: 397.4 eV) と P-N=P 結合 (399.0 eV) に帰属できた [5,26,28,29]。この結果から、スパッタリングにより Si 基板上に生成した堆積物は LiPON とみなすことができる。

続いて、調製した LiPON のイオン伝導性をインピーダンス測定で評価した。得られた結果を Fig. 3 に示す。Cole-Cole プロットには半円弧が現れた。しかし、形状は非対称であり、これはバルク LiPON のイオン伝導 (高周波数領域) と LiPON 表面と Ti 電極間のイオン伝導 (低周波数領域) に起因する [30]。そこで、Fig. 3 の挿入図に示す等価回路を用いて Cole-Cole プロットをフィッティングした [30]。その結果、バルク抵抗値 ( $R_{\text{bulk}}$ ) は  $19.48 \Omega$  と求まり、式 (1) から、調製試料のイオン電導度 ( $\delta$ ) は  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 8.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-2}$  [31,32]) より 2 桁大きい  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  と見積もられた [30]。この高いイオン電導度は、主に Fig. 2 で示した P-N<P 結合の形成に由来し [33,34]、得られた  $\delta$  値は LiPON の文献値 ( $1.7 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  [4,24,35]) にも匹敵する。今後、本研究で得られた知見を基に、高性能な酸化物系バルク型リチウム電池システムを開発すべく、電極微粒子材料 (例えば、 $\text{LiCoO}_2$  正極微粒子) への LiPON 修飾を検討する予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法を用いて LiPON 電解質の調製を検討した。その結果、調製試料の N1s スペクトルには LiPON 形成を明示する

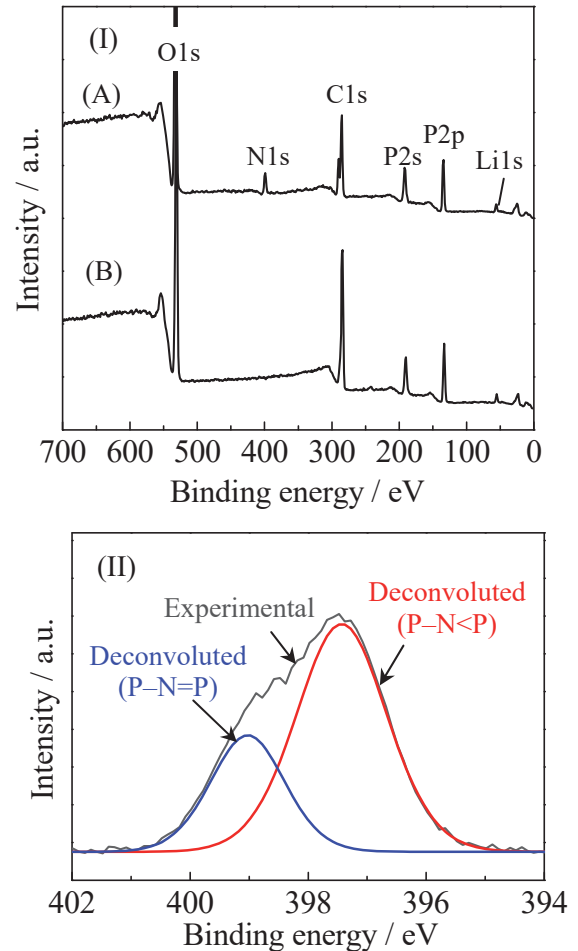


Fig. 2 (I) Survey spectra of (A) sputtered Si plate and (B)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder and (II) narrow N1s spectrum of the sputtered sample.

