

Toyama Daigaku Suiso Doitai Kagaku Kenkyu Senta Kenkyu Hokoku

ISSN 1346-3675

Annual Report of Hydrogen Isotope Research
Center, University of Toyama, JAPAN
VOL 33 2013

富山大学水素同位体科学研究センター

研 究 報 告

第 33 卷

2013

富山大学水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER, UNIVERSITY OF TOYAMA

目 次

総 説

誘電泳動による微粒子操作を応用した迅速な免疫測定	安 川 智 之	1
--------------------------	---------	---

論 文

ZrNi-H 系の磁気特性	赤 丸 悟 士 岡 崎 圭 祐 原 正 憲 波多野 雄 治 松 山 政 夫	9
新しく開発した微粒子表面修飾用多角バレルプラズマ化学蒸着法の概要	本 多 祐 二 井 上 光 浩 阿 部 孝 之	21
多角バレルスパッタリング法を用いて調製した固体高分子形燃料電池用 Pt/TiN/C カソード触媒の電気化学的劣化耐性	奥 島 康 正 井 上 光 浩 阿 部 孝 之	29
近赤外分光のための二重管セルシステムの開発	小 林 かおり 槇 泰 喜 山 本 拓 也 原 正 憲 波多野 雄 治	35
CECE 触媒用疎水性シリカビーズの細孔構造及び水蒸気吸着特性	田 口 明 杉 山 貴 彦 森 田 洋 平 田 中 将 裕 古 藤 健 司 宗 像 健 三	45
積分法を用いた ^{35}S の液体シンチレーションカウンタによる放射能測定	原 正 憲 片 山 知 香 中 山 将 人 松 山 政 夫 廣 上 清 一 高 田 英 治 袋 布 昌 幹 丁 子 哲 治	53

I N D E X

Review

T. YASUKAWA

- Rapid immunosensing based on dielectrophoretic manipulation of particles 1

Original

S. AKAMARU, K. OKAZAKI, M. HARA, Y. HATANO, M. MATSUYAMA

- Magnetic properties of ZrNi-H systems 9

Y. HONDA, M. INOUE, T. ABE

- Outline of the Polygonal Barrel-Plasma Chemical Vapor Deposition Method Newly
Developed for Particle Surface Modification 21

Y. OKUSHIMA, M. INOUE, T. ABE

- Electrochemical Degradation Resistance of Pt/TiN/C Cathode Catalysts for Polymer
Electrolyte Fuel Cells prepared using the Polygonal Barrel-Sputtering Method 29

K. KOBAYASHI, H. MAKI, T. YAMAMOTO, M. HARA, Y. HATANO

- Development of a double-walled cell system for near-infrared spectroscopy 35

Note

A. TAGUCHI, T. SUGIYAMA, Y. MORITA, M. TANAKA, K. KOTOH, K. MUNAKATA

- Porosity and water vapor sorption property of new hydrophobic silica beads
for CECE catalyst support 45

Technical report

M. HARA, C. KATAYAMA, M. NAKAYAMA, M. MATSUYAMA, K. HIROKAMI, E. TAKADA,
M. TAFU, T. CHOHI

- Radioactivity measurement of ³⁵S by liquid scintillation counter with modified integral
counting method 53

総 説

誘電泳動による微粒子操作を応用した迅速な免疫測定

安川 智之

兵庫県立大学大学院物質理学研究科
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

Rapid immunosensing based on dielectrophoretic manipulation of particles

Tomoyuki Yasukawa

Graduate School of Material Science, University of Hyogo
3-2-1, Kouto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1297, Japan

(Received March 13, 2014; accepted May 23, 2014)

Abstract

A rapid immunosensing method for measuring two tumor markers, alpha-fetoprotein (AFP) and carcinoembryonic antigen (CEA), based on particle manipulation by negative dielectrophoresis (n-DEP) was developed. When microparticles modified with different antibodies were subjected to n-DEP manipulation by the application of an AC voltage, they accumulated in particular positions in poly(dimethylsiloxane) (PDMS) fluidic channels modified with corresponding antibodies within 1 min. The presence of a specific antigen, AFP or CEA, allowed the irreversible capture of microparticles via the formation of immuno-complexes. Uncaptured microparticles redispersed after the AC voltage was switched off. The fluorescent intensity from the irreversibly captured microparticles allowed us to determine the concentration of AFP and CEA in the sample. The range for both AFP and CEA assays was 0.1–100 ng/mL, which was sufficient to cover the concentration required for medical diagnoses. Our system measured the concentrations of AFP and CEA simultaneously in a single device with two channels modified for different antibodies. Since n-DEP was used for the rapid manipulation of the microparticles toward the PDMS surface, the time required for the assay was substantially short: 1 min for forcing and 5

min for redispersion of microparticles and sensing.

1. 緒言

腫瘍マーカー、ペプチド、ホルモン等の計測に使用されている酵素免疫測定法では、溶液中の分析対象物質および酵素標識抗体をマイクロタイタープレートに固相化した抗体により捕捉し、標識酵素の活性を測定している。しかし、プレートに固相化された抗体と溶液中の分子間の免疫複合体形成反応は拡散制限のため比較的長時間(30分-1時間)を必要とするとともに、未反応物質の除去操作も必要とする。よって、迅速性と簡便性を有する新規測定法の開発が切望されている。現在では、比表面積の大きさに優位性を有するマイクロ流路や微粒子を用いて拡散距離を短縮し、迅速性の向上が行われている¹⁾。

誘電泳動 (dielectrophoresis, DEP) は、局所領域に形成された不均一電場とそれにより誘起された微粒子および溶媒の双極子モーメントとの相互作用により、微粒子に力が作用する現象である^{2, 3)}。作用する力の強度および方向は、対象粒子のサイズ、導電率および誘電率、分散溶媒の導電率および誘電率、外部より印加される交流電圧の周波数に依存する。微粒子が電場強度の強い領域へ誘導される正の誘電泳動 (positive-DEP, p-DEP) と電場強度の弱い領域へ誘導される負の誘電泳動 (negative-DEP, n-DEP) が存在する。近年、p-DEP を用いた細胞やプローブ微粒子の免疫反応による迅速な捕捉が報告された⁴⁻⁶⁾。我々は、以前、マイクロ流路デバイスに n-DEP による微粒子の捕捉技術を組み合わせた免疫測定法を開発した^{1), 7)}。しかし、この方法は、複雑な電極デザインおよび段階的な免疫反応と洗浄のためのシリンジポンプによるフローシステムを必要とし、また、約 40 分の測定時間を必要とした。

そこで、n-DEP を用いた微粒子の迅速 (数秒レベル) な配列化技術を利用し、数分レベルで免疫測定が可能なシステムを開発した⁸⁾。交互くし型マイクロアレイ (IDA) 電極に、n-DEP が作用する周波数領域の交流電圧を印加すると、微粒子は反発力を受けて鑄型である IDA 電極と対向する基板上に配列する。しかし、印加電圧

を停止すると、この配列構造は崩壊し溶液中に再分散する。作製された配列体を維持するためには、基板と微粒子間を化学結合する、または、ゲル等のマトリックスに包括する必要がある^{9), 10)}。そこで、この微粒子の配列体を維持するために免疫反応を組み込んだ。免疫反応により微粒子-基板表面間で免疫複合体が形成されると微粒子は基板表面上に捕捉される。これにより、迅速で未反応物質の除去操作（BF 分離）を必要としない新規免疫測定法の開発を行った。また、異なる抗体を固定化した基板を用いたマルチ分析システムへと応用した^{11), 12)}。ここでは、腫瘍マーカーである alpha-fetoprotein (AFP) と carcinoembryonic antigen (CEA) 同時検出のモデルターゲットとした。

2. 実験

2.1. 誘電泳動デバイスおよび抗体固定化微粒子の準備

インジウム-すず酸化物製の IDA 電極とポリジメチルシロキサン (PDMS) 製のマイクロ流路を組み合わせて誘電泳動デバイスを作製した。Fig. 1 に、作製したデバイスの顕微鏡写真を示す。IDA でバンド電極の長さ、幅および電極間ギャップを、それぞれ 1.0 mm, 20 μm および 50 μm とした。

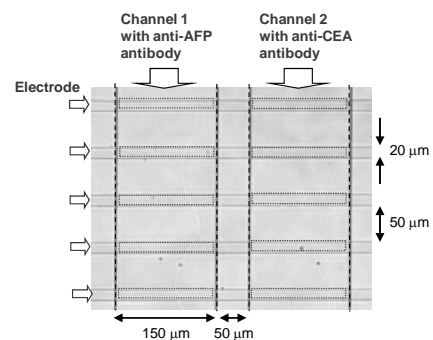


Fig.1 A microscopic image of the IDA electrode.

PDMS 製マイクロ流路は、レジスト (SU-8) の鋳型から転写して得た。流路幅、ギャップおよび高さを、それぞれ 150 μm , 50 μm および 14 μm に設定した。この PDMS 製流路を別の PDMS 基板の上に配置し、流路 1 および流路 2 に、抗 AFP 抗体溶液 (10 ng/mL) および抗 CEA 抗体溶液 (10 ng/mL) をそれぞれ導入して抗体を物理的に吸着させた。洗浄後、PDMS 製のマイクロ流路を IDA 電極上に配置した。この際、IDA バンドとマイクロ流路を直交させた。ポリスチレン微粒子 (直径 2 μm) 懸濁液に、抗 AFP 抗体溶液 (10 ng/mL) または抗 CEA 抗体溶液 (10 ng/mL) を混合し吸着させた。

2.2. 微粒子のマニピュレーションおよびn-DEPによる微粒子の免疫捕捉

抗 AFP 抗体固定化微粒子と抗 CEA 抗体固定化微粒子の懸濁液 (1.2×10^9 particles/mL) に異なる濃度 (0.1 ng/mL–10 μ g/mL) の AFP および CEA を混合した。この混合液を誘電泳動デバイスに導入した。IDA 電極に交流電圧 (10 V_{pp}, 2 MHz) を印加し、n-DEP を用いて PDMS 基板上へ微粒子を集積化した。免疫反応により微粒子を捕捉するために、交流電圧を 1 分間印加した。その後、電圧印加を停止し、電圧印加停止直前と停止 5 分後の蛍光強度の差を調査した。

3. Results

微小流路中に IDA 電極を配置したデバイスを用いると n-DEP による微粒子の配列が可能である。Fig. 2 に、n-DEP を用いた微粒子操作と免疫捕捉の概念図を示す。交流電圧を印加すると分散状態の抗体修飾微粒子は、抗体が固定化されている流路の上面にライン上に配列

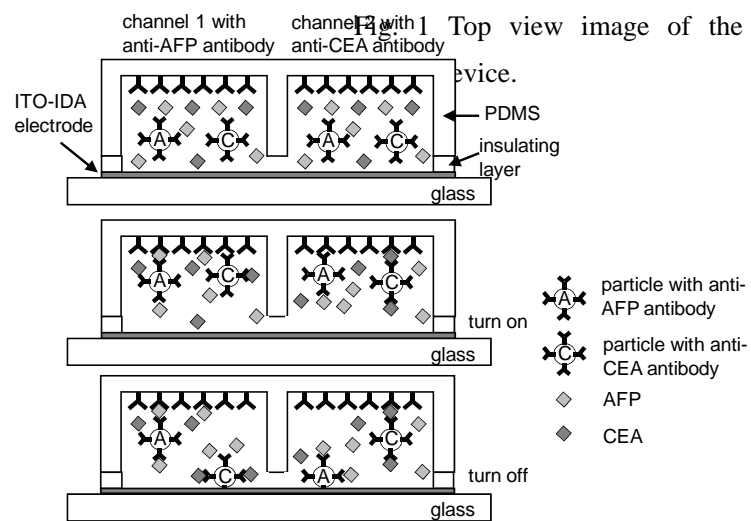


Fig. 2 Schematic representation (cross-sectional view) of the immunosensing based on the n-DEP particle manipulation.

される。微粒子には n-DEP により電場に対する反発力が生じ、流路デバイス空間内において最も電場強度の低い IDA 電極の真上の領域に移動する。電圧印加を停止すると、抗 AFP 抗体を固定化した流路 1 に配列化された抗 AFP 抗体修飾微粒子は免疫反応により捕捉されるが、抗 CEA 抗体修飾微粒子は捕捉されず再分散する。また、抗 CEA 抗体を固定化した流路 2 では反対の現象が起こる。よって、流路 1 および流

路 2 で捕捉されたそれぞれの微粒子の蛍光強度を計測することにより、サンプル溶液中に含まれる AFP および CEA を同時に検出することが可能となる。免疫反応で捕捉されず再分散した微粒子は PDMS 表面から散逸するため、蛍光シグナルとして検出されない。すなわち、未反応微粒子の自動的な分離が達成されるため、洗浄工程を必要としない極めて簡便な計測システムとなる。

流路 1 を 1.0 ng/mL 抗 AFP 抗体で、流路 2 を 10 ng/mL 抗 AFP 抗体で処理した基板を用いて、抗 AFP 抗体固定化粒子の捕捉を行った。ここでは、AFP の濃度を 1.0 ng/mL とした。

Fig. 3A および 3B に、電圧印加停止直前と停止 5 分後の配列化微粒子の蛍光顕微鏡写真を示す。交流電圧を印加すると、分散状態にあった微粒子は瞬時に IDA 電極上のマイクロ流路の天井部分に集積化された (Fig. 3A)。1 分

後に電圧印加を停止すると、一部の微粒子は PDMS 流路に捕捉されていたが、配列化されていた微粒子の一部は再分散状態に戻った。これは、PDMS に固定化された抗体と微粒子に固定化された抗体により AFP が認識捕捉され免疫複合体を形成したためである。免疫複合体を形成しない微粒子は、DEP による規制力を失うため再分散される。電圧印加停止 5 分後の流路 1 および流路 2 から得られた微粒子の蛍光強度は、印加停止前の蛍光強度の 23% および 56% であった。よって、流路に抗体を固体化する際の濃度を制御することにより、AFP の計測濃度領域を制御できる可能性がある。溶液内に AFP が存在しない場合には、ほとんどすべての微粒子が再分散状態に戻るため、微粒子は免疫反応を介して PDMS 流路に捕捉されることがわかる。

流路 1 に抗 AFP 抗体、流路 2 に抗 CEA 抗体を固定化したデバイスに、濃度の異なる AFP と 20 ng/mL CEA を含む抗体修飾微粒子懸濁液を導入し同時検出を行った。Fig.

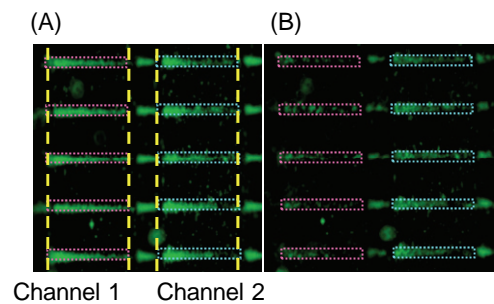


Fig. 3 AFP assay using the n-DEP device. (A) Fluorescent images of the microparticles (A) before and (B) 5 min after the AC voltage was turned off in the presence of 1.0 ng/mL AFP.

4に、AFP濃度に対する蛍光強度を示す。Fig. 4AおよびFig. 4Bは、それぞれAFPを検出するための流路1およびCEAを検出するための流路2から同時に得られた蛍光強度である。流路1から得られた蛍光強度はAFP濃度の増加に伴って増加するが、流路2から得られた蛍光強度はほぼ一定である。CEAを含むサンプルを用いて得られたAFP測定の結果は、CEAを含まないサンプルを用いて得られたAFP測定(Fig. 4C)の結果とほぼ一致す

る。すなわち、他のターゲット分子(この場合はCEA)や他のターゲット分子のためのプローブ微粒子(この場合は抗CEA抗体修飾微粒子)がサンプルに含まれている場合でも、正確にAFPを検出することが可能であることを示している。AFP濃度を固定した場合でも、同様に正確なCEAの検出が可能であった。ここで、特筆すべき点は、このn-DEPを応用したマルチアッセイは、免疫反応と微粒子の再分散のために必要とする時間がトータルで数分と極めて迅速であるということである。さらに、未反応物質の分離および洗浄操作を一切必要としない。マルチ抗体アレイの作製により複数種類のターゲットを極めて迅速に、簡便に計測できる可能性がある。

4. Conclusions

本研究では、DEPを用いた微粒子の迅速な集積・配列化技術を用いて、2種類の腫瘍マーカーであるAFPとCEAの同時検出を行った。この手法では、表面に固定化された抗体分子と溶液中の抗原およびプローブ(蛍光微粒子)の反応に、DEPによる微

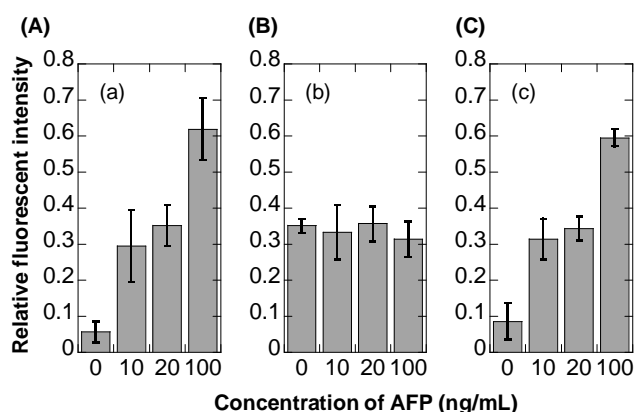


Fig. 4 Relative fluorescent intensities as a function of AFP concentrations. Fluorescent intensities were simultaneously obtained from (A) channel 1 for AFP and (B) channel 2 for CEA of a multi-sensing device injected with sample solutions containing various concentrations of AFP and 20 ng/mL CEA. (C) Intensities obtained from the sample containing only AFP.

