

令和6年度

一般共同研究成果報告書

富山大学 研究推進機構

水素同位体科学研究センター

目 次

一般共同研究

マイクロ波照射による金属内包ダイヤモンドライクカーボンの構造制御

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科 小寺 史浩……1

アルミニウム中の第二相内のトラップ水素分析

鳥取大学・工学部 清水 一行……3

海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発

富山大学・学術研究部(工学系) 中路 正……5

微分電気化学質量分析法を用いた芳香族有機分子の電解水素化反応の解析

富山県立大学・工学部 脇坂 暢……7

水素およびヘリウムを捕獲した鉄空孔と不純物との相互作用

九州大学・応用力学研究所 大澤 一人……9

黒鉛中での水素同位体の拡散

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 的場 史朗……11

ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性

日本原子力研究開発機構・J-PARC センター 原田 正英……13

CO₂ 分離におけるゼオライト膜の調製条件の検討

岐阜大学・高等研究院 近江 靖則……15

高付加価値化合物への高効率変換を指向するゼオライト触媒の多機能化

富山大学・学術研究部(工学系) 保田 修平……17

マイクロ波照射による金属内包ダイヤモンドライクカーボンの構造制御

Structural Changes of M@DLC by Microwave Irradiation

旭川高専 物質化学工学科 小寺史浩*, 宮越昭彦

長岡技大 物質材料工学専攻 梅田実

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 井上光浩, 阿部孝之

1. 緒言

金属内包カーボン(M@C)微粒子は、稀な幾何構造により特異な電極性能を示すことが知られている。これまでに、我々は、マルチモード式マイクロ波 (MW) と触媒を組み合わせたメタン直接分解反応により、ターコイズ水素とそれに付随する固定炭素を合成し、固定炭素の電極応用のため構造解析、分離・精製、表面修飾・改質に取り組んできた^{1,2)}。その研究過程で固定炭素の大部分は、金属 Ni コアとオニオンライクカーボン(OLC)シェル構造を持つ Ni@OLC であることが確認され、その OLC シェル層形成への MW の強い影響が確認された。

この Ni@OLC の理論的裏付けのためには、モデル化合物が不可欠である。しかしながら、モデル化合物となりうる均一な M@C 微粒子の入手は困難であり、多角バレルプラズマ化学蒸着(PCVD)法による合成が唯一の方法と考えられた。昨年度までに、多角バレル PCVD 法によりダイヤモンド様カーボン(DLC)シェル構造を持つ Ni@DLC を合成し、MW 照射時間が Ni@DLC の構造に与える影響についてラマン分光および電気化学測定法により評価し、水電解水素発生反応への寄与を見出した³⁾。本年度は、Ni@DLC との比較のため、コア金属として比較的大きな水素過電圧を持つ Au に着目し、多角バレル PCVD 法による Au@DLC の作製を試みた。

2. 実験

ダイヤモンド (sp^3) とグラファイト (sp^2) の中間に位置する DLC をシェルとする Au@DLC は、多角バレル PCVD 法にて合成した。コストを考慮して、Au 微粒子そのものではなく、 Al_2O_3 微粒子に多角バレルスパッタにより Au を蒸着させた Au/ Al_2O_3 をコアとした。合成した Au/ Al_2O_3 @DLC を走査電子顕微鏡(FE-SEM)およびレーザラマン分光光度計(NRS, 日本分光製)により解析した。

3. 結果と考察

一般的な Al_2O_3 粒子と多角バレルスパッタにより Au を蒸着させた Au/ Al_2O_3 粒子の FE-SEM 像を Fig.1 に示した。Fig.1 から、 Al_2O_3 粒子表面に Au の蒸着による変化が確認された。

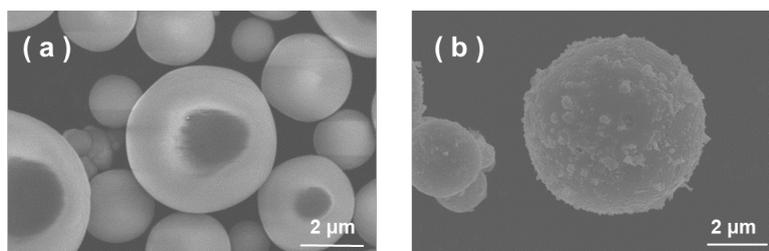


Fig.1 FE-SEM images of (a) common Al_2O_3 , and (b) Au/ Al_2O_3 with polygonal barrel sputtering.

次に、多角バレル PCVD 法にて作製した Au/ Al₂O₃@DLC の FE-SEM 像を Fig.2 に示した。比較のために Al₂O₃ のみに DLC をコーティングした Al₂O₃@DLC も示した。

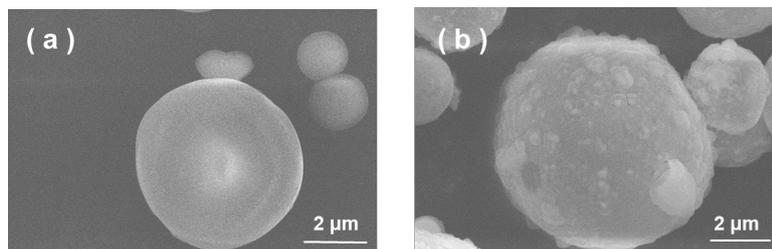


Fig.2 FE-SEM images of (a) Al₂O₃@DLC and (b) Au/Al₂O₃@DLC with polygonal barrel plasma CVD for 2 hours.