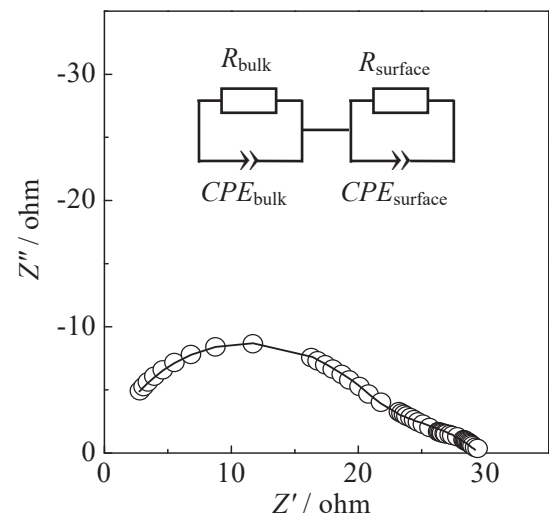


Fig. 3 Cole-Cole plot with a fitting curve (solid line) obtained for LiPON prepared by the polygonal barrel-sputtering method (frequency range: 5 Hz–1 MHz). Inset shows the equivalent circuit used for data fitting ( $R_{\text{bulk}}$ ,  $R_{\text{surface}}$ : ohmic resistances,  $CPE_{\text{bulk}}$ ,  $CPE_{\text{surface}}$ : constant phase elements).

P-N<P 結合と P-N=P 結合に由来するピークが認められた。また、調製した LiPON 試料のイオン電導度は文献値と同等の  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-2}$  と見積もられた。これらの結果から、多角バレルスパッタリング法で LiPON 電解質を調製できることがわかった。

## References

- [1] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach and M. Schmidt, *J. Power Sources* **119–121** (2003) 794.
- [2] J. Yang, P. Zhao, Y. Shang, L. Wang, X. He, M. Fang and J. Wang, *Electrochim. Acta* **121** (2014) 264.
- [3] K. Takada, *Acta Mater.* **61** (2013) 759–770.
- [4] N. Suzuki, T. Inaba and T. Shiga, *Thin Solid Films* **520** (2012) 1821–1825.
- [5] D. Li, Z. Ma, J. Xu, Y. Li, and K. Xie, *Mater. Lett.* **134** (2014) 237.
- [6] A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, *J. Alloys Compd.* **591** (2014) 247.
- [7] S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani and T. Asaoka, *J. Power Sources* **265** (2014) 40.
- [8] T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama and Y. Iriyama, *J. Power Sources* **260** (2014) 292.
- [9] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago and K. Kawamoto, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 4137.
- [10] 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.
- [11] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [12] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [13] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 162.
- [14] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [15] 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.
- [16] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 575.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [18] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.
- [19] S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 065201.
- [20] A. Aoki, M. Naruse and T. Abe, *ChemPhysChem* **14** (2013) 2317.
- [21] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [22] 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.
- [23] P. Lu, J. Sun, P. Zhu, T. Abe, R. Yang, A. Taguchi, T. Vitidsant and N. Tsubaki, *J. Eng. Chem.* **24** (2015) 637.
- [24] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba and T. Shiga, *Solid State Ionics* **191** (2011) 49.

- [25] L.L. Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary and I. Chevalier, *Solid State Ionics* **253** (2013) 151.
- [26] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont and P. A. Rolland, *Mater. Chem. Phys.* **123** (2010) 231.
- [27] C. S. Nimisha, K. Yellaeswar Rao, G. Venkatesh, G. Mohan Rao and N. Munichandraiah, *Thin Solid Films* **519** (2011) 3401.
- [28] B. Wang, B.S. Kwak, B. C. Sales and J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 297.
- [29] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2371.
- [30] S. Nowak, F. Berkemeier and G. Schmitz, *J. Power Sources* **275** (2015) 144.
- [31] W.-J. Cui, J. Yi, L. Chen, C.-X. Wang and Y.-Y. Xia, *J. Power Sources* **217** (2012) 77.
- [32] M. C. López, G. F. Ortiz, J. R. González, R. Alcántara and J. L. Tirado, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 5669.
- [33] Z. Hu, D. Li and K. Xie, *Bull. Mater. Sci.* **31** (2008) 681.
- [34] B. Fleutot, B. Pecquenard H. Martinez, M. Letellier and A. Levasseur, *Solid State Ionics* **186** (2011) 29.
- [35] C. S. Nimisha, G. Mohan Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan and D. C. Cameron, *Solid State Ionics* **185** (2011) 47.