粒子の位置規制技術を組み込み反応の迅速性を獲得している。免疫反応により流路に捕捉された微粒子の蛍光強度から免疫測定が可能になる。これは、未反応の蛍光微粒子が流路表面から流路内に散逸するため、表面に捕捉された微粒子を未反応微粒子と分離して計測できることに由来する。よって、未反応物質の分離工程（BF 分離）や洗浄操作を行うことなく計測が可能であるという簡便性を兼ね備えている。今後は、微粒子の微小化および電気化学検出法を組み込み、迅速性および簡便性に加え高感度化の達成を目指したい。

References

- (1) T. Yasukawa, M. Suzuki, T. Sekiya, H. Shiku and T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, 2730-2736 (2007) 22.
- (2) T.B. Jones, *Electromechanics of particles*, Cambridge University Press, 1995.
- (3) H.A. Pohl, *Dielectrophoresis*, Cambridge University Press, 1978.
- (4) J. Auerswald, D. Widmer, N.F. de Rooij, A. Sigrist, T. Staubli, T. Stokli and H.F. Knapp, *Electrophoresis*, 3697- 3705 (2005) 3697.
- (5) L. Yang, P.P. Banada, M.R. Chatni, K.S. Lim, A.K. Bhunia, M. Ladisch and R. Bashir, *Lab. Chip*, 896-905 (2006) 6.
- (6) J. Suehiro, A. Ohtsubo, T. Hatano and M. Hara, *Sens. Actuators B: Chem.*, 319-326 (2006) 119.
- (7) J. Ramón-Azcón, R. Kunikata, F.-J. Sanchez, M.-P. Marco, H. Shiku, T. Yasukawa and T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, 1592-1597 (2009) 24.
- (8) H.J. Lee, T. Yasukawa, H. Shiku and T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, 1000-1005 (2008) 24.
- (9) M. Suzuki, T. Yasukawa, Y. Mase, D. Oyamatsu, H. Shiku and T. Matsue, *Langmuir*, 11005-11011 (2004) 20.
- (10) M. Suzuki, T. Yasukawa, H. Shiku and T. Matsue, *Langmuir*, 4088-4094 (2007) 23.
- (11) H.J. Lee, S.H. Lee, T. Yasukawa, J. Ramon-Azcon, F. Mizutani , K. Ino, H. Shiku and T. Matsue, *Talanta*, 657-663 (2010) 81
- (12) J. Ramón-Azcón, T. Yasukawa, H.J. Lee, T. Matsue, F. Sánchez-Baeza, M.-P. Marco and F. Mizutani, *Biosens. Bioelectron.*, 1928-1933 (2010) 25.

論文

ZrNi-H 系の磁気特性

赤丸悟士、岡崎圭祐、原 正憲、波多野雄治、松山政夫

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

Magnetic properties of ZrNi-H systems

Satoshi Akamaru, Keisuke Okazaki, Masanori Hara, Yuji Hatano,
and Masao Matsuyama

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

(Received December 20, 2013; Accepted May 23, 2014)

Abstract

We estimate the amount of hydrogen isotope gas stored in getter materials without using a desorption process and by measuring the magnetic susceptibility of ZrNi-H systems. The magnetic susceptibility of ZrNiH_x increased with an increase in the hydrogen content, x , reaching a maximum value at $x \cong 0.5$. As $x > 0.5$, the magnetic susceptibility began to decrease and reached a minimum value at $x = 2.7$. The behavior of magnetic susceptibility could be qualitatively modeled using the molar fractions of the ZrNi, monohydride, and trihydride phases observed using X-ray diffraction analysis.

1. Introduction

The hydrogen storage properties of a ZrNi getter, such as low equilibrium pressure, resistance to disproportion via hydrogen uptake, and relatively low desorbing temperatures are favorable for the safe storage and supply of hydrogen isotope gas [1].

Therefore, a ZrNi getter is one of the candidates for tritium storage getter in future nuclear fusion reactors [2-4].

Estimating the amount of tritium gas stored in a ZrNi getter is important for managing the tritium gas inventory. In general, this amount is estimated using a volumetric method: gas pressure and volume are measured after desorption of tritium gas from a ZrNi getter. In ordinary managements, estimating the stored tritium amount via desorption techniques is difficult because there is a possibility of tritium leakage during the measurement process. A calorimetric method is a reliable candidate for measuring the stored tritium amount without a desorption process. In this method, the amount of tritium is estimated based on the decay heat [5-12]. This method is advantageous over the volumetric method, but an accurate estimation with the calorimetric method requires a measurement time of ~24 h.

The magnetic properties of a getter material can be utilized to estimate the amount of hydrogen isotope gas stored in a getter without a desorption process; this is because the magnetic properties often depend on the amount of absorbing hydrogen isotope gas. For example, the magnetic susceptibility for the Pd-H systems is proportional to the amount of hydrogen in Pd [13]. The estimation method using the magnetic susceptibility of a getter has a few advantages over other methods: the measurement is performed with keeping hydrogen isotope gas in the getter, and the measurement time is short. Therefore, this method could be applicable to the regular monitoring of hydrogen isotopes stored in a getter material. To apply this method to a ZrNi getter, the magnetic properties of ZrNi-H systems should be investigated.

In this work, the dependence of the magnetic susceptibility on the stored hydrogen amount in a ZrNi getter at room temperature was investigated. In addition, the behavior

of the magnetic susceptibility relative to the stored hydrogen amount was discussed based on the molar fractions of the crystallographic phases formed in ZrNi-H systems.

2. Experimental

Zr and Ni grains, the initial materials used for preparing a ZrNi getter, were purchased from Furuuchi Chemical Co. Ltd. and Kojyundo Kagaku K.K., respectively. The purities were 99.7% and 99.9% for Zr and Ni, respectively. The grains were weighed to yield an atomic ratio of 1:1, and they were then compounded into a ZrNi ingot by using an arc furnace under argon atmosphere. To remove residual oxygen in the argon atmosphere, a titanium ingot was melted in advance. The ZrNi powder was obtained using the following process: the ZrNi ingot was cut into cubes $\sim 10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, and the cubes were inserted into a quartz cell attached to a vacuum system. The cell was set at $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, and a heat treatment at a temperature of 873 K was then performed as an activation process. Hydrogen gas at a pressure of 10^5 Pa was introduced into the cell at room temperature. Because the hydrogen gas pressure gradually decreased with hydrogen uptake, hydrogen gas was repetitively added to maintain the gas pressure. After a week, the ZrNi ingot was completely pulverized from the hydrogen uptake. The ZrNi hydride powder was taken out to air, and $\sim 0.25 \text{ g}$ of the powder was transferred to a quartz measurement cell. The measurement cell was evacuated to $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, followed by the annealing of the cell with the ZrNi powder at 873 K for 3 h to completely desorb hydrogen from the ZrNi hydride.

The magnetic susceptibility and amount of hydrogen stored in the ZrNi powder were measured by a self-made, pressure-composition isotherm measurement system equipped with an alternative magnetic susceptibility measurement system. The details of the

system were already described in a previous paper [13]. The measurement process was as follows: hydrogen gas at a certain pressure was exposed to the ZrNi powder, and the pressure decreased with hydrogen uptake. Once the pressure became constant, the hydrogen pressure in the gas phase and stored hydrogen amount had reached equilibrium. The hydrogen content at equilibrium, which corresponds to the stored hydrogen amount in the ZrNi powder, was calculated based on the pressure drop. Next, the alternating magnetic susceptibility at equilibrium was measured. This process was repeated until the equilibrium pressure reached ~ 100 kPa. All measurements were performed at room temperature. X-ray diffraction (XRD) patterns were measured using the X'pert system (Panalytical) using Cu-K α x-rays. The acceleration voltage was 40 kV, and the range of the diffraction angle was 25° – 50° .

3. Results and discussion

Figure 1 shows the dependence of magnetic susceptibility on the hydrogen content for the ZrNi–H systems at room temperature. The magnetic susceptibility of ZrNi powder without hydrogen was $22.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$, which agreed with previously reported data [14]. The magnetic susceptibility gradually increases with increasing hydrogen content and has a maximum value of $23.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ at a hydrogen content of ~ 0.5 . For the

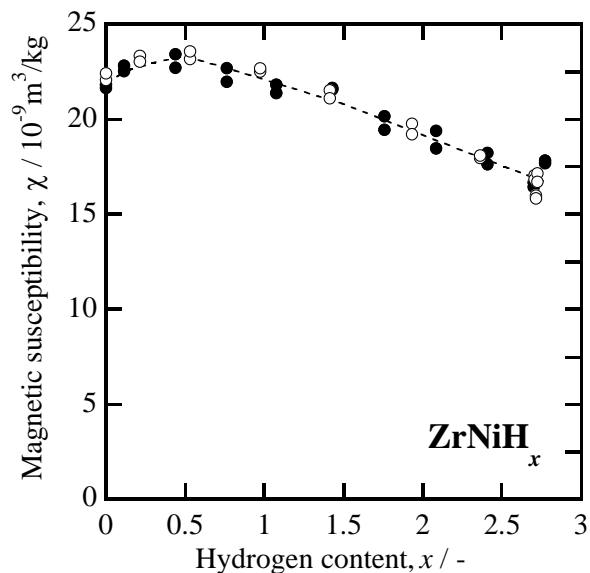


Figure 1. Magnetic susceptibilities of the ZrNi–H systems at room temperature. The open and closed symbols indicate corresponding results obtained in the first and second cycles of measurements.

hydrogen content above 0.5, the magnetic susceptibility decreased linearly with increasing hydrogen content. In this study, the ZrNiH_{2.7} system with the maximum hydrogen content has a minimum magnetic susceptibility of $16.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$. To confirm the reproducibility of the magnetic susceptibility dependence on the hydrogen content, the magnetic susceptibility for the ZrNi-H systems was measured as a function of hydrogen content the second time after the desorption of all the hydrogen absorbed in the first cycle of the measurement (Fig. 1). Results obtained in the second cycle of measurement were consistent with those from the first cycle, indicating the magnetic susceptibility values to be quantitatively reproducible.

The peak structure in the magnetic susceptibility is possibly because of changes in the crystallographic phases upon hydrogen uptake. ZrNi hydride is characterized by two crystallographic phases, namely monohydride and trihydride phases [15]. The pressure composition isotherm reported previously [16] indicated that the ZrNi and monohydride phases coexist at the hydrogen contents lower than 1.0, and the monohydride and trihydride phases coexist in the hydrogen content range between 1.0 and 2.7.

To confirm changes in the crystallographic phase of the ZrNi-H systems based on hydrogen content, four samples with different hydrogen contents were prepared, and the XRD measurements of these samples were performed. Figure 2 shows the XRD patterns of the ZrNiH_{0.0}, ZrNiH_{0.5}, ZrNiH_{1.0}, and ZrNiH_{2.7} systems (ZrNi hydride with hydrogen content in the ratio $[\text{H}]/[\text{ZrNi}] = x$ is denoted as ZrNiH_{*x*}).

The XRD pattern of the ZrNiH_{0.0} system clearly shows peaks related to the ZrNi phase. A minor peak related to the trihydride phase is also observed, and the appearance of this peak can be explained by the capture of residual hydrogen during pulverization of the ZrNi ingot.

New peaks related to the monohydride phase clearly appear in the XRD pattern of the $\text{ZrNiH}_{0.5}$ system, indicating that this system is composed of ZrNi and monohydride phases. The $\text{ZrNiH}_{1.0}$ system is also mainly composed of the ZrNi and monohydride phases, and in addition to this, the trihydride phase appears to have grown. The XRD pattern of the $\text{ZrNiH}_{2.7}$ system shows only the trihydride phase. These results reveal that the crystallographic phases of ZrNi-H systems change with hydrogen uptake.

XRD measurements also point out that the molar fraction of each phase in the ZrNi-H system also changed with hydrogen uptake because the relative peak intensity between these three phases changed in the four samples.

We attempted to estimate the molar fraction for the three phases by calculating the peak area of each phase in the XRD patterns. The peak areas of the selected peaks corresponding to each phase (the selected peaks are indicated by

gray areas in Figure 2) can be calculated using peaks reproduced by a Gaussian function.

The molar fraction of the ZrNi , monohydride, and trihydride phases in each sample was determined using the following method. The $\text{ZrNiH}_{2.7}$ system only comprises the

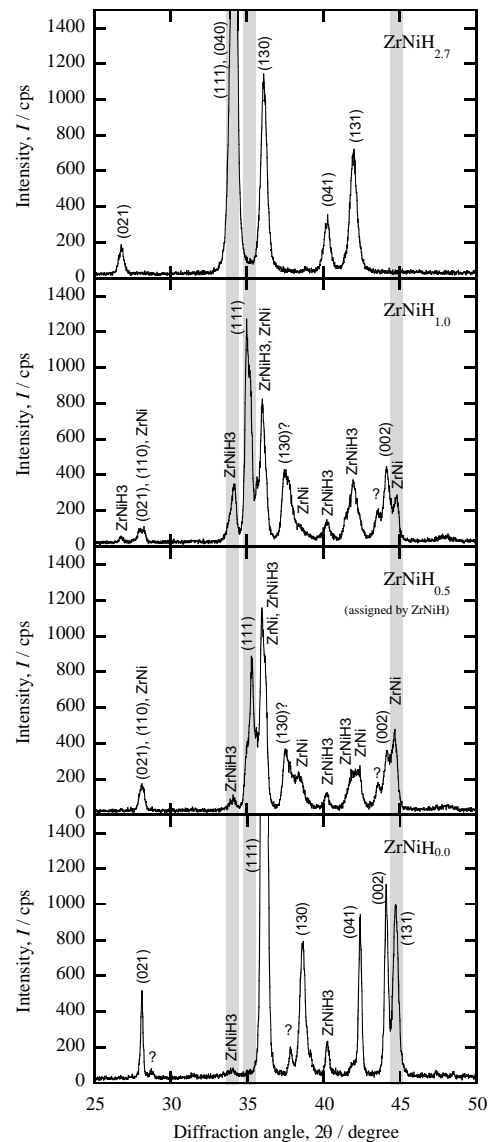


Figure 2. XRD patterns of four ZrNi hydrides with different hydrogen content. The gray areas indicate the analyzed peaks of the molar fractions shown in Figure 3; the gray areas around 34° , 35° , and 45° correspond to the (040) and (111) peaks related to the trihydride phase, the (111) peak related to the monohydride phase, and the (131) peak related to the ZrNi phase, respectively.

trihydride phase, and the sums of the (111) and (040) peak areas related to the trihydride phase in each sample were normalized assuming that the molar fraction of the trihydride phase, C_{tri} , in the $\text{ZrNiH}_{2.7}$ system was 100%. Because the $\text{ZrNiH}_{0.0}$ system comprises the ZrNi and trihydride phases, the molar fraction of the ZrNi phase in this system was determined by the subtraction of the trihydride phase fraction; the result was 99%. The molar fractions of the ZrNi phase, C_{ZrNi} , in $\text{ZrNiH}_{0.5}$ and $\text{ZrNiH}_{1.0}$ systems were determined by comparing the corresponding ZrNi (131) peak areas with the ZrNi peak area for the $\text{ZrNiH}_{0.0}$ system, and they were 41% and 24% for $\text{ZrNiH}_{0.5}$ and $\text{ZrNiH}_{1.0}$, respectively. Finally, the molar fractions of the monohydride phase, C_{mono} , in the $\text{ZrNiH}_{0.5}$ and $\text{ZrNiH}_{1.0}$ systems were determined by subtracting the fractions of the ZrNi and trihydride phases, and they were 57% and 66% for $\text{ZrNiH}_{0.5}$ and $\text{ZrNiH}_{1.0}$, respectively. The molar fractions of the ZrNi, monohydride, and trihydride phases for

each sample are plotted in Figure 3. The amount of hydrogen stored in each sample can therefore be calculated based on the phase fraction (Figure 3). These results are summarized in Table I. The calculated hydrogen contents in each sample are almost consistent with the actual hydrogen contents, proving that the phase fractions can be well estimated from the XRD patterns.

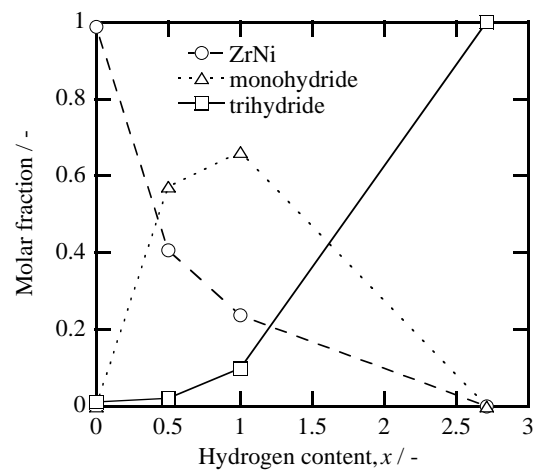


Figure 3. The estimated molar fraction of each phase using the typical X-ray diffraction peaks for each phase as indicated in Figure 2.

The magnetic susceptibility of these four samples can be estimated using the molar fractions (Figure 3). First, the magnetic susceptibility of each single phase was determined. Because the $\text{ZrNiH}_{2.7}$ system comprises a single trihydride phase, the

Table I. The calculated hydrogen content and magnetic susceptibility for each ZrNi-H system. The magnetic susceptibility of the ZrNi phase is estimated to be $22.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ and that of the monohydride phase is assumed to be $23.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$.

	Calculated hydrogen content	Magnetic susceptibility / $10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	
		χ_{cal}	Measured value
ZrNiH _{0.0}	0.03	22.0	22.0
ZrNiH _{0.5}	0.63	22.4	23.1
ZrNiH _{1.0}	0.93	22.1	22.1
ZrNiH _{2.7}	2.71	16.6	16.6

magnetic susceptibility of the ZrNiH_{2.7} system, measured as $16.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$, can be assigned to the trihydride phase, χ_{tri} . The ZrNiH_{0.0} system includes a small amount of the trihydride phase; therefore, the magnetic susceptibility of the ZrNi phase, χ_{ZrNi} , is slightly larger than that of the ZrNiH_{0.0} system and is estimated to be $22.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$. Because the magnetic susceptibility of the ZrNi-H systems has a maximum at a hydrogen content of ~ 0.5 (Figure 1), the magnetic susceptibility of the monohydride phase is expected to be larger than that of the ZrNi phase. We assume the magnetic susceptibility of the monohydride phase, χ_{mono} , to be $23.1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$. The total magnetic susceptibility, χ_{cal} , of each system was calculated as;

$$\chi_{\text{cal}} = C_{\text{ZrNi}} \chi_{\text{ZrNi}} + C_{\text{mono}} \chi_{\text{mono}} + C_{\text{tri}} \chi_{\text{tri}}.$$

The χ_{cal} values for the four ZrNi-H systems are summarized in Table I. The χ_{cal} values are almost the same as the experimentally measured values for the magnetic susceptibility, indicating that the magnetic susceptibilities for the ZrNi-H systems can be qualitatively understood based on the molar fraction of the ZrNi, monohydride, and trihydride phases. Notably, the χ_{cal} of the ZrNiH_{0.5} system is smaller than the one measured. This is mainly because of the uncertain molar fraction estimated from the XRD patterns. More accurate determination of the fractions of these three phases in each sample will be required to quantitatively determine the magnetic susceptibility.