Fig.2 から、(a) Al₂O₃@DLC において滑らかな表面が観察された。一方、Au/Al₂O₃@DLC においては、表面に局所的な凹凸が観察され、Au の有無により、表面形状に差が生じることが確認された。

この Al₂O₃@DLC と Au/Al₂O₃@DLC のラマンスペクトルを Fig.3 に示す。Fig.3 から、いずれも DLC に基づく 1550 cm⁻¹ 付近の G (Graphite) バンド、1350 cm⁻¹ 付近の D (Disorder) バンドが観察された。なお、1550 cm⁻¹ 付近の G バンドは sp² 結合、1350 cm⁻¹ 付近の D バンドは sp³ 結合の振動に由来し、G/D 比は、結晶構造の乱れを表す重要な指標となる。

4. まとめ

Ni@OLC のモデル化合物である Ni@DLC の比較対象として、コア金属として比較的大きな水素過電圧を持つ Au に着目し、多角バレル PCVD 法による Au@DLC の作製を試みた。その結果、コストを考慮した Au/Al₂O₃ 粒子をコアとする Au/Al₂O₃@DLC の合成に成功した。次年度は、この Au/Al₂O₃@DLC を用いて、マイクロ波による構造変化と水電極の関係について評価する計画である。

5. 謝辞

本研究は、富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究助成により実施された。関係各位に深く感謝申し上げます。

6. 参考文献

- (1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
- (2) F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**(34), 9330 (2021).
- (3) F. Kodera, N. Sato, S. Ohara, M. Inoue, A. Miyakoshi, M. Umeda, T. Abe, *ECS Meet. Abstr.* **MA2024-02**, 1551 (2024).

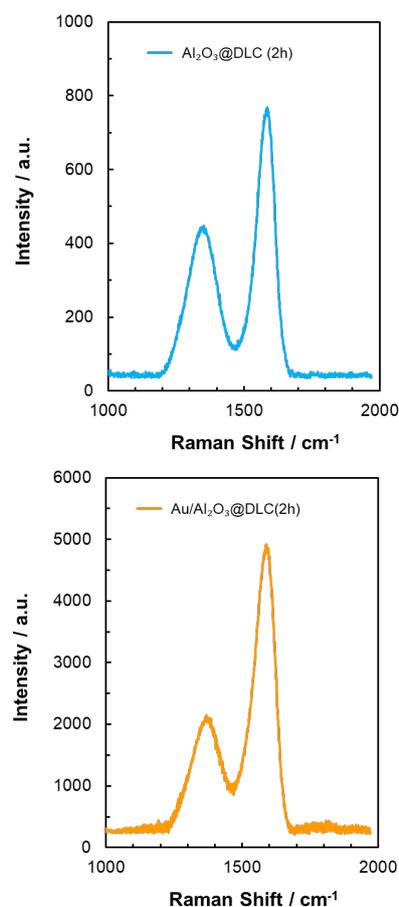


Fig.3 Raman spectra of Al₂O₃@DLC and Au/Al₂O₃@DLC with polygonal barrel plasma CVD for 2 hours.

アルミニウム中の第二相内のトラップ水素分析

Hydrogen trapping analysis on the interior of second phases in aluminum

鳥取大学 工学部 清水一行*、富山大学 都市デザイン学部 西村克彦

富山大学 水素同位体科学研究センター 赤丸悟士

1. 緒言

大多数の構造用金属材料は、数 mass ppm レベルによって力学特性が劣化する。この現象は水素脆化と呼ばれ、高強度であるほど顕著になる。事実、次世代高強度アルミニウム合金の創製では、水素脆性の克服が課題となっている。その具体的な克服手段として、申請者らは、合金内の第二相粒子内部に水素をトラップさせ水素を無害化させるという手法を構想し、研究を展開している¹⁾。この粒子分散による脆化抑制は、放射光実験やマクロな力学試験により、水素脆性防止に大きな効果があることを見出している。一方で、実際に水素が第二相内部にトラップされているのか実験的な解明には至っていない。本研究では、富山大にある水素（重水素）照射装置と水素の昇温脱離分析により、バルク第二相内部に水素がトラップされることを実証する。

2. 実験

試料にはバルクの $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ を用いた。この金属間化合物は、第二相粒子としてアルミニウム中で 0.56 eV/atom の水素トラップエネルギーをもつことを既に DFT 計算により明らかにしている¹⁾。本研究では、 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ が水素をトラップすることを実験的に証明するため、バルク材を準備した。アーク炉にて $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ を溶製後に切断し、プラズマ重水素照射装置により重水素を照射した。ここで、重水素を用いた理由は、照射前に存在していた水素と照射により注入された水素とを区別するためである。照射後、四重極型質量分析計を検出器として、水素の昇温脱離分析を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に重水素照射の前後および照射後に表面を $2 \mu\text{m}$ 程度研磨した後の $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ の昇温脱離分析結果を示す。照射前では重水素の放出がなく、照射後の試料で 150°C および 330°C に