ノート

## 電気抵抗測定から見た酸素存在下でのPdの水素吸収・放出挙動

赤丸悟士<sup>a,\*</sup>、古里咲輝<sup>a</sup>、原正憲<sup>a</sup>、松山政夫<sup>a</sup>

<sup>a</sup>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

Hydrogen absorption-desorption behaviors on Pd in the presence of oxygen  
evaluated by electrical resistance measurements

Satoshi Akamaru<sup>a,\*</sup>, Saki Furusato<sup>a</sup>, Masanori Hara<sup>a</sup>, Masao Matsuyama<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Hydrogen Isotope Research Center

Organization for Promotion of Research, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555

\* aka@ctg.u-toyama.ac.jp

(Received February 2, 2016; accepted April 27, 2016)

### Abstract

To understand the hydrogen absorption and desorption behaviors of Pd under air, we performed real time measurements of the electrical resistance of Pd under gas mixture with various oxygen contents. The hydrogen absorption rate was independent of oxygen concentration. Conversely, the hydrogen desorption rate in the presence of oxygen was faster

than that without oxygen, suggesting that the additional desorption path including water formation reaction appears in the hydrogen desorption process in the presence of oxygen. The hydrogen concentration in Pd at equilibrium decreased with increasing oxygen concentration in gas phase because the hydrogen adsorption sites become partially occupied by oxygen atoms.

## 1. Introduction

Various hydrogen sensing systems have been developed for application within a future hydrogen energy system [1]. Pd metal and alloys are utilized in some hydrogen sensing systems as a detecting material, because the adsorption and absorption of hydrogen on/in Pd metal and alloys depends on the gas phase hydrogen partial pressure. In addition, the Pd metal and alloys have an advantage to absorb hydrogen at room temperature in atmosphere.

The existence of oxygen in the gas phase influences the hydrogen absorption and desorption properties of Pd [2]. It is important to understand quantitatively hydrogen absorption and desorption behavior for Pd metal and alloys in the presence of oxygen because the kinetics of hydrogen on/in Pd metal and alloys directly affects the characteristics of the hydrogen sensing system such as response speed and the detection limits. For Pd metal, this behavior has been investigated by many researchers [2,3]. However little has been reported regarding the behavior with Pd alloys. Moreover, the hydrogen kinetics were investigated through gas phase analysis technique, meaning that changes in the hydrogen concentration in Pd metal and alloys was only tracked indirectly [4,5]. As a result of these indirect probes, the quantitative analysis of the hydrogen absorption and desorption, especially the amount of hydrogen absorbed in Pd metal and alloys, quickly becomes complex.

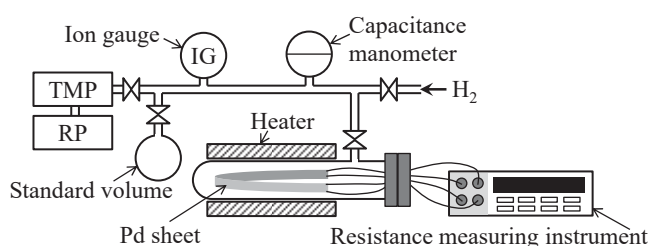
The electrical resistance is one way to estimate directly the hydrogen concentration in a hydrogen absorbing metal in real time [6]. It is well known that the hydrogen concentration in Pd is correlated with the electrical resistance of Pd [7], and this correlation can also be applied within a gas phase hydrogen sensing system [8].

In order to investigate directly the hydrogen absorption-desorption behavior of Pd metal and alloys in real time, an electrical resistance measuring system combined with a gas phase analysis system was constructed. We measured the electrical resistance of Pd in real time under a flowing gas mixture of hydrogen and oxygen-nitrogen gases, and evaluated the effect of the oxygen partial pressure on the hydrogen absorption-desorption behavior of Pd.