4. Conclusions

The magnetic susceptibilities for ZrNi-H systems with various hydrogen contents were measured at room temperature. The magnetic susceptibility reached a maximum at a hydrogen content of ~ 0.5 , and monotonically decreased with an increase in the hydrogen content above 0.5. The XRD measurements of four samples with different hydrogen content indicated that several phases coexist in the samples. For example, the ZrNiH_{1.0} system is composed of three phases: the ZrNi, monohydride, and trihydride phase.

The behavior of magnetic susceptibility in ZrNi-H systems could be qualitatively modeled using the molar fractions of the ZrNi, monohydride, and trihydride phases observed by X-ray diffraction analysis. The molar fraction of each phase can be estimated using the area of the diffraction peak assigned to this phase. The magnetic susceptibility of each phase can be qualitatively determined by knowing the experimentally measured magnetic susceptibilities and phase fractions for each ZrNi-H system.

For the ZrNi-H systems, the magnetic susceptibility measurements can be used to estimate the amount of hydrogen stored in the ZrNi getter at higher hydrogen contents (above 0.5). To estimate the amount of hydrogen stored in a ZrNi getter at lower hydrogen contents, suppressing the growth of the monohydride phase by alloying, i.e., Zr(Ni_{1-x}Co_x) is necessary.

Acknowledgement

This study was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research on Prior Areas, Tritium for Fusion (No 476) from MEXT, Japan.

References

- [1] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, Jr., *Journal of Physical Chemistry* **62** (1958) 76-79.
- [2] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, K. Hasegawa, *Fusion Engineering and Design* **18** (1991) 27-32.
- [3] T. Kabutomori, Y. Wakisaka, K. Tsuchiya, H. Kawamura, *Journal of Nuclear Materials* **258-263** (1998) 481-487.
- [4] K. Tsuchiya, T. Kabutomori, H. Kawamura, *Fusion Engineering and Design* **58-59** (2001) 401-405.
- [5] J. L. Hemmerich, *Fusion Technology* **28** (1995) 1732-1736.
- [6] A. Perevezentsev and J. Hemmerich, *Fusion Science and Technology* **41** (2002) 797-800.
- [7] J. E. Klein, M. K. Mallory, and A. Nobile, Jr., *Fusion Technology* **21** (1992) 401-405.
- [8] T. Hayashi, T. Suzuki, M. Yamada, and M. Nishi, *Fusion Technology* **34** (1998) 510-514.
- [9] T. Hayashi, M. Yamada, T. Suzuki, Y. Matsuda, and K. Okuno, *Fusion Technology* **28** (1995) 1015-1019.
- [10] T. Hayashi, T. Suzuki, M. Yamada, and K. Okuno, *Fusion Technology* **30** (1996) 931-935.
- [11] T. Hayashi, T. Suzuki, M. Yamada, and M. Nishi, *Fusion Science and Technology* **48** (2005) 317-323.
- [12] S O'hira, T. Hayashi, H. Nakamura, K. Kobayashi, T. Tadokoro, H. Nakamura, T. Itoh, T. Yamanishi, Y. Kawamura, Y. Iwai, T. Arita, T. Maruyama, T. Kakuta, S. Konishi,

M. Enoeda, M. Yamada, T. Suzuki, M. Nishi, T. Nagashima, and M. Ohta, *Nuclear Fusion* **40** (2000) 519-525.

[13] S. Akamaru, M. Hara, and M. Matsuyama, *Review of Scientific Instruments* **83** (2012) 075102.

[14] E. M. Carvalho and I. R. Harris, *Journal of Less Common Metals* **106** (1985) 117-128.

[15] D. G. Westlake, *Journal of the Less Common metals* **75** (1980) 177-185.

[16] R. Kronski and T. Schober, *Journal of Alloys and Compounds* **205** (1994) 175-178.

論 文

新しく開発した微粒子表面修飾用多角バレルプラズマ化学蒸着法の概要

本多 祐二、井上 光浩、阿部 孝之

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

Outline of the Polygonal Barrel-Plasma Chemical Vapor Deposition Method Newly Developed for Particle Surface Modification

Yuji Honda, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

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

(Received December 13, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

This report describes the outline of the “polygonal barrel-plasma chemical vapor deposition (CVD) method” and its units in detail. This method is embodied as a new particle surface modification system consisting of 5 parts: 1) a gas-supply unit, 2) a vacuum chamber unit (including gas shower and barrel electrodes), 3) a radio frequency (RF) power supply unit (including matching box), 4) a vacuum pumps, and 5) a control unit. In this method, a hexagonal barrel containing particles is rotated or oscillated during plasma CVD, leading to the efficient and uniform surface modification of individual particles with various materials, especially carbon and metal oxides. In addition, the film thicknesses of the deposited materials can be controlled very easily by changing the RF power and treatment time. Thus, the polygonal barrel-plasma CVD method allows controllable surface modification of particles and is useful for research and development of functionalized particles.

1. 緒言

化粧品・食品・建材等で使用されている微粒子材料は、これまでバルク材の微粒子化による研究・開発が中心を成してきた。しかし、微粒子材料の用途は日々拡大しており、それに伴い、微粒子への要求も多様化している。そのため、バルク材の微粒子化だけでは、もはや微粒子材料への要求に答えることが困難な状況にある。このような中、最近、「機能性微粒子材料」が注目さ

れており、その調製法として微粒子に新たな機能を付与する「微粒子表面修飾」が広く用いられている。

微粒子表面修飾は、現在、めっき法[1-4]、含浸法[5-7]、ゾルゲル法[8-10]に代表される「ウェットプロセス」により行われている。しかし、ウェットプロセスは、1) めっき液等の濃度や温度等のパラメーターを厳密に制御して、微粒子表面の修飾構造を高度に設計できない、2) 多段階工程（洗浄、めっき（含浸）、ろ過、乾燥等）を含み、作業時間や人件費が嵩む、3) 表面修飾物、被修飾微粒子共に使用できる材料に制限がある、4) プロセスで生じる廃液の処理が難しい、といった問題を抱える。これに対し、スパッタリング法[11-17]やプラズマ化学蒸着（CVD）法[18-24]のような「ドライプロセス」は溶液を使用しないことから廃液の問題がなく、調製工程も簡便（一段階）である。また、種々の因子（高周波出力・処理時間等）の調節により、修飾物の形状（膜・ナノ粒子）やサイズ（膜厚・粒子径）を厳密にコントロールでき、使用する材料の種類や表面修飾物にも制限がない。従って、ドライプロセスによる微粒子表面修飾はウェットプロセスの諸問題の解決に有用である。しかし、ドライプロセスを用いた既存の表面修飾技術は使用が平板材料に特化されており、微粒子材料への適用は困難である。

上記の背景から、我々は最近、スパッタリング技術を微粒子表面修飾に適用した「多角バレルスパッタリング法」を開発した[25-35]。この方法では、スパッタリング中に微粒子を導入した「多角バレル」を回転、あるいは振り子動作させる。この動作により、微粒子は効率的に攪拌されるとともにバレル内壁への衝突により微粒子の凝集体も一次粒子へ物理的に破壊され、その結果、個々の微粒子表面が均一に修飾される。しかし、スパッタリング法は炭素材料や化合物（例えば金属酸化物）の修飾速度が遅く、これらを修飾する場合、長時間の処理が必要となる。このことに関し、プラズマ CVD 法は高速で炭素材料や金属酸化物を修飾できる手法であり[18]、この手法を用いればスパッタリング法における修飾時間の問題を克服できる。しかし、これまでに報告されているガスの通気を利用した流動床型プラズマ CVD 法[36]では、反応管内壁に微粒子が付着するだけでなく、微粒子の凝集体も破壊できないことから、個々の微粒子表面を均一に修飾することが難しい。

そこで、本研究では多角バレルスパッタリング法における微粒子攪拌機構とプラズマ CVD 法を組み合わせた「多角バレルプラズマ CVD 法」を開発した[37]。その結果、本法を用いることで、30 分程度の処理時間でも個々の微粒子表面にダイヤモンドライクカーボン[37]や SiO₂ 薄膜を数百 nm の膜厚で均一に修飾できることを明らかにしている。本論文では、製作した装置の詳細を報告する。

2. 多角バレルプラズマ CVD 法の装置構成と詳細

Figure 1 は多角バレルプラズマ CVD

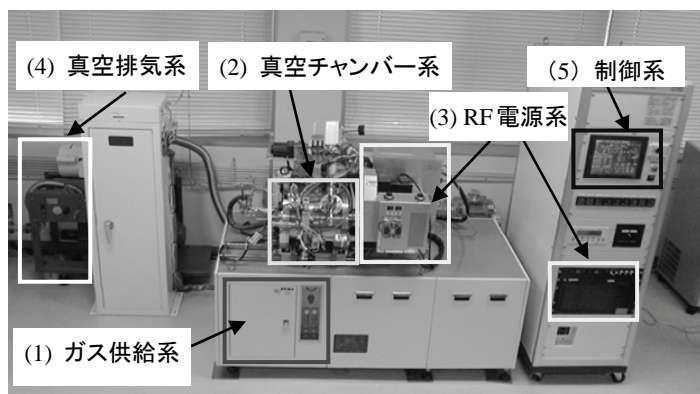


Figure 1 多角バレルプラズマ CVD 装置の全体写真

装置の全体写真を示す。この装置は、(1) ガス供給系、(2) 真空チャンバー系、(3) 高周波 (RF) 電源系、(4) 真空排気系、(5) 制御系で構成される。それぞれの構成要素の詳細を以下に記す。

2-1. ガス供給系

ガス供給系の概略を Figure 2 に示す。前駆体ボックスには前駆体溶液を入れるステンレス製のボトルが2本設置され、それぞれのボトルは前駆体溶液を気化させるためのヒーター (50°C) を備える。前駆体ボックスから供給された前駆体ガスは各種ガス (Ar, N₂, O₂) と混合され真空チャンバーへ送られる。このとき、前駆体、および各種ガスの流量はガス供給コントロールボックスに設置された微差圧式マスフローコントローラで調節される。なお、すべての配管は前駆体ガスの液化を防ぐためにヒーター (50°C) で加熱されている。

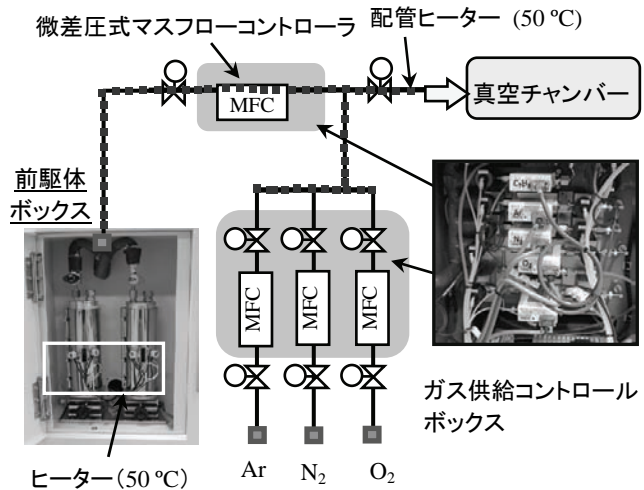


Figure 2 ガス供給系の概略図

2-2. 真空チャンバー系

Figure 3(A)は真空チャンバー系の概略図を示す。真空チャンバー系には、真空チャンバー (15 L)、ガスシャワー電極、バレル電極、打刻装置が装備されている。この部分の全体写真を Figure 3(B)に示す。真空チャンバーに向かって左側にガスシャワー電極、右側にバレル電極が装備されている。ガスシャワー電極には、Figure 4 に示すように、ガス供給系から前駆体ガスが送られる。電極は前駆体が液化しないように加温 (~150°C) され、その表面には前駆体ガスがバレル表面に均一に噴霧されるように 5 × 10 個の穴 (径: 1 mm) を開けたガスシャワープレートが設置されている。一方、バレル電極に関しては、その内部に電極部が存在する (Figure 5(A))。また、電極と微粒子の容器の役割を果たすバレル (直径: 20 cm、幅: 10 cm、Figure

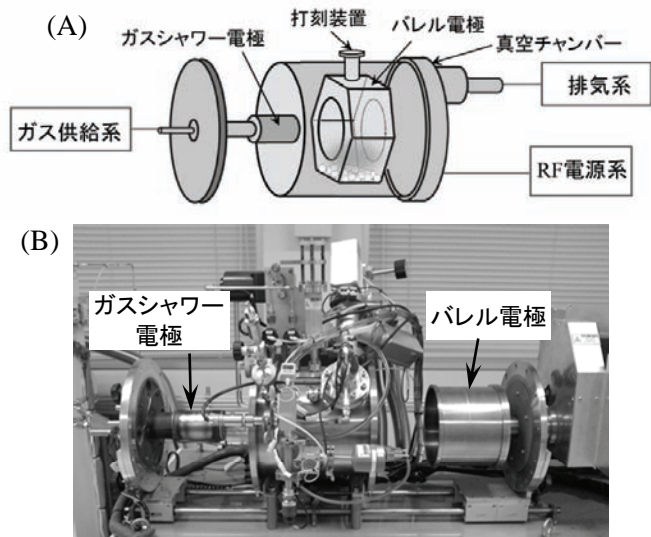


Figure 3 真空チャンバー系の(A) 概略図と(B) 全体写真

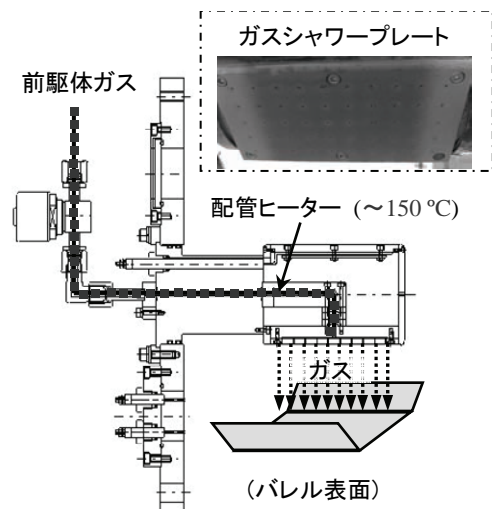


Figure 4 ガスシャワー電極の概略図

5(B))は微粒子を効率的に攪拌できるように内部が六角形に加工されている。

ここでプラズマ発生までの手順の概略をFigure 6に示した。まず、微粒子を入れた六角バレルをバレル電極に設置する (Figure 6(A))。このとき、バレルとバレル電極が接し、両者が電極として機能するようになる。続いて、ガスシャワー電極がチャンバ

ーに設置され (Figure 6(B))、前駆体ガス供給後、RF 出力を与える (ガスシャワー電極側がアース) とプラズマが発生する。しかし、この装備ではプラズマがバレル外部に飛散した (Figure 6(C))。そこで、シールド材の適用を検討した (Figure 6(D))。その結果、アースに接地したシールドをバレルを挟み込むように設置 (バレルとの間隔: 2 mm) することにより、プラズマをバレル内部に留めることに成功した。

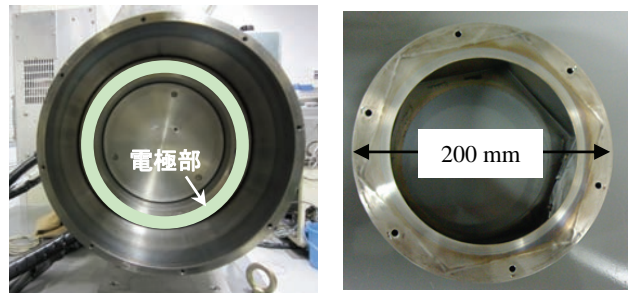


Figure 5 (A) バレル電極と(B)六角バレルの写真

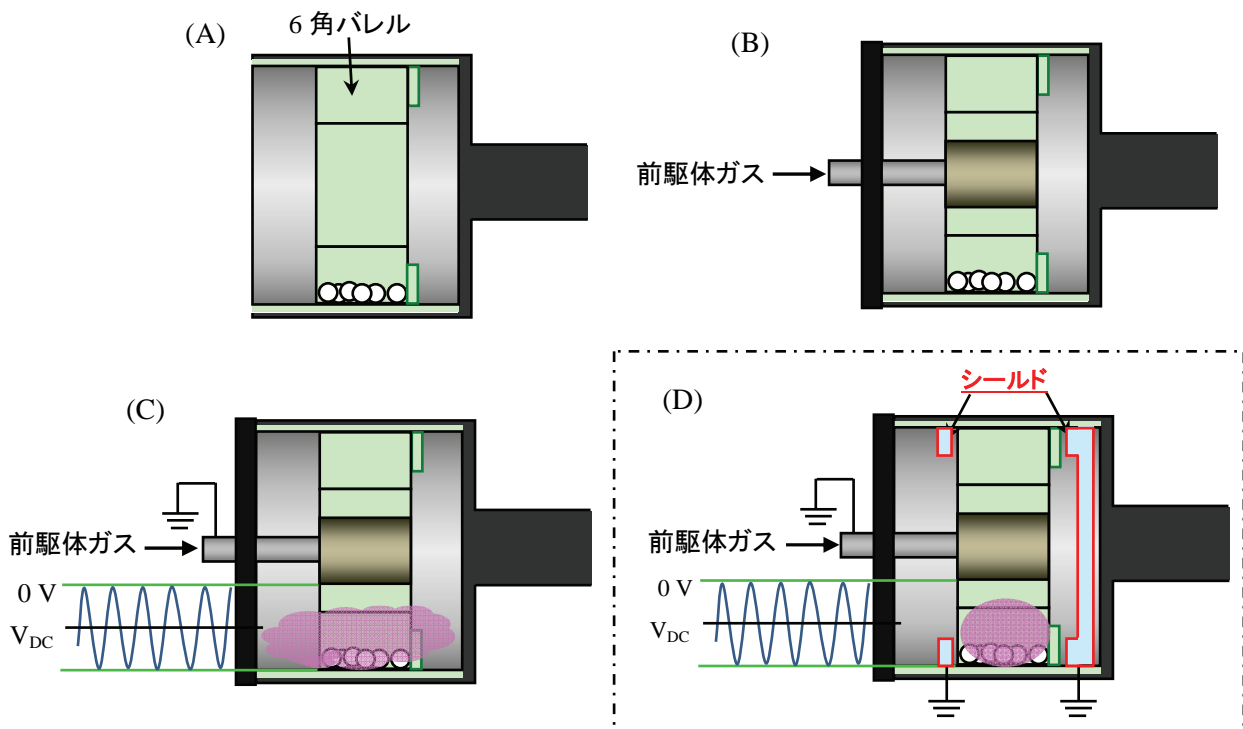


Figure 6 多角バレルプラズマ CVD 装置におけるプラズマ発生

2-3. RF 電源系

多角バレルプラズマ CVD 装置では、RF 電源とともにプラズマを安定化させるマッチングボックス (NM1A250K-01、ノダ RF テクノロジーズ) が採用されている (Figure 7)。しかし、従来のマッチングボックスでは、バレル内壁への微粒子付着を防止するための打刻操作に起因するインピーダンスの細かいずれに対処できず、プラズマが不安定化した。そこで、マッチングボックス