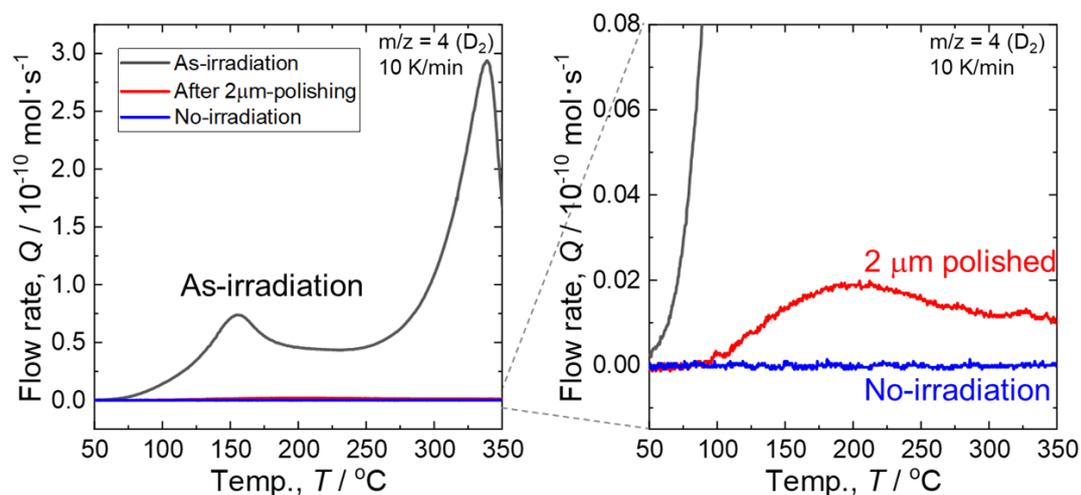


図 1 重水素を照射前、照射後、照射後に $2 \mu\text{m}$ 研磨後の $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ の水素放出曲線

において明瞭な放出ピークが現れたことから、照射により重水素が特定のサイトにトラップされたことが分かる。この結果は、前述の DFT 計算結果と整合するが、昇温脱離分析単独では特定のサイトのトラップエネルギーの評価はできず、現時点では定性評価の範疇である。Fig. 1 の結果で留意を要する点として、重水素の放出ピークは、 $2\ \mu\text{m}$ の表面研磨により著しく小さくなったことが挙げられる。これは、照射された重水素は、表面 から $2\ \mu\text{m}$ 以内の極浅い領域に留まったことを意味する。すなわち、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 中の重水素の拡散係数は極めて低いことを示唆している。

図 2(a)に TDS によって計測した、8 時間のプラズマ D_2 照射後のバルク T 相の水素放出曲線を示す。 D_2 (質量電荷比 $m/z=4$) の放出が明瞭に現れていることが分かる。ピーク分離の結果、 140°C 近傍、 330°C 近傍の他に $180\text{-}250^\circ\text{C}$ にもブロードなピークが認められ、図 2(b)に示す通り、キッシンジャープロットによって水素脱離エネルギーを見積もった結果、それぞれ、 35.3 , 96.9 , 49.1 kJ/mol であった。尚、緒言で述べた水素のトラップエネルギーと脱離エネルギーは、物理的な定義が異なるパラメータである。図 2(b)に示した結果と水素のトラップエネルギーを比較するためには、T 相内部の水素拡散の活性化エネルギーを同定する必要があるが、今年度の研究ではそこに至らず、将来課題となっている。

4. まとめ

本研究では、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ の水素トラップを昇温脱離分析により調査し、この粒子が水素をトラップすることを実験的に示せた。水素の昇温脱離分析に関する知見はバルク金属に偏っており、本研究のようなバルク金属間化合物への水素トラップの報告は極めて限られる。今後の調査により、バルク金属間化合物の水素トラップを学術的に深化させたい。

5. 引用文献

(1) Y. Wang, B. Sharma, Y. Xu, K. Shimizu, H. Fujihara, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi, G. Cheng, H. Toda, Nat. Commun. 13 (2022).