## 2. Experimental

### 2.1. Dependence of the electrical resistance on hydrogen concentration in Pd

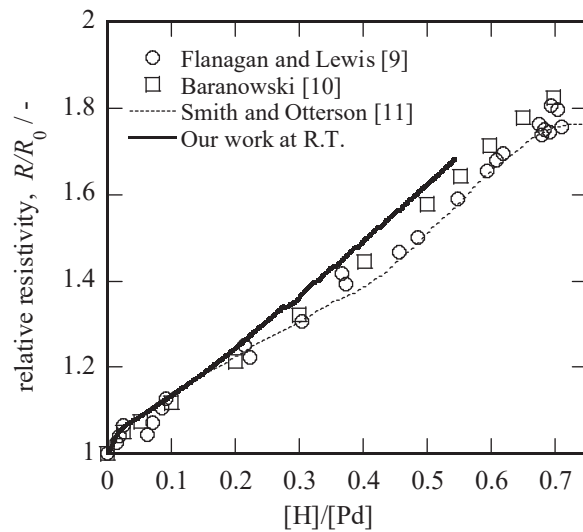
To obtain a relationship between the hydrogen concentration in Pd and the electrical resistance, the electrical resistance under a hydrogen gas environment was measured. The measuring system is shown schematically in Fig. 1. Pd sheet (5 mm width, 100 mm length, and 0.1 mm thickness) was purchased from Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd. The sample chamber to contain the Pd sheet was attached to a conventional pressure-composition isotherm measurement system. The atomic ratio of absorbed hydrogen in the Pd sheet (denoted as  $[H]/[Pd]$ ) was estimated by the volumetric method. Electrical wire leads were attached to each end of the Pd sheet, and the electrical resistance was measured continuously during the hydrogen absorption process using an electrical resistance measuring instrument (Keithley Instruments Inc., type 2401). The four-probe dc method was applied to measure electrical resistance.



**Fig. 1** Schematic view of the electrical resistance measurement system under pure hydrogen gas.

The dependence of the electrical resistance on  $[H]/[Pd]$  is shown in Fig. 2. At low  $[H]/[Pd]$ , the resistance steeply increased. A slope of the resistance was changed at  $[H]/[Pd] = 0.02$ , after which the resistance increased linearly with increasing value of  $[H]/[Pd]$ .

Previously obtained data by other researchers is also shown in Fig. 2 [8]. Although the resistance measured in this study was slightly larger than those measured by other researchers at higher  $[H]/[Pd]$  values, the resistance at  $[H]/[Pd] < 0.1$  was in good agreement with other datasets. This results means that the  $[H]/[Pd]$  value can be estimated directly from the electrical resistance of the Pd

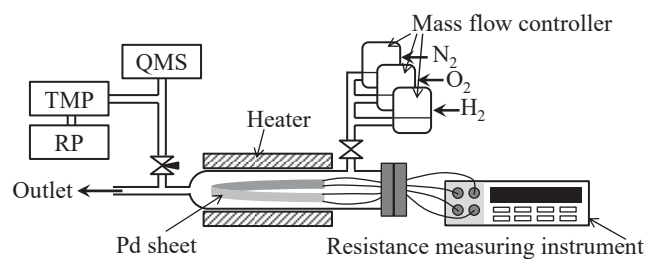


**Fig. 2** Dependence of relative electrical resistance on hydrogen concentration.

sheet in real time at  $[H]/[Pd] < 0.1$ . In general, the hydrogen sensing system requires the measurement of hydrogen concentration less than 4vol%. In measurements taken under a flowing mixture of hydrogen, nitrogen, and oxygen gases, therefore, the hydrogen concentration in the gas phase was fixed to 2vol%, which is equal to 2 kPa of partial pressure. The Pd-hydrogen system under 2 kPa of hydrogen partial pressure at 313 K shows a hydrogen dissolved phase ( $\alpha$  phase), within a region at about  $[H]/[Pd] < 0.05$ . This fulfills the required condition to estimate  $[H]/[Pd]$  from electrical resistance measurements in this study.

## 2.2. Measurement system

The system used in this study is schematically depicted in Fig. 3. The system consisted of mixing gas regulators, sample chamber, electrical resistance measurement instrument, and quadrupole mass spectrometer (QMS). A mixture of nitrogen and



**Fig. 3** A schematic view of the electrical resistance measurement system, usable in real time under flowing gas mixtures.