の改良を行った。具体的には、プラズマが不安定化した際、可変コイルを打刻なしの状態でもマッチングした時に得られた値に調節するという改良を行い、プラズマの安定化を図っている。なお、本装置では微粒子表面修飾を効率的に行うために 250 kHz の RF 電源 (NR1P250K-01 (最大出力 1000 W)、ノダ RF テクノロジーズ) を用いている[37]。

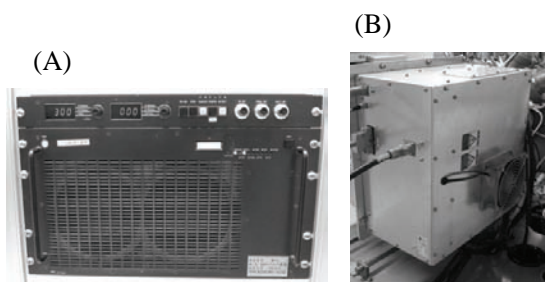


Figure 7 (A) RF 電源 (250 kHz) と (B) マッチングボックス

2-4. 真空排気系

本装置では真空排気を行うために、Figure 8 に示す 3 種類の真空ポンプ (A: ロータリーポンプ (RSV 2033C1 (排気速度: 500 L/min)、Alcatel)、B: メカニカルブースターポンプ (RSV 301B (300 m³/h)、Alcatel)、C: 油拡散ポンプ (ULK-04A (500 L/s)、ULVAC)) を適宜使い分けている。

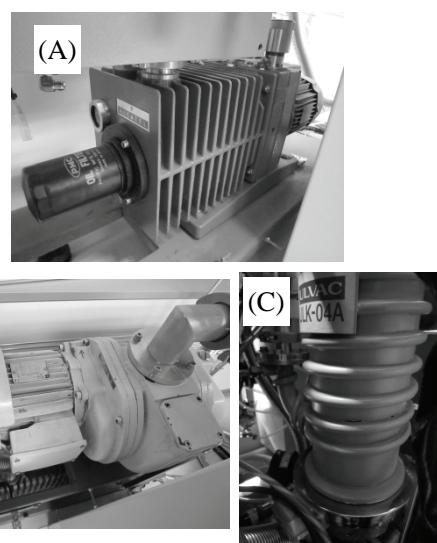


Figure 8 (A) ロータリーポンプ、(B) メカニカルブースターポンプ、(C) 油拡散ポンプの写真

2-5. 制御系

Figure 9 は装置を制御するタッチパネルを示している。この図において、(A)~(C)はそれぞれガス流量 (設定可能範囲: ~200 sccm)、RF 出力 (~1000 W)、および処理時間、真空排気の制御部を表し、その他の因子としてバレル動作条件 (回転/振り子・回転速度・振り子角度等) 等も制御できる。

3. まとめ

本研究で製作した多角バレルプラズマ CVD 法は温和な条件で炭素材料や金属酸化物のような化合物を効率良く微粒子表面に均一に修飾でき、且つ、各種要因 (修飾時間・RF 出力等) を調節することで微粒子表面修飾をナノレベルでコントロールできる手法である。なお、金属酸化物による微粒子表面修飾に関しては、例えば、液晶バックライトでの使用が期待されている半導体微粒子蛍光体において、水蒸気による自己分解を防ぐために検討が行われている。しかし、既存の方法 (ゾルーゲル法等) では水や前駆体物質に含まれる塩素等による蛍光体の劣化が予想されており、未だ有効な手法は確立されていない。これに対し、水や前駆体物質を使用せず、個々の微粒子表面に金属酸化物を均一に修飾できる多角バ

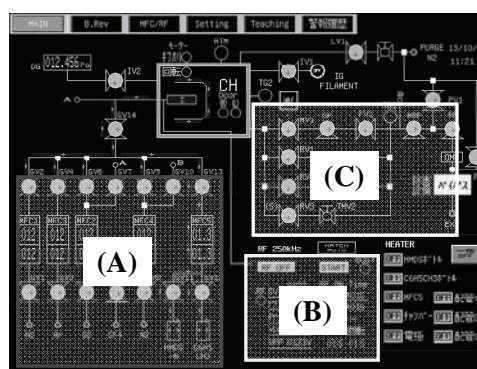


Figure 9 装置制御用タッチパネル (A: ガス供給系、B: RF 電源系 (処理時間を含む)、C: 真空排気系)

レルプラズマ CVD 法は半導体微粒子蛍光体における表面保護層の形成に有用である。また、金属酸化物による微粒子表面修飾は磁性センサー、磁性デバイス、発光ダイオード、二次電池用電極材料でも検討されており、本法の汎用性は高いと言える。従って、多角バレルプラズマ CVD 法は機能性微粒子材料の研究・開発に有用であり、新たな機能性微粒子材料の創成が期待される。

References

- [1] H.-K. Lee, H.-Y. Lee and J.-M. Jeon, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 4711.
- [2] Y.-G. Zhou, N.V. Rees and R.G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **511** (2011) 183.
- [3] M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia and E.E. Miró, *Catal. Commun.* **16** (2011) 189.
- [4] G. Wang, L. Ma, Y. Chang and C. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 3962.
- [5] M. Ruta, N. Semagina and L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 13635.
- [6] P. Tolmascov, A. Gazsi and F. Solymosi, *Appl. Catal. A: Gen.* **362** (2009) 58.
- [7] B. Grbic, N. Radic, Z. Arsenijevic, R. Garic-Grulovic and Z. Grbavcic, *Appl. Catal. B: Environ.* **90** (2009) 478.
- [8] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872.
- [9] L. Zheng, W. Li, M. Zhu, L. Ye and W. Bi, *J. Alloys Compds.* **560** (2013) 80.
- [10] J. Yang, Y. Jiang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wang, W. Li and X. Cheng, *Mater. Lett.* **91** (2013) 348.
- [11] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5989.
- [12] M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi and I. Uchida, *J. Power Sources* **136** (2004) 10.
- [13] K.-W. Park and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13585.
- [14] S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura and I. Uchida, *J. Power Sources* **152** (2005) 34.
- [15] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra and M. A. Signore, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 1325.
- [16] N. Paik, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2170.
- [17] Y. Xiang, L. Yang, W. Cheng-biao, L. Xin-chun and Y. De-yang, *Vacuum* **80** (2005) 324.
- [18] M.T. Seman, D.N. Richards, P.C. Rowlette, N.G. Kubala and C.A. Wolden, *J. Vacuum Sci. Technol. A* **26** (2008) 1213.
- [19] J.R. Sánchez-Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V.J. Rico, J.P. Espinós and A.R. González-Elipé, *Langmuir* **24** (2008) 9460.
- [20] Y.S. Kim, J.H. Lee, J.T. Lim, J.B. Park and G.Y. Yeom, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4065.
- [21] P.C. Rowlette and C.A. Wolden, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** (2009) 2586.
- [22] C. Guyon, A. Barkallah, F. Rousseau, K. Giffard, D. Morvan and M. Tatoulian, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 1673.
- [23] A.C. Ritts, C.H. Liu and Q.S. Yu, *Thin Solid Films* **519** (2011) 4824.
- [24] T. Cavallin, F. Visentin, V. Peruzzo, D. Desideri, A. Maschio, N. El Habra, A. Sartori, C. De Zorzi, R.

- Gerbasi, M. Favaro and G. Rossetto, *Surf. Coat. Technol.* **230** (2013) 66.
- [25] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compds.* **377** (2004) 194.
- [26] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- [27] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara and S. Akamaru, *J. Alloys Compds.* **441** (2007) 157.
- [28] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [29] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compds.* **441** (2007) 162.
- [30] H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2118.
- [31] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [32] 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.
- [33] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [34] Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchi, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A: Gen.* **456** (2013) 75.
- [35] X.-G. Li, C. Liu, J. Sun, H. Xian, Y.-S. Tan, Z. Jiang, A. Taguchi, M. Inoue, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Sci. Reports* **3** (2013) 2813.
- [36] H. Caquineau, L. Aiche, H. Vergnes, B. Despax, B. Caussat, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 4814.
- [37] Y. Honda, S. Akamaru, M. Inoue and T. Abe, *Chem. Eng. J.* **209** (2012) 616.

論 文

多角バレルスパッタリング法を用いて調製した固体高分子形燃料電池用 Pt/TiN/C カソード触媒の電気化学的劣化耐性

奥島 康正、井上 光浩、阿部 孝之

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

Electrochemical Degradation Resistance of Pt/TiN/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells prepared using the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Yasumasa Okushima, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

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

(Received December 13, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

Electrochemical degradation resistance of carbon-supported Pt and TiN (Pt/TiN/C) cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells prepared using the polygonal barrel-sputtering method was investigated. The characterization of the prepared carbon-supported TiN (TiN/C) samples showed that TiN nanoparticles were uniformly deposited on the surfaces of the carbon particles. Subsequently, Pt/TiN/C catalysts were prepared by sputtering Pt on the TiN/C samples. The change in electrochemical surface areas (ESAs) of the obtained samples was evaluated by successive potential cycling. As compared with the carbon-supported Pt catalyst, the Pt/TiN/C catalyst with the amount of TiN deposited of 10 wt.% showed smaller ESA reduction after 100th potential cycling. The effects of TiN on the ESA reduction became greater by increasing the amount of deposited TiN from 10 to 24 wt.%, although the ESA absolute values decreased. These results demonstrate that TiN deposition is useful to prevent ESAs from reduction and improve the durability of PEFCs.

1. 緒言

水素酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) と酸素還元反応 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) から直接電気エネ

ルギーを生み出す固体高分子形燃料電池 (PEFC) は原理的に水しか生成しない高効率でクリーンな発電システムである。そのため、本システムは「地球温暖化現象」の主因とされている二酸化炭素 (CO₂) の排出量削減に有効であり、近年、このシステムを採用した家庭用発電機が市販されている。また、PEFC を搭載した燃料電池自動車も市場投入が目前に迫っており (2015 年予定)、第 43 回東京モーターショー2013 ではコンセプトカーが公開されている。しかし、PEFC の普及には未だいくつか課題を抱えており、その一つとしてカソード触媒の劣化が挙げられる[1]。

PEFC カソードでは、現状、酸素還元を高活性な Pt が電極触媒として使用されている。しかし、Pt は高価であることから大量使用は PEFC のコスト増に繋がる。そのため、ナノ化した Pt 粒子を導電性カーボン微粒子に担持させた Pt 担持カーボン触媒 (Pt/C) が実用触媒として広く使用されているが[2,3]、この触媒は長期運転により劣化し、電気化学表面積 (ESA) が減少することが知られている[1]。

ESA の減少については、多くの研究者の努力により要因が明らかにされており[4-12]、導電性カーボンの腐食も ESA を減少させる要因の一つであると報告されている[9-12]。このことを考慮すると、導電性カーボンの耐腐食性を向上させれば、ESA の減少も抑制されると予想される。そこで本研究では、導電性カーボンの耐腐食性を向上させるために化学的安定性が高い TiN に注目し、多角バレルスパッタリング法[8,13-21]を用いた TiN 担持による ESA 減少の抑制効果を検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製[8,13-21]

試料は、導電性カーボン粉末 (Vulcan XC72R、Cabot、平均一次粒子径 30 nm) を担体に用いて調製した。カーボン粉末は、水分による粒子の凝集を防ぐために使用前に 180°C で乾燥した[14,16,18,19]。多角バレルスパッタリング法による TiN の担持は Ti 板 (50 × 100 mm) をターゲットに用いて以下のように行った[15]。乾燥した Vulcan XC72R を導入した 6 角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いて真空排気した。残留ガスの圧力が 9.9×10^{-4} 以下に達した後、Ar + N₂ 混合ガス (N₂ 分圧: 35%) をチャンバー内に導入し、RF 出力: 495 W、ガス圧: 1.1 Pa の条件で加熱しないでスパッタリングを行った。この時 6 角バレルは、カーボン粉末の凝集体を一次粒子へ粉砕するとともに、それらを攪拌するために振幅: 75°、周期: 14.7 秒/回で振り子動作させた。スパッタリング時間、および Vulcan XC72R の投入量は、TiN 担持量を変えるために 2 時間 (投入量: 2 g) と 5 時間 (1 g) に設定した。スパッタリング後、N₂ ガス (純度: 99.99%) を徐々に真空チャンバー内に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。なお、TiN 形成を評価するための試料はガラス板を基板に用いて上記と同様の条件で調製した。この調製ではスパッタリング中にバレルを固定した。

続いて、上記した手順に従って、調製した TiN 担持カーボン (TiN/C) 上に Pt を担持した。ターゲットには Pt 板 (50 × 100 mm) を用い、スパッタリングは、RF 出力: 25 W、Ar ガス圧 (純度: 99.999%) : 1 Pa、加熱なしの条件で 3.5 時間行った。

2.2 調製試料の物性評価

TiN 形成は、X 線回折装置 (XRD: PW1825/00、Philips) で評価した。試料中の TiN、および Pt 担持量は蛍光 X 線分析装置 (XRF: PW2300/00、PHILIPS) により求めた。検量線は、TiN 担持量測定時はニラコから購入した Ti 粉末を Vulcan XC72R で希釈した試料、Pt 担持量測定時は Vulcan XC72R で希釈した市販の Pt/C 試料 (HiSPEC™ 4000、Johnson Matthey、Pt 40 wt.%) を標準試料に用いて作成した。TiN の担持状態は透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-2100、JEOL) を用いて観察した (高圧電源電圧: 200 kV)。

2.3 電気化学測定[8]

電気化学測定は、三極式セルを用いて $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で行った。測定には Pt ワイヤーを対極、飽和カロメロ電極を参照電極として使用した。本論文ではすべての電極電位を可逆水素電極電位 (RHE) で表記している。作用極は以下のように作製した[14,16,22]。10 mg の調製試料を純水 (7 ml) + 2-プロパノール (3 ml) の混合溶液中で 20 分間超音波処理することで均一な分散液を調製した。5 μl の分散溶液を鏡面状に研磨した $\phi 5 \text{ mm}$ のカーボンディスク電極 (HR2-D1-GC5、北斗電工) 上に塗布し、 N_2 通気下で乾燥後、エタノールで希釈した 0.25 wt.% ナフィオン溶液を 5 μl 塗布することで試料を固定した。この作用極を用いて、試料を劣化させるための連続電位掃引を N_2 飽和した H_2SO_4 中で行った[8,23]。電位掃引は室温、掃引速度: 50 mV s^{-1} の条件で PEFC 運転時のカソード電位に相当する 597~1093 mV vs. RHE で行い、触媒劣化は定期的に 41~1041 mV vs. RHE の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラム (掃引速度: 20 mV s^{-1}) の変化から評価した。なお、作用極の電極電位はポテンシオスタット (HR-101B、北斗電工) で調節した。

3. 結果

3.1 調製試料の物性評価

調製試料の物性を評価する前に、ガラス板に調製した試料の XRD 測定から TiN 形成を評価した。図 1 は $2\theta = 30 \sim 60^\circ$ の範囲で得られた XRD パターンを示す。このパターンには 1 本のピークが $2\theta = 42.4^\circ$ に認められた。このピークは面心立方構造の TiN(200)ピークに帰属でき[15,24]、本条件で TiN が形成することがわかった。

次に、TiN/C 試料中の TiN 担持量を XRF で求めた。その結果、TiN 担持量は、1 g のカーボン投入量で 5 時間スパッタリングした試料において 24 wt.% (以降、TiN/C-(24)と表記)、2 g の投入量で 2 時間スパッタ

リングした試料において 10 wt.% (TiN/C-(10)と表記) と求めた。図 2 は TiN/C-(24)と担体である Vulcan XC72R の典型的な TEM 像を示す。両者を比較すると、TiN/C-(24)にのみ約 10 nm の粒径を有する粒子が認められ、スパッタリングされた TiN がナノ粒子として担体上に均一に担持されていることがわかった。なお、上記した 2 つの TiN/C 試料に Pt をスパッタリングした結果、Pt 担持

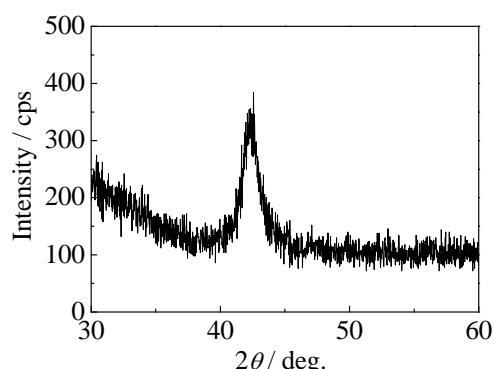


Figure 1 XRD pattern of a glass plate sputtered with Ti at Ar + N_2 gas pressure of 1.1 Pa.

量は同等であった (TiN/C-(10): 24 wt.%、TiN/C-(24): 20 wt.%)。以降は、TiN 担持量が異なる 2 種類の Pt スパッタリング試料を Pt/TiN/C-(10)、および Pt/TiN/C-(24) と表記する。

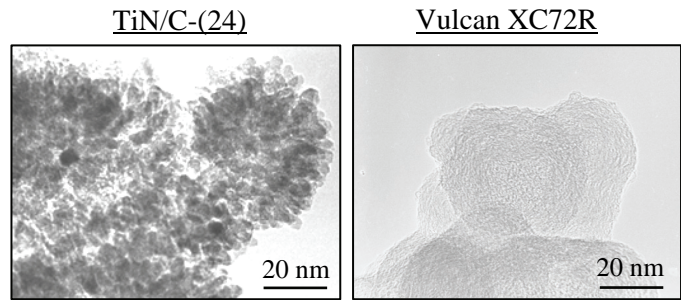


Figure 2 Typical TEM images of TiN/C-(24) and Vulcan XC72R.