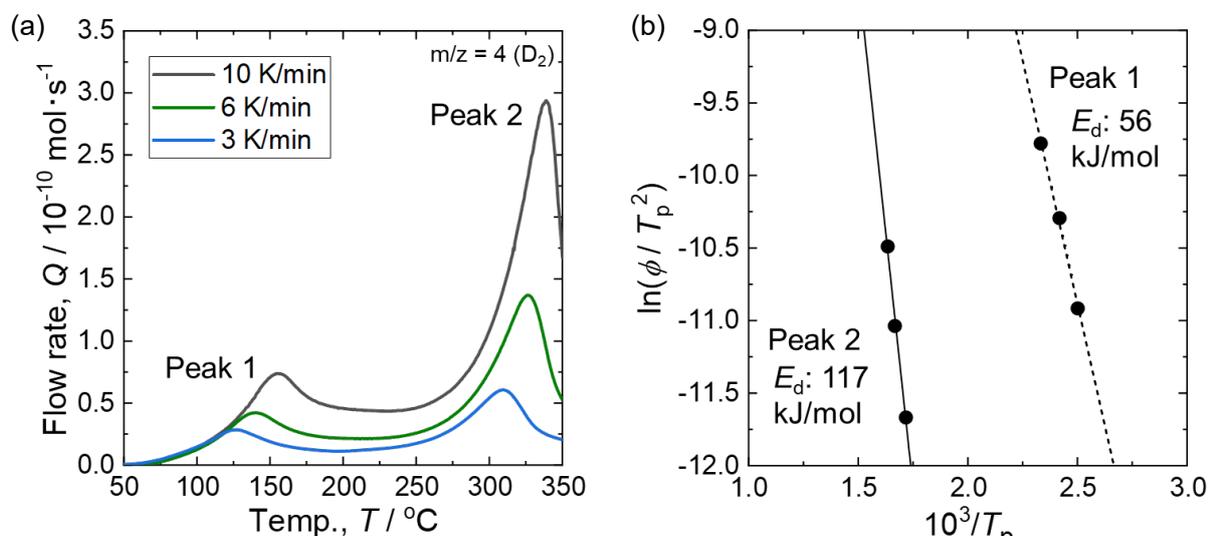


図 2 (a)昇温速度 10, 6, 3 K/min で実施した、重水素照射後のバルク $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ の水素放出曲線, (b) キッシンジャープロットによる水素の脱離エネルギーの評価

海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発 Development of the polymer surface containing zeolites to suppress the adsorption of marine organism such as shellfishes and seaweeds

富山大学学術研究部工学系 中路 正*、富山大学工学部 諸戸彩夏
富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

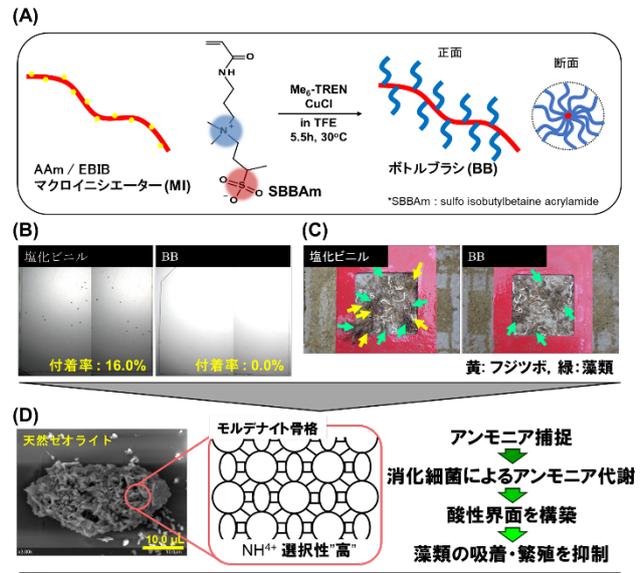
1. 緒言

船舶船底部や海洋資材への貝類・海藻類の付着は、様々な問題を引き起こすことから、できる限り長期的に抑制できるようなコーティングが求められているが、現存のコーティング技術は、防汚性能発現期間の短さや防汚性能発現に伴う環境汚染が問題となっている。当研究グループでは、海洋生物の付着抑制能を有するポリマーコーティング剤の開発を進め、フジツボの付着抑制効果を長期間発現する素材開発に成功した。しかしながら、藻類の付着抑制には至らず、コーティング剤の改良を目指した。そこで注目したのがゼオライトである。

藻類付着抑制には、酸性環境が望ましいことが知られている。我々は、淡水・海水中に大量に存在するアンモニア硝化細菌に着目した。さらに、無機イオン交換材料であるゼオライトの一種であるクリノプチロライトやモルデナイト型ゼオライトが、 Na^+ や Ca^{2+} よりも NH_4^+ の選択性が高い [1, 2] ことに着目し、これらを応用することで、貝類のみならず藻類の付着を抑制できるコーティング剤が開発できないかと着想するに至った。本研究では、ポリマーコーティング剤とゼオライトの複合化を検討した (Fig. 1)。

2. 実験

Fig. 2 に示すボトルブラシポリマー (BB)、架橋ポリマー (CLP) を天然モルデナイトと混合し、スピコート法により表面に塗布し、UV 照射により架橋することで、機能化表面を作製した。また、BB/CLP+天然モルデナイト表面へのポリマー表面の重層は、先に示した機能化表面上に、スピコート法により BB および CLP を塗布し、UV 照射により架橋したものである。UV 処理は、 170 mW/cm^2 、4 min の条件とした。濡れ性や化学組成、膜厚に関する表面分析を実施するとともに、生体物質非応答性の発現は、細胞接着試験をモデルとして用いて評価した。機能化表面に埋入されたモルデナイトによるアンモニア捕捉量は、サリチル酸法により定量した。