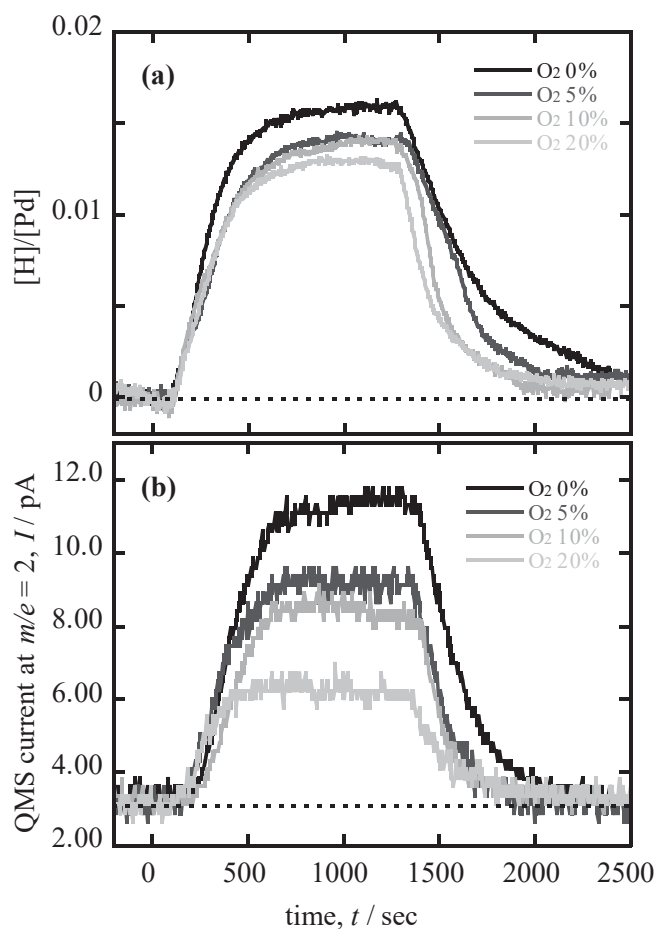


oxygen gases was flowed as a carrier gas at the rate of 50 cm<sup>3</sup>/min. The flow rate and the volume ratio between N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> for the carrier gas were controlled using mass flow controllers (Fujikin Co. Ltd., FCS-T1000L). Hydrogen gas was added to the carrier gas, and the hydrogen gas concentration was adjusted to 2vol% while the flow speed of the total mixture was kept at 50 cm<sup>3</sup>/min. The mixture was flowed into the sample chamber constructed of heat-resistant glass. The Pd sheet in the chamber was the same as that used in the electrical resistance measurements shown in Fig. 2. The electrical resistance of the sheet was measured continuously during the gas mixture flow. The temperature of the chamber was kept at 313 K using a ribbon heater covering the outside of the chamber. The mixture was exhausted to atmosphere through an outlet, indicating that the pressure in the chamber was kept at atmospheric pressure. A part of the exhaust mixture was introduced into quadrupole mass spectrometer (ANELVA, M-100QA-M), and measured continuously the amount of mass number  $m/e = 2$  in the mixture, which corresponds to the mass of a hydrogen molecule.

### 3. Results and Discussion

Fig. 4(a) shows the electrical resistance of the Pd sheet under a flowing mixture at room temperature. The electrical resistance is already converted to  $[H]/[Pd]$ . After 2vol% of hydrogen was added at  $t = 0$  in pure N<sub>2</sub> as the carrier gas, the  $[H]/[Pd]$  began to increase linearly at 100 s. The delay time is due to the substitution time of the gas in the chamber. The  $[H]/[Pd]$  reached a constant value of 0.016 at about 500 s, indicating that the  $[H]/[Pd]$  came to an equilibrium with hydrogen in the gas phase. The addition of hydrogen in the carrier gas was stopped at 1200 s. The  $[H]/[Pd]$  decreased gradually, and returned to approximately zero at 2500 s, indicating that hydrogen desorption from the Pd sheet was nearly completed at 2500 s. Fig. 4(b) shows the QMS current at  $m/e = 2$  in the exhaust gas at various oxygen concentrations. In pure N<sub>2</sub> (oxygen 0%), the QMS current was also similar in behavior to the

[H]/[Pd]; the QMS current increased smoothly after addition of hydrogen into the carrier gas and reached a saturated value. After the addition of hydrogen was stopped, the QMS current decreased gradually and returned to an initial value at 2100 s. It should be noted that the time for the hydrogen desorption estimated by QMS was faster than that estimated by the electrical resistance. The discrepancy is probably due to the differences in the detection limit for each measurement, namely the electrical resistance measurement could detect smaller change in hydrogen than the QMS analysis.



**Fig. 4** Time dependence on (a) hydrogen concentration in Pd and (b) QMS current at  $m/e = 2$  under various oxygen concentrations.