3.2 ESA 減少に及ぼす TiN 担持の影響

Pt/TiN/C 試料を用いて、連続電位掃引を繰り返した際の ESA の変化を評価した。図 3 は、1、100、500 回の電位掃引時に測定した (A) Pt/TiN/C-(10) と (B) Pt/TiN/C-(24) のサイクリックボルタモグラムを示す。この図には、比較のため

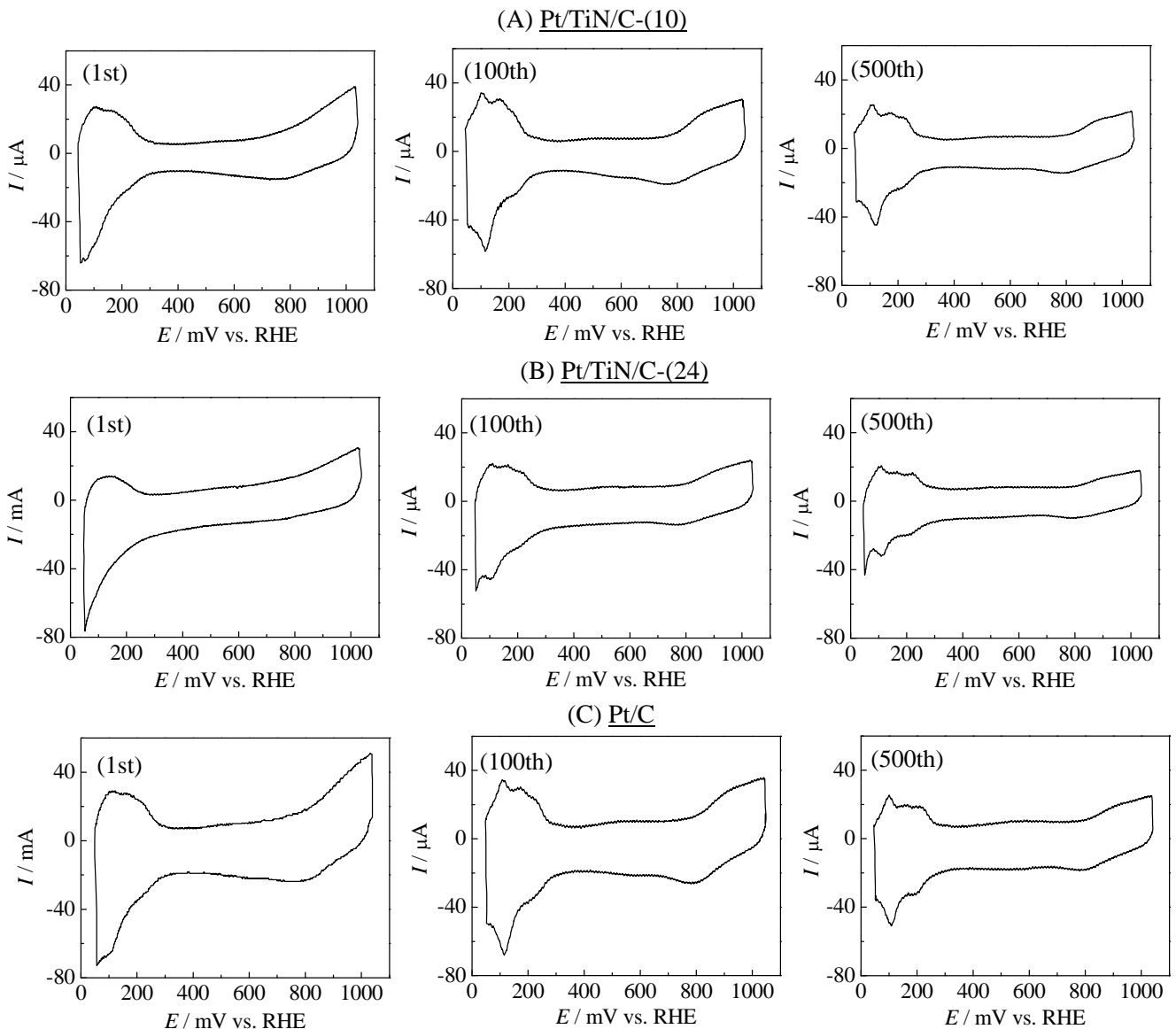


Figure 3 Cyclic voltammograms of (A) Pt/TiN/C-(10), (B) Pt/TiN/C-(24), and (C) Pt/C obtained at 1st, 100th and, 500th potential cycling (sweep rate 20 mV s^{-1}). The potential cycling was conducted at 50 mV s^{-1} between 597 and 1093 mV vs. RHE.

めに Pt のみをカーボン粉末にスパッタリングして調製した Pt/C 試料 (Pt 担持量: 24 wt.%) の結果も載せている (図 3(C))。いずれの試料においても、1 回目の電位掃引で得られたボルタモグラムには Pt 上の水素の吸脱着に起因する酸化・還元電流と Pt 酸化物の形成とその還元起因する電流が 41~300 mV vs. RHE と 650 mV vs. RHE より貴な電位範囲に認められた[25]。しかし、水素吸脱着ピークはブロードであり、これらのボルタモグラムは汚れた Pt 電極の結果に類似した[26]。一方、100 回の電位掃引時に測定したボルタモグラムは水素吸脱着ピークが明瞭になり、清浄化された Pt 電極のボルタモグラム[25]に類似した。同様のボルタモグラムは 500 回目の電位掃引時でも認められたが、電流値は 100 回目より低下していた。

ここでサイクリックボルタモグラムで観測された水素脱着アノード電流から以下の式を用いて ESA を見積もった[8,27]。

$$\text{ESA (cm}^2) = Q/210 \quad (1)$$

式中の Q は Pt 上の水素脱着反応に起因する電荷量 (μC)、210 は Pt 単位面積辺りの水素脱着反応から得られる電荷量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を表す。図 4 は、式(1)と測定に用いた試料量から求めた 100 回目以降の Pt 重量あたりの ESA と電位掃引回数との関係を示す。Pt/TiN/C-(10)と Pt/C を比べると、100 回目の ESA はいずれも約 $80 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ と同等であり、この値は電位掃引を繰り返すと徐々に低下した。しかし、200 回目以降の ESA の値は Pt/TiN/C-(10)の方がいずれも大きく、TiN の担持が ESA 減少の抑制に有効であることがわかった。一方、Pt/TiN/C-(24) に関しては、ESA が Pt/TiN/C-(10)より緩やかに減少しており、TiN 担持量の増加が ESA 減少の抑制効果を高めると言える。しかし、ESA の絶対値は TiN 担持量の増加により明らかに低下していた。これは、カーボンに比べ導電性の低い TiN が多く担持されることにより抵抗成分が増加したことに起因すると考えられる。従って、高い値を保ちつつ、ESA 減少の抑制効果を高めるには TiN 担持量の最適化が必要である。

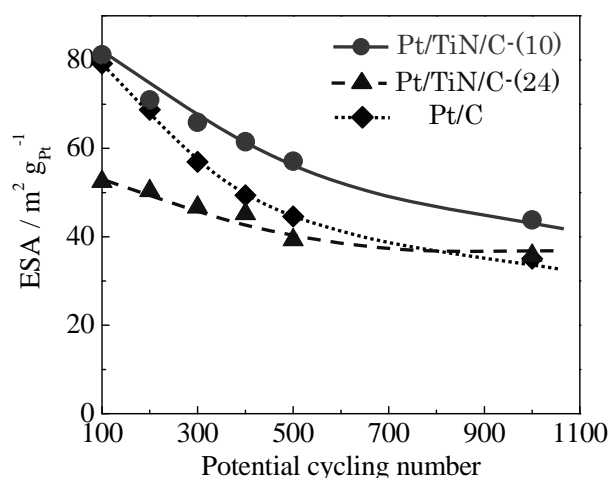


Figure 4 ESAs of Pt/TiN/C-(10), Pt/TiN/C-(24), and Pt/C versus potential cycling number.

4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した Pt/TiN/C 触媒を用いて PEFC カソード触媒の ESA 減少に対する TiN 担持効果を検討した。その結果、ESA 減少は TiN の担持により抑制されることが明らかとなった。

References

- [1] X. Yu and S. Ye, *J. Power Sources*, **172** (2007) 145.
- [2] B.N. Popov, X. Li, G. Liu and J.-W. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (2011) 1794.
- [3] A. Rabis, P. Rodriguez and T.J. Schmidt, *ACS Catal.*, **2** (2012) 864.
- [4] X. Wang, R. Kumar and D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A225.
- [5] Y. Shao, G. Yin and Y. Gao, *J. Power Sources* **171**(2007) 558.
- [6] Y. Sugawara, A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry* **75**(2007) 359.
- [7] M. Inoue, A. Nakazawa and M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**(2012) 1226.
- [8] 奥島康正, 井上光浩, 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) 21.
- [9] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A58.
- [10] D. Sebastián, A.G. Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi and A.S. Aricò, *Appl. Catal. B: Environ.* **115–116** (2012) 269.
- [11] D. Spornjak, J. Fairweather, R. Mukundan, T. Rockward and R.L. Borup *J. Power Sources* **214** (2012) 386.
- [12] Y.-C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D.A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **91** (2013) 195.
- [13] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [14] 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.
- [15] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [16] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [18] K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5874.
- [19] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.
- [20] Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchi, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A: Gen.* **456** (2013).
- [21] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [22] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz and H. Bönnemann, *J. Electrochem. Soc.* **925** (1998) 145.
- [23] S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki and C. Kaito, *J. Power Sources* **196** (2011) 3743.
- [24] N. Arshi, J. Lu, B.H. Koo, C.G. Lee and F. Ahmed, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 8498.
- [25] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, p. 570.
- [26] H. Matsubara, *Electrochemistry* **70** (2002) 356.
- [27] M.C. Tavares, S.A.S. Machado and L.H. Mazo, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4359.

論 文

近赤外分光のための二重管セルシステムの開発

小林 かおり^a, 榎 泰喜^a, 山本 拓也^a, 原 正憲^b, 波多野 雄治^b

^a 富山大学 理学部 物理学科

〒930-8555 富山市五福 3190

^d 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

Development of a double-walled cell system for near-infrared spectroscopy

Kaori Kobayashi, Hiroki Maki, Takuya Yamamoto, Masanori Hara, Yuji Hatano

^a Department of Physics, Faculty of Science, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

^b Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 17, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

Near-infrared spectroscopy has potential as a new suitable tool to detect tritiated water (HTO, T₂O). We previously carried out the initial study with a single-walled cell system and got some spectra of tritiated water vapor. Because of the radioactive nature of tritium, tritiated water was decomposed into tritium gas and oxygen by radiochemical reactions, and there was a need for a reoxidizing system and other updates to improve tritium recycling and safety issues. Therefore, we developed a new double-walled cell system and tested its basic performance. The performance of the cell was found to be appropriate for the prolonged measurement of the spectra of tritiated water vapor.

1. 緒言

トリチウムの計測は放射性物質の安全管理の観点からも非常に重要である。特に、国際熱核融合実験炉 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)をはじめとする核融合装置では、大量のトリチウムを使用するため高精度の計測が不可欠である。観測されるトリチウムの化学系は様々であるうえに、測定する濃度範囲は広く、1つの手法で全てをカバーすることは困難であり、場面によって適切な計測手法が求められる。自然界に放出されたトリチウムは速やかにトリチウム水(主として HTO)に変換されると言われている。分光学的検出法は分子種、同位体種ごとに吸収する光のエネルギーが異なることを利用しているため、分子種を決定するのに非常に適した手法である。これまで、特にトリチウム水(HTO, T₂O)の検出手段として前処理が不要な近赤外領域の高感度・高分解能分光を行い、超高濃度のトリチウム水を合成して、基礎的な吸収データの収集を行ってきた。[1, 2]

実験を行う上での大きな問題は、トリチウム水が単にトリチウムのベータ崩壊に伴って失われるだけでなく、この崩壊に伴って、トリチウムガスと酸素への放射化学的な分解反応なども起きていると考えられ、予想以上に失われることであった。実験は安全を考慮して、トリチウム水は1日の分光測定開始時にパイレックスの窓のあるセル内に導入し、終了時には液体窒素を利用してステンレスの水だめに全て捕集してあったが、捕集しきれないガスはイオンポンプ中に排気していた。トリチウムガスへ分解すると液体窒素に捕集されなくなるため、想定以上に排気することとなった。(装置ではトリチウムガスと酸素を直接測定することはできなかったが、液体窒素に捕集されないこと、イオンポンプへの排気速度が希ガスに比べて速いことからトリチウムガスであると判断した。)これらの観測を通して、トリチウムという放射性物質特有の放射化学反応に対する興味を持つことになったが、この手法では、系からトリチウムのみを除去していくことになり、調製したトリチウム水が激しく失われる上に毎回、化学組成が異なる測定しかできないという点も問題であった。これらの諸問題を解決する手法として、再生器を備えた新しい二重管セルを用いたシステムを構築することとした。

2. 二重管セルシステムのデザイン

全体の基本概念は一重管の時と同様であり、光路を確保するビューポート部分以外は全てステンレスとし、トリチウムに暴露される部分の接続は ICF フランジまたは VCR を用い、バルブはベローズバルブを使用する。ICF は真空継ぎ手の規格であり、銅製のガスケットにエッジを食い込ませることにより気密を得る構造で、広く高真空装置に利用されている。VCR は Swagelok 社が供給する面シールを用いる継ぎ手であり、真空から正圧まで適用できるものであり、トリチウム等の放射性同位元素を用いる配管の継ぎ手として一般的に用いられている。

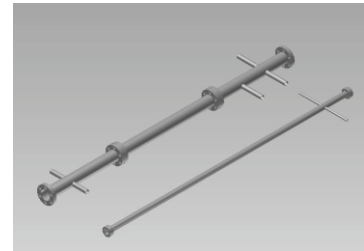


Figure 1. The design image of a double-walled cell.

内管と外管の二重構造である新型セルを製作するにあたり我々は図 1 のようなデザインを構想した。手前が内管で、奥が外管である。実際には内管と外管の図右側の 2 本の出口は共通でなければならず、製作上の困難な点であった。このためセルの製作は豊富な真空装置の設計・製造経験を持つアドキャップバキュームテクノロジー社が行った。セルには内管と外管が一体になった 1 つの部品と、外管の 2 つの部品の合計 3 つの部品を ICF フランジによってつなげる構成である。

光路にはビューポートを利用した。内管のビューポートは管に対して完全に垂直ではなく反射光を押さえるためにわずかに傾けてある。内管(ICF34)のビューポートは合成石英(浜松ホトニクス 石英厚み 1.2 mm)、外管(ICF70)のものは、コバルガラス(ティサポート ガラス厚み 3 mm)のものを使用している。近赤外分光のみ考慮すると内管外管ともにパイレックスの方が好ましいが、内管はトリチウム水を導入した後には着脱が困難となる。将来的なマイクロ波分光・テラヘルツ分光等での観測も考慮し、内管のみこれらの領域での透過性も期待できる合成石英とした。外管のビューポートは電磁波の波長によって付け替えられる構造である。

内管及び外管それぞれにいくつかの枝管をつけ、閉鎖系でもトリチウム水を扱えるようにした。セルにその場でトリチウム水を(再)合成できるガスラインシステムを組み込み、ト

トリチウムガスからトリチウム水の調製まで行える装置とした。これによりトリチウム水の系内での出し入れ及び残ガス排気の必要が無くなり、崩壊したトリチウム水を再び酸化させることも可能であるため、セルを含む閉鎖系でのサイクルによりトリチウムの取扱いができ、トリチウムの排気及びトリチウム水の崩壊といったこれまでの装置の問題点を解消している。

3. リークチェックと合成及び分光のコールドラン

3.1. リークチェック

二重管セル及び周辺ガスラインのリークテストを非管理区域において約半年間かけて行った。ロータリーポンプとターボポンプのラインをセルに接続し、加圧発泡法及び He リークテスト法さらに真空放置法を用いて行った。排気されるガス種の把握には質量分析計を使用した。まずテスト対象部分の継ぎ目を一箇所ずつ加圧発泡法と He リーク法で調べ、その後真空放置法で長時間置いた場合でのセル内の圧力上昇を見るというサイクルを繰り返した。内管のビューポート部分については内管を十分に真空引きした後、外管に He を満たし真空放置法により内管に侵入した He を検知する方法と、外管は大気圧状態、内管は真空引きした状態による真空放置法で行った。質量分析計による系内の大気中の分子がバックグラウンド程度しか検出されない状態で、セル内をよく真空引きしてバルブを閉じ、その後数日放置して内外ともに顕著な圧力上昇が確認できないことで二重セル及び周辺ガスラインのリークテストとした。得られた内管のリーク量は $7.23 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ であり、超高濃度のトリチウム水を扱える装置であることを確認した。

3.2. 重水素による合成のコールドラン

以前の一重管での測定の際には、トリチウムガスから酸化してトリチウム水を作る際には軽水素を CuO 上で約 300°Cでの加熱することによって、軽水の合成が行われた。300°Cでのトリチウムガスの酸化では、検出可能なトリチウムがステンレスを透過するが、トリチウム水の放射線分解が考慮されていなかったため、1 回のみ実施されたことになる。本実験では再酸化を行う予定であるため、より低い温度で酸化できることが透過による漏えいを防ぐ意

味でも望ましい。そこで触媒作用の期待されるプラチナを添加することで、より低い温度での可能性を検討した。

まず、トリチウムでの実験にも用いる酸化器部分に大過剰の CuO を入れ、重水素を導入し、約 300°C で 1-2 時間程度加熱すると重水ができることを質量分析器を用いて確認した。その後、生成した重水は液体窒素により水リザーバーに捕集し、セル内の水蒸気の回収が出来るか確認した。

次に CuO の触媒容器内に数 cm に切断したプラチナワイヤー((株) ニラコ 直径 0.10 mm 品番 PT-351165)を約 50 cm 分投入した。この条件で酸化した場合、約 150°C で 1 時間半ほどの加熱で重水を作ることができ、プラチナ添加による反応温度の低減の効果が確認できた。トリチウム水の合成の際にもプラチナを入れた条件を用いることとした。なお、複数回の確認実験中に酸化ができなくなった。これは CuO 表面上の酸素が不足したためと考え、酸素のみを導入して加熱したところ、再度水素を酸化できるようになった。さらに、トリチウム水が分解してトリチウムと酸素になった場合を考慮して、酸素存在下 CuO 上で酸化ができるかを重水素ガスを用いて確認したところ、重水の生成が確認された。