フジツボの接着を抑制できるボトルブラシの特性と藻類の生育を抑制できると考えられるゼオライトの特性を活かしたハイブリットコーティング剤の開発
Fig. 1. (A) ポリマーコーティング剤の主成分であるボトルブラシポリマー(BB), (B) ポリマーコーティング剤を塗布した基板上でのキプリス幼生(フジツボの幼体)の付着, (C) ポリマーコーティング剤を塗布した基板の海中浸漬後の表面, (D) モルデナイト型天然ゼオライト。

3. 結果と考察

昨年度の共同研究では、モルデナイトの埋入により、アンモニア捕捉できることを明らかにしたが、同時に、タンパク質・細胞の吸着が誘導されることも明らかとなった。このことから、生体非応答性ポリマーによるモルデナイト表面の被覆を検討したが、モルデナイトの細孔が被覆ポリマーにより閉塞してしまうためか、アンモニア捕捉量が減少してしまうという問題が明らかとなった。

そこで本年度、生体非応答性を発現させつつ、アンモニア捕捉量も維持される表面構築方法を模索した。その結果、BB/CLP + モルデナイト混合表面に、BB/CLP を重層させた多層構造にすることにより、目的を達成することができることを明らかにした (Fig 3)。特に、2層目を重層するさい、①ポリマー濃度を増加させ膜厚を向上させること、②埋入モルデナイトが消失しないようにコーティング時のスピコート速度 (コーティング時のシアストレス) を下げることで最適な表面が得られることも明らかとした (Fig.3 赤枠)。表面コーティングの最適条件が明らかとなり、キプリス幼生および藻類の付着抑制の評価を実施する。

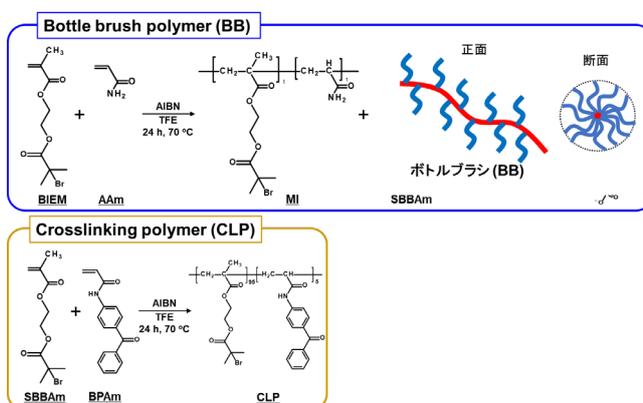


Fig. 2. BB および CLP の合成スキーム。

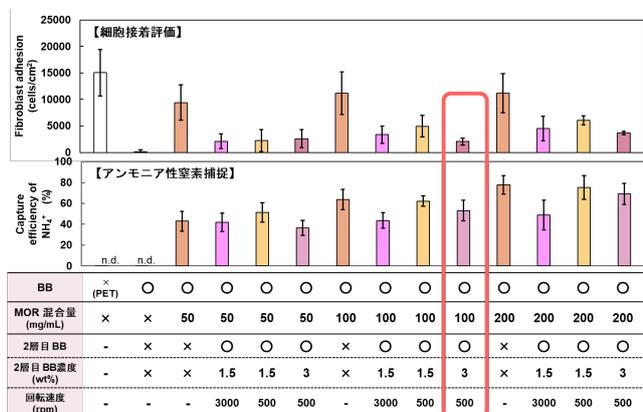


Fig. 3. BB/CLP と Zeolite を混合した被覆表面上への細胞接着数 (上段) およびアンモニア捕捉量 (下段)。

4. まとめ

BB/CLP + Zeolite 被覆表面構築の最適条件を見出すことに至ったが、新たな問題として、疑似海水中ではアンモニア捕捉能が劇的に減少してしまうことが明らかとなった。次年度は、天然モルデナイトから、アンモニアを選択的に捕捉できるクリノプチロライトを合成し、疑似海水中においてもアンモニア捕捉能が維持される表面への改良を実施する。

5. 謝辞

本研究は、富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。Zeolite をご恵与いただきました新東北化学工業株式会社様に厚く御礼申し上げます。

6. 引用文献

- [1] ゼオライト-基礎と応用, 講談社サイエンティフィック, p.214, 315, 318 (1991).
- [2] Iyoki, K., and Wakihara, T., 37th Japan Zeolite Congress, A33, 2021, p 41 (2021).

微分電気化学質量分析法を用いた芳香族有機分子の電解水素化反応の解析 Investigation on electrochemical hydrogenation of aromatic organic molecules by using differential electrochemical mass spectroscopy

富山県立大学 工学部 脇坂 暢*、田中優成

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 井上光浩、阿部孝之

1. 緒言

芳香族炭化水素の飽和水素化は水素貯蔵やジェット燃料の高品質化において重要な反応である。著者らはこれまでにマイクロエマルジョン反応場を用いることでトルエンやナフタレンの直接電解水素化に成功し¹、電解の条件によって水素付加反応の選択性が変化することが明らかとなった。精密な反応制御のためには、電解生成物のリアルタイム分析が求められる。微分電気化学質量分析(DEMS)は、多孔質構造を持つポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を介し電極上で生成した気体分子を真空系に取り込むことで、電解反応のリアルタイム測定が可能である。しかし、通常の PTFE 膜ではトルエン(TOL)およびその水素化物であるメチルシクロヘキサン(MCH)を透過することができない。また、微量の生成物を補足するためには、電極と透過膜のギャップをなくす必要がある。そこで本研究では、0.1 μm の細孔を持つ PTFE ろ膜に電極触媒(Pt-Ru 合金)を直接 RF スパッタすることで、TOL と MCH のリアルタイム検出を試みた。