The saturated value of [H]/[Pd] decreased with increasing oxygen concentration in the carrier gas as shown in Fig. 4(a). The hydrogen concentration in the carrier gas was kept to be a constant 2vol% for all experiments. When the oxygen concentration in the carrier gas was 5vol%, the saturated value reduced by a factor of about 0.9 in comparison with that in oxygen 0%. The saturated value of [H]/[Pd] decreased with increasing oxygen concentration because of adsorption of oxygen atoms on the Pd surface. The concentration of hydrogen atoms on the Pd surface depended on the ratio between hydrogen and oxygen partial pressures in the gas mixture. Because the oxygen atoms occupy the adsorption sites of hydrogen, the

concentration of hydrogen atom on the Pd surface decrease with the oxygen partial pressure. In the saturated  $[H]/[Pd]$  region, the hydrogen atoms in the Pd bulk are equilibrated with those on the Pd surface. As the result, the saturated value of  $[H]/[Pd]$  depended on the oxygen concentration in the gas phase.

The hydrogen desorption rate from Pd increased with increasing oxygen concentration. This indicated that an additional pathway for hydrogen desorption to the gas phase appears in the presence of oxygen; water molecules are formed on the Pd surface. In the desorption process, hydrogen atoms in the Pd bulk diffuse to the Pd surface and become adsorbed hydrogen on the surface. The adsorbed hydrogen easily reacted with adsorbed oxygen atom to form  $H_2O$ , and the adsorbed  $H_2O$  leaves the surface to the gas phase. The formation of  $H_2O$  on the Pd surface is inferred by the QMS analysis. The saturated value of the QMS current reduced with increasing oxygen concentration, meaning that a considerable amount of hydrogen was consumed to form  $H_2O$ . If  $H_2O$  formation reaction rate was comparable to hydrogen atom recombination on the Pd surface at ambient temperature, the hydrogen desorption rate from the Pd bulk could be accelerated by the water formation reaction. In contrast,  $H_2O$  formation did not affect the speed of hydrogen absorption. This can likely be attributed to the surface coverage of adsorbed hydrogen being larger than that of the adsorbed oxygen under a flowing gas mixture of hydrogen and oxygen-nitrogen gases.

#### 4. Conclusions

The hydrogen absorption and desorption behavior in the presence of oxygen was investigated through electrical resistance measurements of a Pd sheet in real time. The time dependence of the hydrogen concentration in the Pd sheet was clearly observed using the developed system. Under the existence of oxygen, the hydrogen concentration in the Pd sheet at equilibrium decreased with oxygen concentration, and the hydrogen desorption rate was

accelerated by the water formation reaction.

### Acknowledgement

This study was partially supported by JSPS KAKENHI (25820353).

### References

- [1] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, *Sensors and Actuators B*, **157** (2011) 329-352.
- [2] Y. Fukai, K. Tanaka, and H. Uchida, *Hydrogen and Metals*, Uchida Rokakuho, Tokyo, 1998, 109-152. (in Japanese)
- [3] M. Johansson, I. Lundstrom, and L.-G. Ekedahl, *Journal of Applied Physics*, **84** (1998) 44-51.
- [4] L. Piccolo, A. Piednoir, and J.-C. Bertolini, *Surface Science*, **600** (2006) 4211-4215.
- [5] D. Wang, J.D. Clewley, Ted B. Flanagan, R. Balasubramaniam, and K.L. Shanahan, *Journal of Alloys and Compounds*, **298** (2000) 261-273.
- [6] G. Reisfeld and M. Strongin, *Chemical Physics Letters*, **246** (1995) 85-89.
- [7] R. C. Hughes and W. K. Schubert, *Journal of Applied Physics*, **71** (1992) 542-544.
- [8] F. Di Pascasio, D. Gozzi, B. Panella, and C. Trionfetti, *Intermetallics*, **11** (2003) 1345-1354.
- [9] Ted B. Flanagan and F. A. Lewis, *Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge*, **27** (1961) 104-111.
- [10] B. Baranowski, F. A. Lewis, W. D. McFall, S. Filipek, and T. C. Witherspoon, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **386** (1983) 309-332.
- [11] R. J. Smith and D. A. Otterson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31** (1970) 187-189.

---

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

---

富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター研究報告 第35巻

---

平成28年9月1日 印刷

平成28年9月30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

---

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

**リサイクル適性** 

この印刷物は、印刷用の紙へ  
リサイクルできます。