3.3. 大気の水の影響

我々の測定領域である近赤外領域（特に波長 1.38 ミクロン帯）には軽水の強い吸収も存在する。従って、トリチウム水の分光の際に光路中の大気中の軽水のスペクトルが出てくることになる。大気中の軽水のスペクトルはスペクトル線幅が圧力幅で非常に大きくなるため、見分けることが可能であるが、レーザー光の減衰、スペクトルのバックグラウンドの歪みなどによって、トリチウム水スペクトルの中でも特に強度が小さいものが測定しにくくなるという問題が考えられる。また、強度補正をしないと、相対強度に対する信頼性も減少する。そこで我々は光路内を N₂ で満たし、軽水の影響を極力減らす窒素置換(以下 N₂ 置換)の手法を取り入れることにした。

レーザーから検出器までの光路全体をアクリル製のボックスにより覆い、ここに液体窒素を気化させたものを導入することによって N₂ 置換した。置換された状態の判断は光路内に設

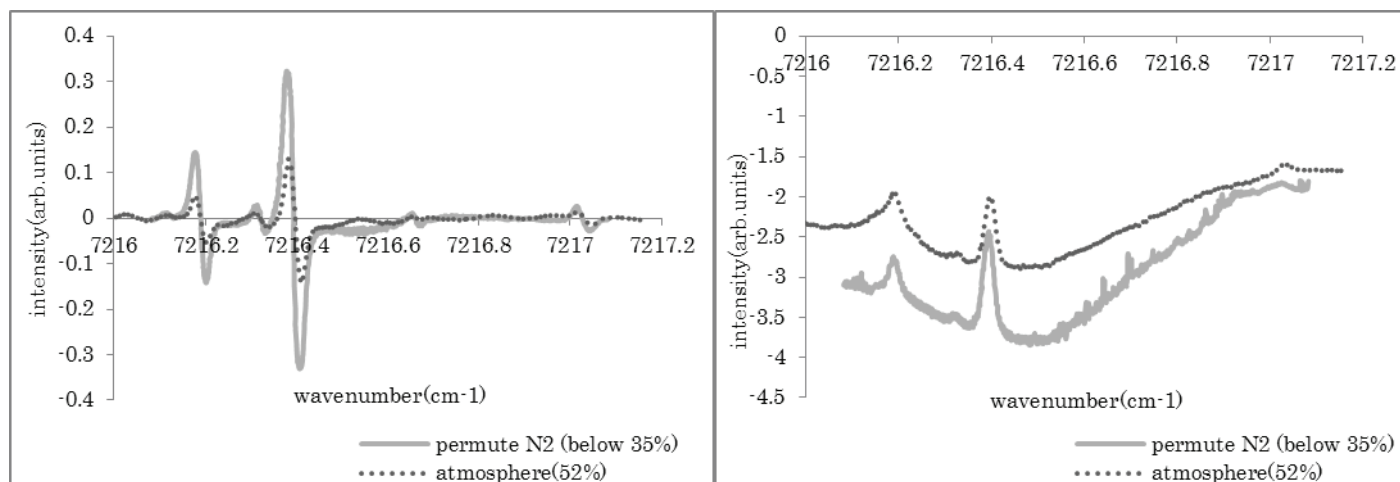


Figure 2. Comparison of measurements of sample cell placed in air and dry nitrogen environment. (Black dot: in air (humidity at 52 %) gray line : in dry nitrogen (humidity less than 35 %)) (a) FM modulation signal (b) direct absorption signal.

置した湿度計のパーセンテージによって行う。この手法による効果については過去に軽水の標準セル(1.3 kPa 光路長 10 cm)を用いて検証しており、分光時に最適な湿度としては光路内の湿度計で約 35%以下の場合が望ましいという結果を得ている。今回、二重管セルシステム下で、その効果の再評価を行った。その測定の一例として 7216-7217 cm⁻¹の領域のスペクトルを図 2 に載せる。大気中の測定(湿度 52%・黒波線)と N₂置換測定(湿度 35%以下・グレー実線)を重ねて表示している。どちらでも吸収は確認できるが、特に(a)の FM 信号を見ると N₂置換での結果の方が全体的にスペクトル強度は増しており、弱いスペクトルも確認しやすいのがわかる。(b)の直接吸収信号は光の検出で負の信号を出すため、絶対値が大きいほど検出される光が強い事を意味する。光が来ていない場合は 0 となる。これを見ると、全体として検出器は多くの光を受けており、大気のプロードなスペクトルによる吸収の影響が少なくなっていることがわかる。なお、Fig. 2(b)中の窒素置換時の測定ではレーザーがやや不安定でノイズが多くなっており、線幅の狭いノイズが観測されている。Fig. 2(a)も同時に測定したものであるが、あまりノイズの影響を受けていない。このことから軽水の影響を軽減させることに N₂置換測定が効果的であるのがわかる。

3.4. データ積算システムの改良

実験データは PC 内の LabVIEW プログラムによって収集されている。これまでのプログ

ラムで得られたスペクトル中にはデジタルマルチメータで1ステップあたり1回の電圧読み取りでノイズが顕著であった。積算による S/N の向上のためにデジタルマルチメータから USB を利用したデータ収録(National Instruments, USB-6211)に変更し、LabVIEW 内で複数回の読み取り値を平均化することとした。

確認のため旧プログラムと調整後の新プログラムとで二重セル同波数領域での比較測定を行った。新プログラムは平均化を行うための読み取り値の回数を任意に変更することが可能であり、それを変更しながら測定を行うことで最終的に得られるスペクトルの形状からノイズの軽減の効果を比較検討した。これは今後の測定においての新プログラムを最適化することも目的としている。約 100 回程度の積算で従来と同じ測定時間でより明瞭なスペクトルを得られることが確認できた。

4. トリチウムガス(74 GBq)を用いたトリチウム水の合成

リークテスト後、二重管セルシステムを管理区域内の実験光路に設置し、排気系およびトリチウム水の合成・再酸化部と接続した。図 3 に実際に使用したシステムのプロット図を示す。

二重管セルシステム用に新たなトリチウムガスを用いて超高濃度トリチウム水を準備することとした。市販のトリチウム水は軽水で大希釈されていることから我々の測定条件ではトリチウム水のスペクトル強度が不足する上に、軽水のスペクト

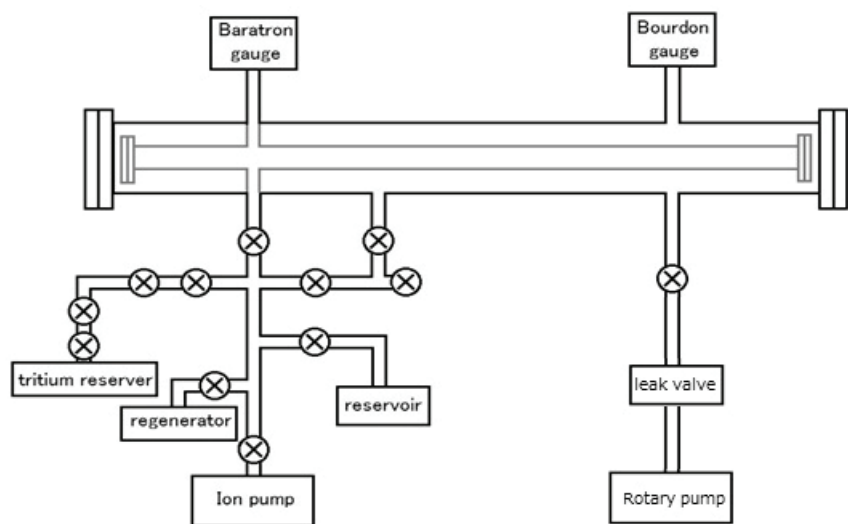


Figure 3 The block diagram of a double-walled cell system.

ルが強くなり、使用できない。我々は無担体の 74 GBq のトリチウムガスをプラチナワイヤーと

CuO 上で加熱酸化させることでトリチウム水を合成することにした。二重管セルシステムに 74 GBq のトリチウムガスが封入された容器（日本アイソトープ協会 ARC）を繋ぎ、再生器に入れた CuO と Pt を加熱し反応させることで無担体のトリチウム水の合成を行った。ここでは、Pt ワイヤはコールドランと異なり 1 m 分を加えた。実際の合成では重水素の場合と比較して反応速度が遅かったことから、250°C で約 1 時間加熱した。一方、リザーバーは液体窒素温度に冷却し、生成したトリチウム水を捕集した。セル内の圧力は加熱時間とともに減少し、最終的にほぼゼロとなった。その結果、ほぼ全ての生成したトリチウム水を液体窒素で冷却したりザーバに捕集することに成功した。トリチウム水の合成の約 1 週間(190 時間)後に再生器による再酸化を行い、再合成前の全圧と比較して 99.15%の圧力を示し、再酸化できることを確認した。

合成には純度の高いトリチウムガスを用いているが、74 GBq のトリチウムガスは約 0.7 mg 程でしかなく、系内に残留する軽水も混入して T₂O および HTO が生成していることが考えられる。今後のスペクトル測定を通して、T₂O と HTO の比は定量的に決定される予定である。

5. 結果と考察

新たに作製した二重管セルとトリチウム水での近赤外分光実験を行った。近赤外レーザー分光システム部分は 3.4 で記述した部分を除いて参考文献 2 と同じである。Littman-Metcalf 外部共振器型半導体レーザーの帯域は同じであるが、新たな素子に交換してあり、このレーザーの帯域は約 7200-7400 cm⁻¹ である。モードホップが目立つため、現状では部分的な測定である。この帯域はトリチウム水の中でも HTO の観測が期待される領域である。[2]図 2 に既に示してあるように近赤外領域でのトリチウム水(HTO)スペクトルの獲得に成功した。2 つの量子化学計算の結果 Tomsk Database (<http://spectra.iao.ru/>)及び参考文献 2 の supplemental data を参照し暫定的に帰属を行っている。帰属については今後、詳細について検討する必要がある。また、T₂O スペクトルの吸収が強いと期待される 6800-7200 cm⁻¹ での測定に向けて新しいレーザーでの測定準備を進めている。

6. まとめ

新しく再生器を備えた二重管セルシステムを開発し、74 GBq のトリチウムガスを酸化して超高濃度トリチウム水を準備した。近赤外レーザー分光法を用いてトリチウム水(HTO)のスペクトルを確認した。今後、より広範囲な測定を進め、 T_2O の分光や化学反応についても研究を進める予定である。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(18760635, 20049002, 24561022) および富山大学水素同位体科学研究センター共同開発研究費の助成を受けて行ったのでここに感謝する。

参考文献

- (1) K. Kobayashi, T. Enokida, D. Iio, Y. Yamada, M. Hara, and Y. Hatano, *Fusion Science & Technology*, **60(3)** (2011) 941-943.
- (2) M. J. Down, J. Tennyson, M. Hara, Y. Hatano, and K. Kobayashi, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **289** (2013) 35-40.

Research Note

CECE 触媒用疎水性シリカビーズの細孔構造及び水蒸気吸着特性

田口 明¹, 杉山貴彦², 森田洋平², 田中将裕³, 古藤健司⁴, 宗像健三⁵

¹ 富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

² 名古屋大学大学院工学研究科

464-8603 名古屋市千種区不老町

³ 核融合科学研究所

509-5202 岐阜県土岐市下石町 3 2 2-6

⁴ 九州大学大学院工学研究院

819-0395 福岡市西区元岡 7 4 4 番地

⁵ 秋田大学工学資源学部

010-8502 秋田市手形学園町 1 - 1

Porosity and water vapor sorption property of new hydrophobic silica beads
for CECE catalyst support

Akira Taguchi¹, Takahiko Sugiyama², Yohei Morita², Masahiro Tanaka³, Kenji Kotoh⁴,
Kenzo Munakata⁵

¹Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555

²Graduate School of Engineering and School of Engineering, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

³National Institute for Fusion Science

Oroshi-Cho 322-6, Toki 509-5292

⁴Graduate School of Engineering, Kyushu University

Motooka Nishi-ku 744, Fukuoka 819-0395

⁵Department Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
Tegata gakuen-machi 1-1, Akita 010-8502

(Received December 17, 2013; May 23, 2014)

Abstract

The porosity and water vapor sorption property of commercially available hydrophobic SiO₂ beads were investigated. The hydrophobic SiO₂ beads, the surface of which has been modified by trimethylsilyl functional groups, with a surface area of 70.7 m²/g, a mesopore diameter of about 36 nm and a mesopore volume of about 0.91 cm³/g showed lower water vapor sorption property as compared to the unmodified SiO₂ beads; the amount of monolayer water adsorbed were estimated to be 2.94×10^{-3} and 5.12×10^{-3} g(H₂O)/g(adsorbent) for hydrophobic and unmodified SiO₂ beads, respectively. The evaluation of the heat of water vapor sorption suggests that the suppression of water cluster formation by trimethylsilyl groups is attributed to the hydrophobic property.

Research note

The combined electrolysis catalytic exchange (CECE) method is a practical process for the enrichment of heavy water and the extraction of tritium from light and heavy water mixtures.[1-3] From the development of the CECE process and afterwards, much effort has been devoted to improve the catalytic activity, design of the catalyst bed, and operation parameters.[1,4,5] One of the CECE catalysts commercially available at the present is the styrene-divinylbenzene copolymer supported Pt catalyst which has been known as the Kogel catalyst.[1,3-5] Although the superior activity and life time with satisfactory operating results of the Kogel catalyst have been well known, one problem is the difficulty in its mass production and hence a high price. Therefore, the development of a new preparation method with improved activity is still an interesting task.

From these backgrounds, we started our attempt at preparing a new CECE catalyst from commercially available, relatively cheap materials such as SiO₂, Al₂O₃ and activated carbon. Among the several physical and chemical properties required for a CECE catalyst support, such as porosity, water resistance, and hardness, one of the most important properties is hydrophobicity.[1,4,5] Although the hydrophobic/hydrophilic property is difficult to define quantitatively [6], it has been known that hydrophilic CECE catalysts easily cause pore blocking due to the condensation of water vapor, resulting in the decrease in catalytic activity.[1,4,5] We

have chosen hydrophobic SiO₂ beads (Fuji Silysia Chemical Ltd., Aichi), denoted as SiO₂B, for use as the catalyst support in a new CECE catalyst system. In this note, we report some fundamental properties of SiO₂B, especially focusing on water vapor sorption properties in addition to other pore structural properties. As a reference material, SiO₂ beads (CARiACT-Q50, Fuji Silysia, denoted as SiO₂B_{H2O}) were used in this study. This SiO₂B_{H2O} was the parent material for SiO₂B, which had trimethylsilyl functional groups grafted on the surface (grafting density of 1.2 – 1.8 groups/nm² in catalog). It should be noted that SiO₂B_{H2O} also shows hydrophobicity, since it is composed of pure silica [6], which excludes Al³⁺ or related counter-cations of Na⁺ or Ca²⁺ as is the case with hydrophilic silica gel or zeolite molecular sieves.

Fig. 1 shows the SEM image of SiO₂B and the optical photo of SiO₂B and SiO₂B_{H2O}.

The color of these beads was white and the diameter was about 2.4 – 4.1 mm (Fig.1 inset). The SEM measurements (JSM-6701F, JEOL) revealed that SiO₂B possessed textural pores with the diameter of several tens of nanometers. These pores existed as continuous wormhole-like structures in a SiO₂ framework.

Nitrogen sorption isotherms were measured by using Autosorb-1MP (Quantachrome) at -196 °C. The samples were evacuated previously at 200 °C for more than 12 h. Brunauer–Emmett–Teller surface area (S.A.) were found to be 70.7 and 76.2 m²/g for SiO₂B and SiO₂B_{H2O}, respectively. Both SiO₂B and SiO₂B_{H2O} showed a type V isotherm as shown in Fig. 2 [7]; the sorption capacity was small in low and middle P/P₀ ranges, and then suddenly increased at higher P/P₀. This suggested that unrestricted monolayer-multilayer adsorption could occur.[7,8] Indeed, the micropore volumes (V_{p_{micro}}) below a P/P₀ of 0.205, corresponding to the pore

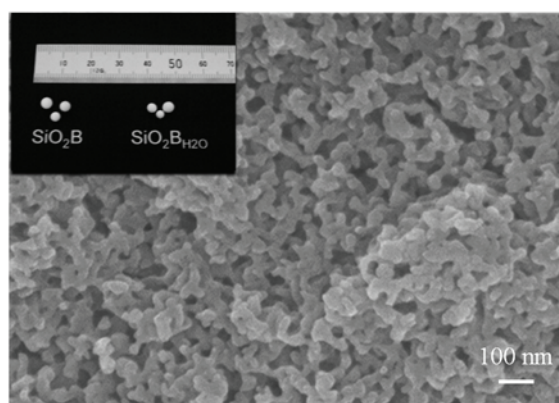


Fig.1 SEM image of SiO₂B. Inset: Appearance of SiO₂B and SiO₂B_{H2O}.

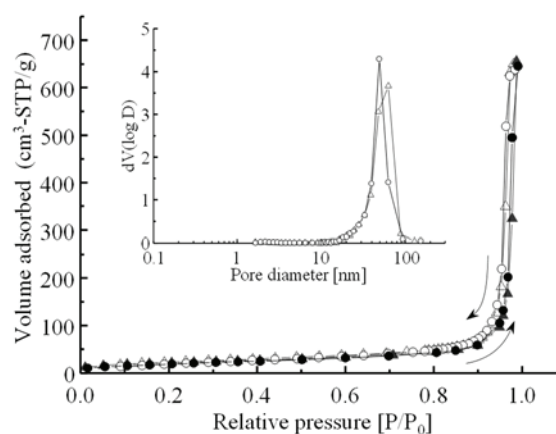


Fig. 2 N₂ sorption isotherm of SiO₂B and SiO₂B_{H2O}. Inset: Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution of SiO₂B and SiO₂B_{H2O} evaluated from the desorption branch. Symbols are circle for SiO₂B and triangle for SiO₂B_{H2O}, respectively.

Table 1 Summary of sorption study of SiO₂B and SiO₂B_{H₂O}.