2. 実験

PTFE ろ膜(細孔 0.1 μm 、径 25 mm、厚さ 80 μm)への電極触媒の直接スパッタは、RF スパッタ装置を用いて行った。触媒の密着性をあげるため 100 W で 10 分間 Au を予備スパッタした。高比表面積の Pt-Ru 合金の調製は、Ar ガスを 9 Pa 導入した状態で 100 W で 40 分間 Pt と Ru を同時にスパッタすることで行った。スパッタ膜のキャラクタリゼーションは、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型蛍光 X 線分析(EDXRF)および X 線回折(XRD)を用いて行った。

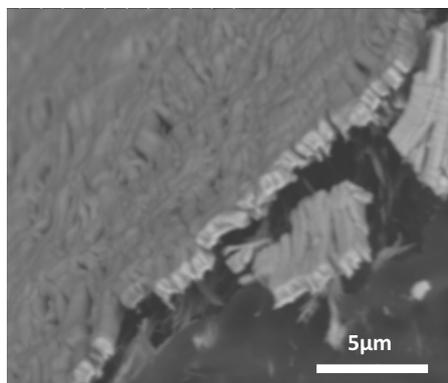


図1 Pt-Ru 合金スパッタろ膜の SEM 像

XRD から、Pt-Ru 触媒は固溶合金であることが明らかとなった。図1はPt-Ru合金をスパッタしたPTFEろ膜のSEM像である。ろ膜表面に厚さ700nmの触媒層がろ膜の細孔を塞ぐことなく成長している様子が見受けられた。

図2に設計・作製したDEMS装置の写真を示す。調製した電極スパッタろ膜(+非スパッタろ膜4枚)は、Ti集電板とOリングを用いてセル本体と真空取込口の間に固定した。対極と参照極にはそれぞれPt網電極とダブルジャンクションAg/AgClを採用した。電解質溶液には1M H₂SO₄水溶またはTOL飽和1M H₂SO₄水溶液を用いた。質量分析にはキャノンアネルバ製の四重極質量分析計を

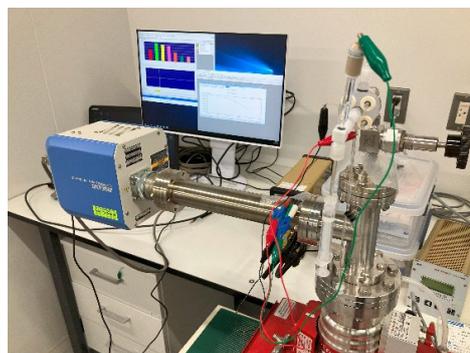


図2 作製したDEMS装置の外観

用い、エミッション電流 0.1 mA, 2 次電子倍増管の印加電圧を 1000 V とした。

3. 結果と考察

作製した DEMS 装置の基本性能を確かめるために、1 M H₂SO₄ 水溶液における水素発生反応の測定を行った。電位掃引実験では、水素発生電流が立ち上がる -170 mV vs Ag/AgCl 付近から水素の発生が確認された。0 から -160 mV へのステップ実験では水素の発生は確認されなかった。同様のステップ実験を TOL 飽和 1 M H₂SO₄ 水溶液で行うと、水素発生は確認されない一方、TOL の減少および MCH の生成が観察された。このことから、水素分子ではなく UPD 水素と TOL が反応することで MCH が生成されることが強く示唆される。

図 3 は -210 mV まで電位サイクルを行った時の電流および H₂, TOL, MCH の MS シグナル強度を時間に対してプロットしたものである。-160 mV 付近から還元電流が増加するとともに TOL のシグナル強度が急激に減少し、MCH が増加する様子が明らかとなった。

-170 mV 以下では水素発生も観測された。電位を折り返すと MCH が減少するとともに TOL が回復する様子が見受けられた。TOL/MCH の平衡電位は -40 mV であるので、この TOL のシグナル回復は沖合からの TOL の拡散によるものと考えられる。他方、MCH の減衰が TOL のシグナル回復より遅いのは、MCH の拡散が TOL より遅いためと考えられる。

4. まとめ

PTFE ろ膜に Pt-Ru 合金電極触媒を RF スパッタで直接成膜した。その電極スパッタろ膜を用いて TOL の電解水素化反応の DEMS 測定を行った。水素発生が起きる電位より高電位で TOL の減少および MCH の生成が検出され、水素分子ではなく UPD 水素と TOL が反応することで MCH が生成されることが示唆された。また、TOL および MCH の電極近傍での拡散に関する知見も得られた。

5. 謝辞

本研究の成果の一部は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの一般共同研究によって得られたものである (HRC2024-04)。

6. 引用文献

(1) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, 64, 5 (2016).