	N ₂ sorption				Hg porosimetry			H ₂ O vapor sorption 25 °C (BET constant)	
	<i>S.A.</i> [m ² /g]	<i>D_p</i> [nm]	<i>V_{p,micro}</i> [cm ³ /g]	<i>V_{p,meso}</i> [cm ³ /g]	<i>D_p</i> [nm]	<i>V_{p,meso}</i> [cm ³ /g]	<i>V_{p,macro}</i> [cm ³ /g]	<i>w_m</i> [g _(H₂O) /g]	<i>C</i> [–]
SiO ₂ B	70.7	49.0	0.030	0.176	36	0.909	0.059	2.94 × 10 ⁻³	7.67
SiO ₂ B _{H₂O}	76.2	63.3	0.034	0.187	37	0.934	0.050	5.12 × 10 ⁻³	5.36

diameter of 2.1 nm, were 0.030 and 0.034 cm³/g for SiO₂B and SiO₂B_{H₂O}, respectively (Table 1). On the other hand, the pore volume in the region between 0.205 and 0.957, corresponding to the mesopore diameter of 2.1 to 47 nm (*V_{p,meso}*), were found to be 0.176 and 0.187 cm³/g, respectively, and larger than *V_{p,micro}*. The Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution curve (desorption branch) also revealed that most of the pores had sizes in the range of 30 – 60 nm (Fig. 2,

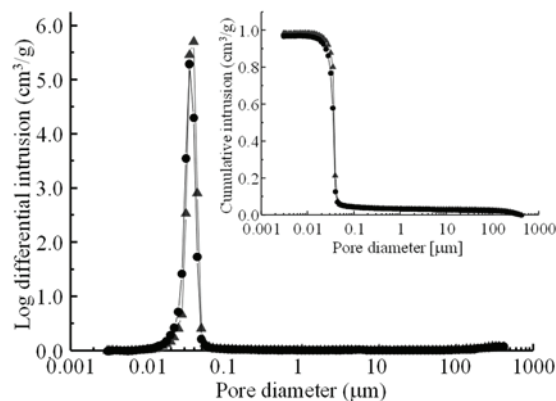


Fig. 3 Pore size distribution of (circle) SiO₂B and (triangle) SiO₂B_{H₂O} obtained by mercury porosimetry. Inset: cumulative intrusion of Hg.

inset), which was consistent with SEM measurements. The pore diameter (*D_p*) was found to be 49.0 and 63.3 nm for SiO₂B and SiO₂B_{H₂O}, respectively. However, these high *P/P₀* region is excluded from the applicability of the N₂ sorption study [8]. Therefore, we investigated the pore size distribution using mercury porosimetry (AutoPore IV 9510, Micromeritics). Fig. 3 shows the pore size distribution curves of SiO₂B and SiO₂B_{H₂O} and the cumulative intrusion of Hg (inset). It is clearly seen that both SiO₂B and SiO₂B_{H₂O} possess mesopores with the pore diameter of 36 and 37 nm, respectively, which are smaller than the ones from the BJH pore size distribution [8]. The pore volumes of the mesopore (*V_{p,meso}*, 2.0 – 50 nm) and macropore (*V_{p,macro}*, 50 – 414 nm) regions were listed in Table 1. It was revealed that both SiO₂B and SiO₂B_{H₂O} were mesopore-rich materials. This finding is consistent with the SEM image (Fig. 1). From these data, we have determined the *S.A.*, *D_p* and *V_{p,meso}* of SiO₂B were 70.7 m²/g, 36 nm, and 0.909 cm³/g, respectively.

Water vapor sorption isotherms were measured with Hydrosorb1000 (Quantachrome). The samples were previously heated in vacuum at 200 °C for more than 12 h. Water vapor sorption isotherms (25 °C) are shown in Fig. 4 and corresponding BET plots are shown in Fig. 4 inset. The adsorption capacity close to saturation was about 0.50 mmol/g for SiO₂B, while it was

more than 1.94 mmol/g for SiO₂BH₂O. For SiO₂BH₂O, the amount of water vapor increased gradually at $P/P_0 < 0.7$, and the amount adsorbed steeply increased at P/P_0 larger than 0.8. Such a steep increase can be attributed to the formation of water clusters as will discuss below. Also, substantial hysteresis was observed in the desorption branch of SiO₂BH₂O. The presence of hysteresis suggests an interaction between the adsorbent (SiO₂BH₂O) and water molecules.

The silica surface mainly consists of siloxane

bridges (Si-O-Si) and fewer silanol groups.[6,9] These surface siloxane bridges are hydrolyzed by adsorbed water molecules to form silanols, which are considered to cause the decrease in water molecules desorbed.

On the other hand, for SiO₂B, the amount of water vapor adsorption is limited; the water adsorption ability was lower than that of SiO₂BH₂O over the whole range of P/P_0 , and the steep increase at high P/P_0 was absent. The amount of water adsorbed at $P/P_0 = 0.99$ was less than one-fourth of that for SiO₂BH₂O. These findings demonstrated the hydrophobicity of SiO₂B as expected. The decrease in water adsorption property was also confirmed by the significant reduction of the hysteresis loop in the desorption branch. These data clearly shows the hydrophobic property of SiO₂B.

The surface property on water vapor sorption was evaluated using the BET plots (Fig. 4 inset). The amount of monolayer water adsorbed (w_m) can be estimated to be 2.94×10^{-3} and 5.12×10^{-3} (g(H₂O)/g(adsorbent)) for SiO₂B and SiO₂BH₂O, corresponding to 0.163 and 0.284 mmol/g, respectively (Table 1). The BET constant (C) of SiO₂B was slightly larger than that of SiO₂BH₂O, suggesting an interaction in this early stage. By using the surface area ($S.A.$) evaluated from N₂ sorption study (Table 1) and Avogadro's number (N_A), the number of water molecule per unit surface area (N_{water}) can be calculated from the following equation:

$$N_{\text{water}} = \frac{w_m \times N_A}{18.015 \times S.A.}$$

The N_{water} for SiO₂B and SiO₂BH₂O was 1.39 and 2.24 (molecules/nm²), respectively. Assuming the geometrical closest packing of H₂O molecules (0.125 nm²/molecule), corresponding to 8 molecules/nm², it seems that the surface coverage by water molecules was low.

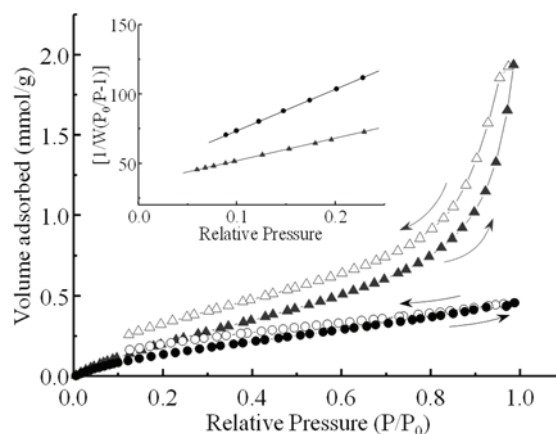


Fig. 4 Water vapor sorption isotherm of SiO₂B and SiO₂BH₂O. Inset; BET plots by water sorption. Symbols are circle for SiO₂B and triangle for SiO₂BH₂O, respectively.

The differential heat of water vapor adsorption was shown in Fig. 5. For SiO₂B, a high heat evolution (about 60 kJ/mol) was seen in the initial stage of water adsorption, and then it decreased to less than 44 kJ/mol, which is the heat of liquefaction of water [10], at the adsorption amount of 0.05 mmol/g. This large exothermic effect is probably due to the strong interaction between water and unreacted silanol groups (Si-OH), which were

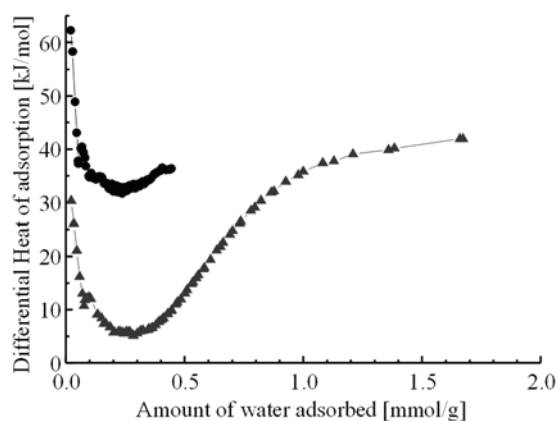


Fig. 5 Differential heat of adsorption of water vapor on (circle) SiO₂B and (triangle) SiO₂BH₂O.

left during the grafting of bulky trimethylsilane.[9,11,12] The heat of adsorption reached a minimum at around 0.2 - 0.3 mmol/g, which is close to the value of w_m (0.163). Then, the heat of adsorption slightly increased with an increase in the adsorption amount. However, the formation of water clusters was not detectable (below 44 kJ/mol), obviously preventing the additional adsorption of water molecules to grow the water clusters. On the other hand, for SiO₂BH₂O, the heat of adsorption was low at the initial stage, indicating less interaction between siloxane and water molecules and hence suggesting the hydrophobic character of the surface.[6,9] The minimum value of the heat of adsorption was observed at the adsorption amount of around 0.20 – 0.30 mmol/g, which is close to the w_m (0.284 mmol/g). Then, the released heat increased gradually as the adsorption proceeded, attaining about 44 kJ/mol at the adsorption amount of about 1.65 mmol/g. These findings support the idea that after formation of monolayers, additional water molecules coordinate to the water molecules to form water clusters in the pores. The hydrolysis of siloxane bonds to generate silanol groups probably takes place during water uptake, which may explain the large hysteresis in the desorption isotherm. An FT-IR study may help us obtain more detailed understanding of the hydrolysis process, but it would be out of the scope of this paper.

In conclusion, we have investigated the porosity and water vapor sorption properties of trimethylsilane grafted hydrophobic silica beads (SiO₂B), which we have chosen as a catalyst support for CECE reaction. The low water vapor sorption capacity and restricted interaction for water cluster formation of this SiO₂B demonstrated a desired feature for a catalyst support: prevention of pore blocking due to water condensation. Preparation and characterization of Pt-loaded catalysts and the CECE reaction activity of resultant catalysts will be reported elsewhere.

Acknowledgement

The authors thank to Fuji Silysia Chemical Ltd., Aichi, for their kindly supply of SiO₂ beads. This work is performed with the support and under the auspices of the NIFS Collaboration Research program (NIFS13KOBA029).

References

- [1] J. P. Butler, *Sep. Sci. Technol.* **15** (1980) 371.
- [2] G. Văsar, “*Tritium Isotope Separation*”, CRC press, Boca Raton, Florida, (1993).
- [3] A. Matsushima, T. Haneda, S. Hayashi, S. Kiyota, *JNC Technical Review (Saikuru Kiko Giho)*, No.20s1 (2003) 73, (in Japanese).
- [4] T. Sugiyama, Y. Asakura, T. Uda, Y. Abe, T. Shiozaki, Y. Enokida, I. Yamamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.* **41** (2004) 696.
- [5] T. Sugiyama, E. Suzuki, M. Tanaka, I. Yamamoto, *Fus. Sci. Technol.* **60** (2011) 1323.
- [6] E.-P. Ng, S. Mintova, *Micropor. Mesopor. Mat.* **114** (2008) 1.
- [7] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 2201.
- [8] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2004).
- [9] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A.* **173** (2000) 1.
- [10] D. R. Lide, H. V. Kehiaian, “*CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*”, CRC press, Boca Raton, Florida, (1994).
- [11] X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1556.
- [12] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 3532.

技術報告

積分法を用いた ^{35}S の液体シンチレーションカウンタによる放射能測定

原 正憲^a, 片山 知香^a, 中山 将人^a, 松山 政夫^a, 廣上 清一^b,
高田 英治^c, 袋布 昌幹^c, 丁子 哲治^d

a 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

b 富山大学 自然科学研究支援センター 放射性同位元素実験施設

〒930-8555 富山市五福 3190

c 富山高等専門学校 専攻科

〒 939-8630 富山市本郷町 13

d 富山高等専門学校 物質化学工学科

〒 939-8630 富山市本郷町 13

Radioactivity measurement of ^{35}S by liquid scintillation counter with modified integral counting method

Masanori HARA^a, Chika KATAYAMA^a, Masato NAKAYAMA^a, Masao MATSUYAMA^a,
Kiyokazu HIROKAMI^b, Eiji TAKADA^c, Masamoto TAFU^c, Tetsuji CHOHJI^d

a Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

b Radioisotope Laboratory, Center for Research and Development in Natural Science,
University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

c Advanced Course, Toyama National College of Technology

Hongo machi, Toyama 939-8630, JAPAN

d Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Toyama National
College of Technology

Hongo machi, Toyama 939-8630, JAPAN

(Received November 29, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

To confirm the applicability of the modified integral counting method for the radioactivity measurements of low energy beta emitters, the radioactivity measurements of ^{35}S and ^{14}C were carried out using a liquid scintillation counter. The disintegration rates of ^{35}S and ^{14}C were evaluated from the liquid scintillation spectra by the modified integral counting method. The disintegration rates thus obtained sufficiently supported the applicability of this method to the radioactivity measurement by liquid scintillation counting without using quenched standards. Discussion was also given concerning the measurement procedures involving the modified integral counting method.

1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ(以下, LSC)は低エネルギーの β 線を放出する核種の放射能測定に広く利用されている. LSCの計数効率は, 共存する化学種によりシンチレーション発光が阻害されるクエンチングが起こり, 試料毎に異なる. このため, 試料毎の計数効率をクエンチングの強さを評価して補正する必要がある. 通常, 計数効率を補正するためにクエンチドスタンダードを用いてクエンチングの強度と計数効率の補正関数を作成する. しかし, 市販されているクエンチドスタンダードは ^3H と ^{14}C のみであり, これら以外の核種のスタンダードは自作する必要がある. LSCにより他の核種の放射能測定を簡便に行うためには, クエンチドスタンダードを利用しない補正手法の構築, あるいは他の解析手法を利用する必要がある.

クエンチドスタンダードを用いないLSCによる放射能測定手法[1]として, 放射能が既知の標準試料を用いる効率トレーサー法, ^3H のクエンチドスタンダードと半経験的なシンチレーションスペクトルシミュレーションを利用するCIEMAT/NISTがあげられる. さらに, 標準試料を使わない測定手法として改良積分法があげられ, この方法は標準線源等の不確かさに影響を受けない測定手法となり得る.

今回, 改良積分法を用いてクエンチドスタンダードが市販されていない ^{35}S (半減期87.4日)の放射能測定をLSCを用いて行った結果を報告するとともに, その測定手順について検討を行う.

2. 改良積分法

LSCによる放射能測定の原理を先に述べた後、本間により提案された改良積分法[1, 2, 3]について述べる.

LSCでの放射能測定では、試料を液体シンチレータに溶かし、均質なカクテルを調製する. 調製したカクテルをLSCに入れ、放射線によりシンチレータ内に誘起されたシンチレーション発光を光電子増倍管により計測する. このため、低エネルギーの β 線においても、カクテル内でシンチレータを励起させ、シンチレーション光を発生できるため、高い計数効率が得られる. さらに、この発光強度は β 線のエネルギーに比例し、 β 線のエネルギースペクトルに対応するシンチレーションスペクトルが測定できる.

一方、カクテル内に共存する化学種により、シンチレーション発光を阻害するクエンチングが起こり、発光強度が落ちる. このためシンチレーションスペクトルは低エネルギー側に圧縮される. 例として、アロカ社製のLSC-5100を用いて測定したクエンチングの強さの異なる ^{14}C のシンチレーションスペクトルをFig. 1に示す. なお、試料は市販の

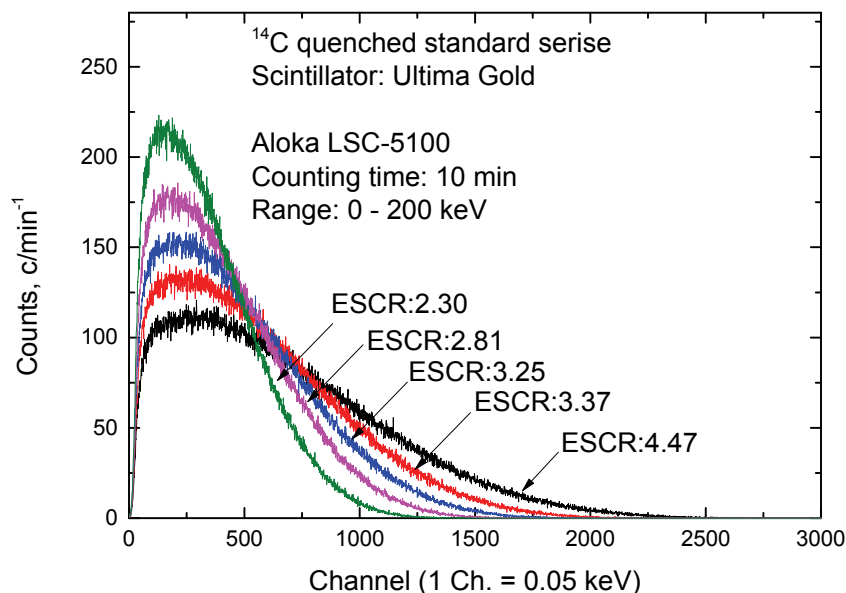


Figure 1. Liquid scintillation spectra of ^{14}C . These samples contained equal activity of ^{14}C , whereas quenching agent varied.