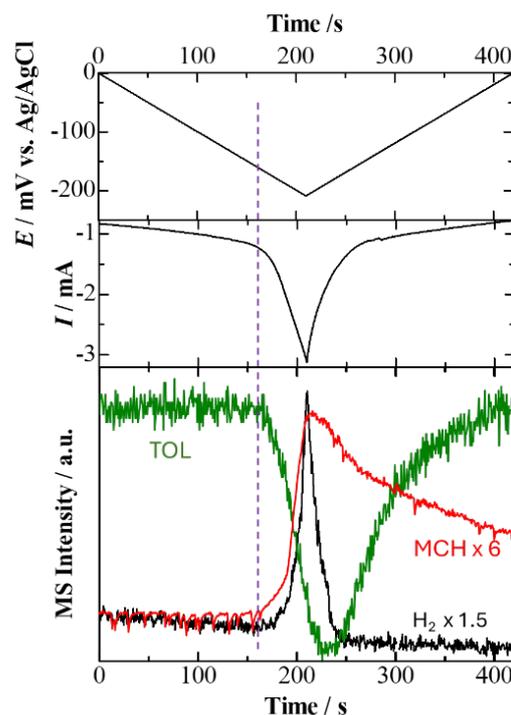


図 3 TOL 飽和 1 M H₂SO₄ 溶液中における DEMS 測定結果

水素およびヘリウムを捕獲した鉄空孔と不純物との相互作用

Interaction of vacancy trapping H or He to impurity in iron

九州大学 応用力学研究所 大澤一人*

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 原正憲

1. 緒言

核融合炉の炉壁材料は照射環境に晒されることで空孔などの照射損傷が発生する。また、この空孔型欠陥は水素やヘリウムの捕獲サイトとしての役目をする事が分かっている。本研究では空の鉄空孔と水素やヘリウムを捕獲した鉄空孔の不純物に対する影響を研究した。具体的には鉄に混じった銅元素に及ぼす影響をシミュレーションした。鉄中の銅は照射環境下において拡散し析出物となることで転位の運動を阻害し鉄の脆化を進行させることが知られている。そのため鉄中の銅に関する研究は以前から原子炉や核融合炉の材料研究分野では盛んに行われてきている。本研究もその路線を継承し、鉄中の銅に対する水素やヘリウムの関与に注目した。

2. 計算方法

第一原理計算は量子力学に基づいたシミュレーションで、経験ポテンシャルを用いた方法など他のシミュレーションよりもエネルギーなど正確な値が得られる。一方で、取り扱える原子数が多くても500個程度であるため小規模な計算にしか適用できない。さらに絶対零度の電子状態を計算するため、相転移など温度の効果が重要な現象を扱うことが基本的にできない欠点がある。計算は第一原理計算の汎用コードであるVASPを使って行った。大きな原子集団を扱うことで周期的境界条件の影響を小さくすることができるので、BCC格子 $5 \times 5 \times 5 \times 2$ の250個の格子点を持つ計算セルを用いた。

本研究で今後述べる結合エネルギーを定義する。空孔(V)に n 個の水素またはヘリウム(X)が捕獲される時の結合エネルギーを次のように定義する。

$$E[V] + nE[X] - E[VX_n] - nE_0 \quad (1)$$

ここでXはHかHeである。Eは計算セル全体のエネルギーを表す関数で、たとえば $E[VX_n]$ は n 個のXを捕獲した空孔が存在する系のエネルギー、 E_0 は完全結晶のエネルギーである。

水素およびヘリウムXを n 個捕獲した空孔複合体(VX_n)と不純物Cuとの結合エネルギーは次のように定義する。

$$E[VX_n] + E[Cu] - E[VX_nCu] - E_0 \quad (2)$$

ただし、図1のように銅は空孔の第一から第六近接サイトにある場合を想定し

ており、それぞれの位置での結合エネルギーを式(2)に従って計算した。式(1)と(2)は空孔から十分遠方のXおよび銅のエネルギーを基準の0eVとしており、プラス符号は引力を表す。

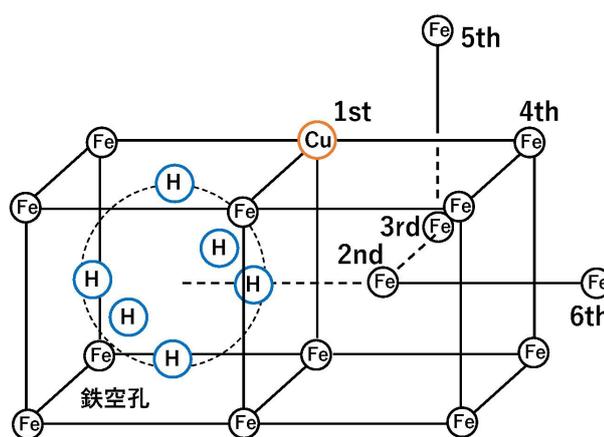


図1:鉄空孔に捕獲された水素と周辺の銅の模式図

3. 計算結果と考察

鉄空孔とそこに捕獲される水素およびヘリウムの結合エネルギーを図 2 に示す。水素では空孔に捕獲される個数に上限があり、最大で 6 個まで捕獲される。水素の安定な位置は空孔の内表面で BCC 格子の O サイト付近である。O サイトは 6 個なので水素も 6 個まで捕獲されるところと思われる。一方、ヘリウムは捕獲された個数と結合エネルギーがほぼ比例し飽和する様子がない。つまりヘリウムは計算上何個でも空孔に捕獲される。