^{14}C クエンチドスタンダード(Perkin Elmer 14C Quenched standards 6007601)であり、その放射能は122200 dpm である。横軸はマルチチャンネルアナライザーのチャンネル数、縦軸は単位時間当たりのチャンネル毎の計数値である。クエンチングの強さの指標であるESCRの値が大きいほどクエンチングの割合は小さい。クエンチングが強くなるに従い、シンチレーションスペクトルはチャンネル数の少ない側に圧縮され、計数率が小さくなるのが見て取れる。これを補正するために、放射能が既知のクエンチドスタンダードを用いてクエンチングの指標と計数効率の関係を予め測定し、補正関数を作成する。放射能測定では、試料の計数率とクエンチングの指標を測定し、クエンチングの指標を用いて計数効率を求め、計数効率と計数率より放射能を決定する。しかしながら、市販されているクエンチドスタンダードは ^3H と ^{14}C に限られており、半減期の短い核種ではクエンチドスタンダードを入手することが困難である。

クエンチドスタンダードを用いずにLSCにより ^3H 、 ^{14}C 以外の β 核種の放射能測定を行う方法の1つに、本間らにより提案された改良積分法[2, 3]がある。この方法は、効率トレーサー法と同じ外挿法の1つである。つまり、高エネルギー側チャンネルから低エネルギー側のあるチャンネルまでシンチレーションスペクトルを積分する。積分値とチャンネル数の関係を回帰分析し、見かけ上のゼロしきい値(Zero detection threshold)まで外挿し計数値を得る手法である。あるチャンネルまでの積分値(IC)は

$$IC(Ch) = \sum_{Ch=Ch_{max}}^{Ch} C(Ch) \quad (1)$$

で表される。ここで、 Ch はチャンネル、 Ch_{max} は積算を開始する最大チャンネル、 $C(Ch)$ はあるチャンネルでの計数値である。Fig. 2にFig. 1で得られたシンチレーションスペクトルを高エネルギー側から低エネルギー側に向けて積算した積分スペクトルを示す。縦軸は(1)式に従い求めた積算値、横軸はチャンネル数である。クエンチングが強くなるに従い積分スペクトルの傾きは大きくなるが、ゼロチャンネルに近づくにつれ積分スペクトルは互いに収束していることが分かる。この収束点はZero detection threshold channel (以下、ZDT)と呼ばれ、収束するチャンネルでの積算値はクエンチングの強さに因らない。このため、ZDTでの積分値は理想的には100 %の計数効率に対応する。ZDTを求め、その時の積算値が積分スペクトルより推定できれば、試料中の放射能を求めることが出来る[1]。通常、ZDTは負のチャンネルを示す。これは、シンチレーション発光をさせるのに必要なエネルギーにはしきい値があり、しきい値以下のエネルギーしか持たない β 粒子は発光に寄与しないため、低エネルギーの β 粒子が観測されないためである。さらに、装置側の影響も受けている。通常のLSCではノイズを低減するために2本の

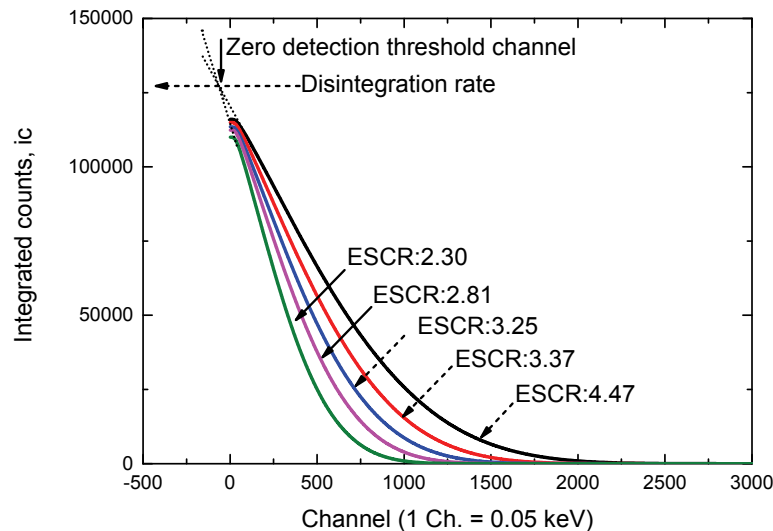


Figure 2. Integral scintillation spectra of ^{14}C . These spectra were obtained from the scintillation spectra in Fig. 1 with using equation (1).

光電子増倍管を用いて同時計数をしており、シンチレーター中で最低2光子の発生がない限り検出は出来ない。これらのことより、ZDTは負のチャンネルを示す。

ZDTを求める手法として、1本の試料を調製する場合と複数の試料を調製する場合の2つがある。1本の試料を調製する場合には、シンチレータが同一であるクエンチングのない放射能既知のスタンダード(例えば ^{14}C)のシンチレーションスペクトルを測定し、(1)式に従い積分スペクトルを作成する。本間らは、 ^3H のアンクエンチングの標準試料を用いている[2, 3]。次いで、積分スペクトルの回帰関数を求め、壊変率と回帰関数より得られる計数率が等しくなるチャンネルを決め、これをZDTとする。この場合、スタンダードは測定対象の核種と同一の核種である必要はない。その後、試料のシンチレーションスペクトルより同様に積分スペクトルを作成し、ZDTにおける積算値より、壊変率が求められる。複数の試料を調製する場合は、測定対象の試料よりクエンチングの異なる測定用のカクテルを複数調製し、それぞれのシンチレーションスペクトルを測定する。Fig. 2に示すような積分スペクトルを作成することにより、ZDT及び対応する計数率を得ることができ、壊変率を知ることが出来る。Fig. 2に示した例では、試料の ^{14}C

の計数率はZDTで127300 cpmであり，検定値の122200 dpmに対して4%程度多い計数率であった．以上の結果より，改良積分法をLSC-5100での ^{14}C の放射能測定に適用した際には，標準線源を用いることなしに，十分な精度で放射能測定が出来ることを示している．

3. 実験

測定に用いた核種は ^{35}S であり，その半減期は87.4日で β 線の最大エネルギーは167 keVである．この最大エネルギーは ^{14}C の155 keVに近い値である．測定試料の調製には37 MBq/mlの硫酸ナトリウム水溶液を希釈し約2.5 kBq/mlとしたものを用いた．この希釈した ^{35}S の硫酸ナトリウム水溶液を0.4 mlから1.0 ml分取し，純水と混ぜ1 mlとした．これらに15 mlのシンチレータを添加し，4本の測定試料を調製した．なお，シンチレータにはUltima Gold ABを用いた．バイアルは20 mlのポリエチレンバイアルを使用した．調製したカクテルの詳細をTable 1に示す．

^{35}S のシンチレーションスペクトルの測定にはALOKA社製のLSC-5100を用いた．この装置は2本の光電子増倍管を対面に配置し，その間に試料を置き，両光電子増倍管によりシンチレーション光を測定し，光電子増倍管のノイズを軽減するために同時計数を行う．スペクトル取得のために4000 Chの波高分析器が装備されている．測定条件は10分間の計数とし，波高分析器のエネルギーレンジは0-200 keVとした．

4. 結果と考察

4. 1 ^{35}S の放射能測定

^{35}S のシンチレーションスペクトルをFig. 3に示す．シンチレーションスペクトルは低

Table 1. Sample specifications

Sample ID	Scintillator	Water	^{35}S
	/ml (/g)	/ml (/g)	/ml (/g)
UGV-02	15 (14.6249)	0.6 (0.5973)	0.4 (0.3970)
UGV-03	15 (14.6330)	0.4 (0.3945)	0.6 (0.5996)
UGV-04	15 (14.6357)	0.2 (0.1967)	0.8 (0.7985)
UGV-05	15 (14.6403)	---	1.0 (1.0046)

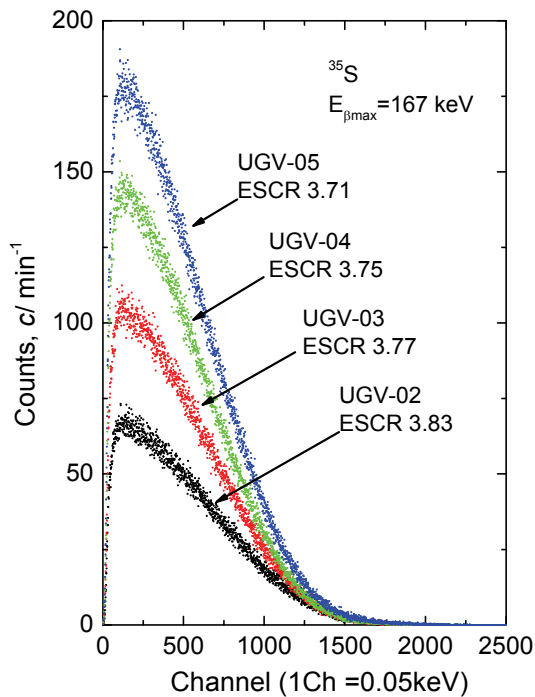


Figure 3. Liquid scintillation spectra of ^{35}S .

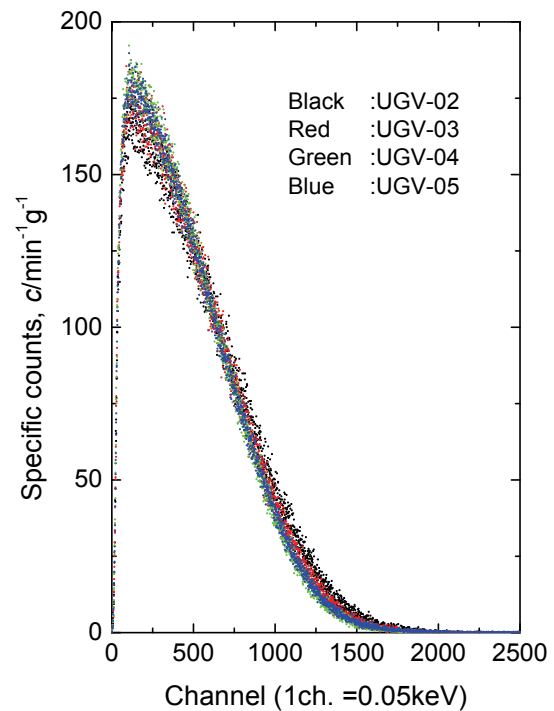


Figure 4. Scintillation spectra of ^{35}S in Fig. 3 normalized by amount of ^{35}S solution.

チャンネルから急激に立ち上がり120 Chでピークを与え、高チャンネルになるに従いチャンネル毎の計数値は小さくなり約1700 Chで終端を持つことが分かる。それぞれの試料中に含まれている ^{35}S の量が異なるので、1 g当たりの ^{35}S 水溶液として規格化したシンチレーションスペクトルをFig. 4に示す。規格化後のシンチレーションスペクトルはいずれの試料もほぼ一致している。しかしながら、クエンチングが弱いUGV-02では、ピークでのカウント数がクエンチングの強い試料に比べ小さく、スペクトルの終端は他の試料に比べわずかに大きい。クエンチングの指標であるESCRが3.71から3.83のと狭い領域にもかかわらず、スペクトルの形状はわずかに異なることが分かる。

Fig. 5にFig. 4に示したシンチレーションスペクトルに対して(1)式に従い得た積分スペクトルを示す。それぞれの積分スペクトルはゼロチャンネルに近づくにつれ接近する。本間らは、積分スペクトルの低チャンネル側の一次関数として近似できる領域を用いて、スペクトルを外挿し、計数値を求めている。しかし、一次関数で回帰できる範囲

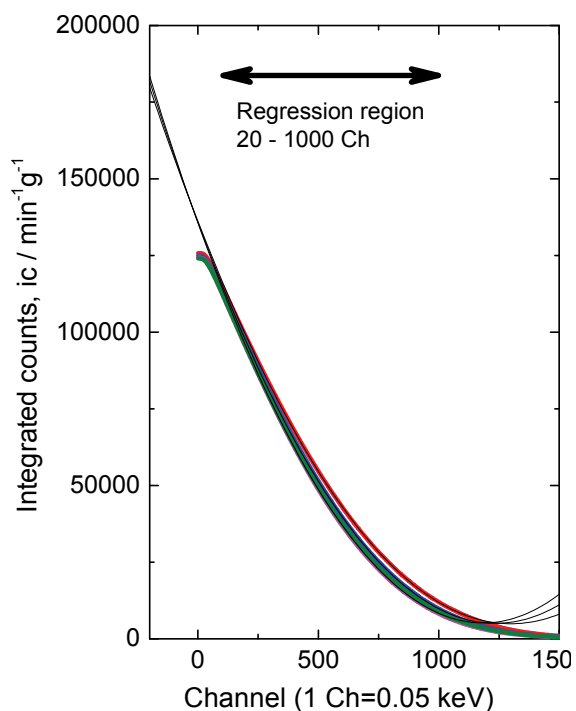


Figure 5. Integral scintillation spectra of ^{35}S from normalized scintillation spectra in Fig 4.

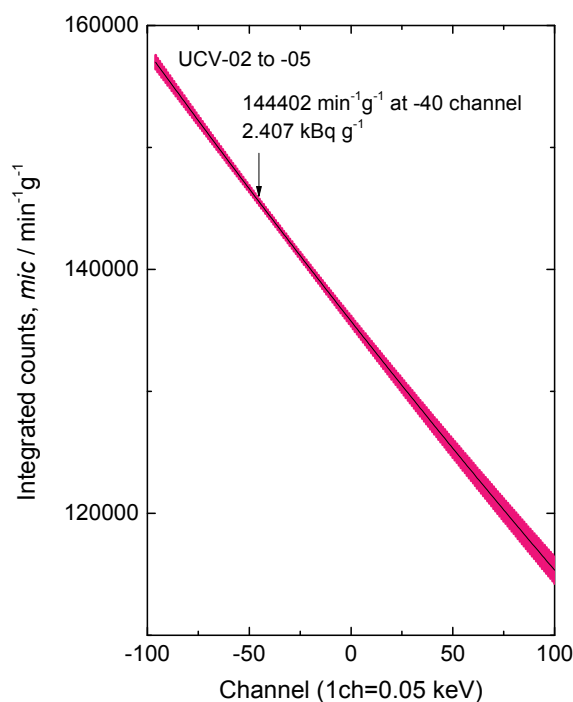


Figure 6. Zone of regression functions from integral scintillation spectra in Fig. 5 around zero channel.

は極めて限られている。今回は、より広い領域のスペクトル情報を利用するために、それぞれのスペクトルは20から1000 Chの間で二次関数により回帰した。その結果、ゼロチャンネル近傍で収束することが分かった。ゼロチャンネル近傍での測定試料の全ての回帰関数が入る範囲をFig. 6に示す。回帰関数が入る範囲が最も狭くなるのは-40 Chであり、このチャンネルをZDTとし、その際の積分スペクトルの計数値は144402 cpm/gであった。これは、 2.41 ± 0.01 kBq/gに対応する。この値は、購入した ^{35}S の放射能として予想される2.5 kBq/gと良い一致を示し、その差は4%程度である。即ち、改良積分法により外部標準線源を利用せずに、 ^{35}S の放射能測定が出来ることが示された。

4. 2 改良積分法による放射能測定手順

LSCによる改良積分法を用いた放射能測定の手順の検討を行う。積分法はシンチレー

シヨンスペクトルを高エネルギー側から低エネルギー側に積算し、そのスペクトルの収束するZDTを求める。ZDTを積分スペクトルより求めるためには、測定に用いる試料の間でスペクトル形状が同形である必要がある。このため、試料間のクエンチングの強さは大きく異ならないように配慮する必要がある。また、クエンチングの強い試料では低エネルギー側のシンチレーションスペクトルが欠損するため、クエンチングの弱い試料である必要がある。

シンチレーションスペクトルの測定では、スペクトルの形状が明瞭に測定できるように、測定レンジを対象核種の β 線の最大エネルギーにより調整する。ALOKA社製のLSCではエネルギー範囲を0-200 keVと0-2000 keVのレンジより選ぶことが出来る。今回の ^{14}C 及び ^{35}S のシンチレーションスペクトルの測定では、それぞれの β 線の最大エネルギーが155 keVと167 keVであることから、0-200 keVの測定レンジを用いた。計数時間は 1×10^5 カウント程度の計数が得られる時間とする。これは、スペクトル形状が明瞭に現れるとともに、計数の変動が0.5 %以下とするためである。取得したシンチレーションスペクトルのバックグラウンドが十分に小さい場合、最大チャンネルからゼロチャンネルまでの計数を(1)式に従い積算し、積分スペクトルを得る。

次に、作成した積分スペクトルのどの範囲より回帰関数を求めるかを検討する必要がある。積分スペクトルのゼロチャンネル近傍では、シンチレーションスペクトルの急激な立ち上がりを反映して、折れ曲がりがある。この折れ曲がり部分は、装置の同時計数の確率などの影響が大きい部分であるので、積分スペクトルを回帰する際にはその影響を除外する必要がある。高エネルギー側に対しても回帰範囲を設定する。この際、もっともクエンチングの強い試料においても、同じ関数で回帰できる範囲を設定する必要がある。回帰範囲を設定したら、全ての測定試料に対して設定した回帰範囲で関数を計算する。計算された関数のもっとも収束が良くなるチャンネルを求め、そのチャンネルでの計数値の平均値を求めることにより、放射能を算出する。今回の測定では、二次関数により回帰計算を行った。一次関数による回帰ではグラフの作図より、ZDTと計数値が読み取れ簡便である。しかし、回帰分析に利用するスペクトルの範囲が狭いため、回帰分析により得られる関数の不確かさが大きくなる。このため、二次関数による回帰分析が、回帰範囲、不確かさ、及び計算の負担より実用上は利用しやすいと思われる。

ここであげた改良積分法による放射能測定はシンチレーションスペクトルを利用して放射能測定をする。このため、環境試料のように放射能が低い試料については、シンチレーションスペクトルを得るために長時間測定が必要となる欠点がある。一方、放射

能が既知の標準線源を用いることなく β 線のみを放出する核種の放射能を4%程度の不確かさで決定できる。即ち、半減期が短く、クエンチドスタンダードの調製が困難な核種の放射能測定を放射線管理に十分な精度で行える有用な手法である。

5. まとめ

今回、 ^{35}S の放射能測定への改良積分法の適用性を検討した。この際、従来の改良積分法では積分スペクトルの低エネルギー側の直線部分に対して回帰分析を行っていたのに対して、二次関数での回帰を行う事により、広い範囲の積分スペクトルを利用し放射能測定を行った。その結果、改良積分法により放射能が既知の標準線源を用いることなく ^{35}S の放射能測定が放射線管理に十分な精度で行える事が明らかとなった。よって、半減期が短くクエンチドスタンダードを調製する事が難しい核種に対しても、改良積分法により放射能測定ができ、放射能の管理をする上で有用な測定法であることが明らかとなった。あわせて、今回の測定を通して改良積分法を用いる際の手順の標準化が行えた。

謝辞

本測定は科学研究費補助金（24246158）の助成の下行われた。

参考文献

- [1] 例えば, M. F. L'Annunziata, Handbook of radioactivity analysis 2nd Ed., in M. F. L'Annunziata ed., Liquid scintillation analysis: Principles and practice (pp. 347-536), Academic press, Amsterdam, 2003.
- [2] Y. Homma, Y. Murase and K. Hanada, J. Radiational. Nucl. Chem. Letter., 187(1994)367-374.
- [3] Y. Homma, Y. Murase and K. Hanada, Appl. Radiat. Isot., 45(1994)341-344.

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

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 第33巻

平成26年6月10日 印刷

平成26年6月30日 発行

編集兼発行者

富山大学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



この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。