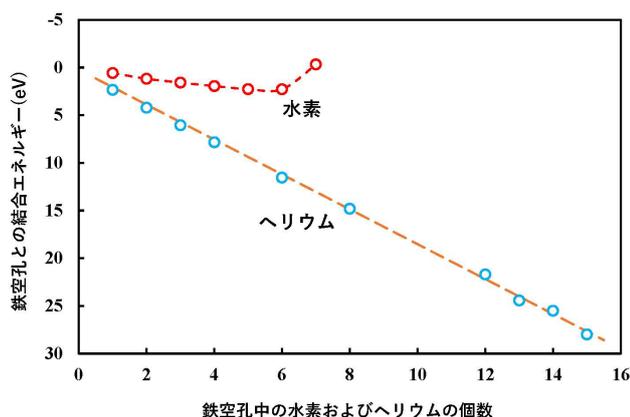


図 2: 鉄空孔と水素およびヘリウムの結合エネルギー

ヘリウムは金属ともヘリウム同士とも強い斥力がはたらく。そのためヘリウムが 1 個では空孔の中心に、個数が増えるとヘリウム間でも接近し過ぎないように空孔内で三次元的な構造になる。

水素およびヘリウムを捕獲した鉄空孔と銅との結合エネルギーを図 3 に示す。ここで H6、He12 などの数字は空孔に捕獲されている水素やヘリウムの個数である。V は空孔のみを表す。銅は図 1 で示すように空孔付近の第一から第六近接サイトに置いた。特に銅が安定なのは第一近接サイトに置いたときである。これは銅が鉄には殆ど固溶しない金属である事実と一致する。水素を捕獲した空孔(H6)をみると、第一近接に銅があるとき以外は銅に影響が殆どない。一方で、ヘリウムを捕獲した空孔(He1~He12)と銅に関しては影響が空孔の遠方にまで達する。また、空孔に捕獲されたヘリウムが多いほど空孔近傍で銅は安定化する。ヘリウムは何個でも空孔に捕獲されることから考えると、水素よりも鉄中の銅に及ぼす影響が大きいと考えられる。他の元素と化学結合はしないヘリウムと銅との間に引力がはたらくのは奇異に思われる。しかし、この引力の原因をヘリウムが空孔を膨張させた歪場と銅との相互作用ではないかと仮説を立てて検証している。

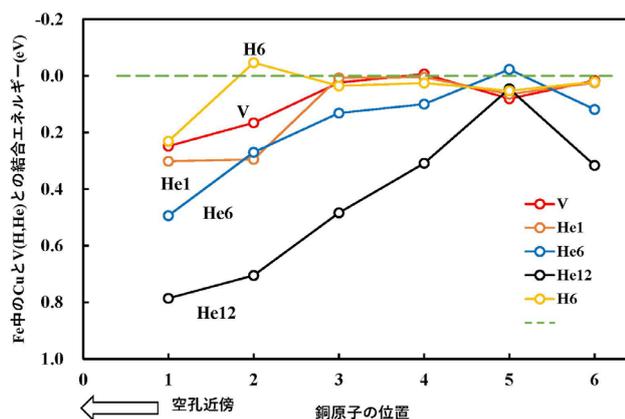


図 3: 水素およびヘリウムを捕獲した鉄空孔と銅の結合エネルギー。

4. まとめ

鉄空孔に捕獲される水素は最大で 6 個であるのに対し、ヘリウムは計算上何個でも捕獲される。鉄空孔および水素やヘリウムを捕獲した鉄空孔と銅との結合エネルギーを計算した。銅は空孔に近い位置が安定である。また、水素ではあまり影響しないが、ヘリウムを捕獲した空孔にはヘリウムが多いほど銅との間に強い引力がはたらくように見える。この原因は空孔周囲にできるヘリウムによる膨張の歪場ではないかと考えている。

黒鉛中での水素同位体の拡散

Hydrogen isotope diffusion in graphite

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 *的場史朗、河村成肇、砂川光

高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 牧村俊介

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 赤丸悟士、原正憲

1. 緒言

大強度陽子加速器施設 J-PARC では、加速された陽子と標的との核反応により生じる様々な 2 次粒子をビームとして取り出して多種多様な研究に利用している。J-PARC は 3 つの陽子加速器と 4 つの実験施設で構成され、物質・生命科学実験施設 MLF¹⁾では、等方性黒鉛（東洋炭素 IG-430U）がミュオンを生成する標的として用いられている。標的やその近傍では陽子線照射による核反応によって様々な核種の放射能が生じる。特に、標的材料である炭素の核破砕反応で生成するトリチウムは 12.3 年という比較的長い半減期を持ち、また拡散により標的外への放出リスクもあるため、放射線安全の観点から特に注意すべき対象である。MLF の陽子ビームパワー 1 MW のビーム強度では、トリチウムは年間 0.5 TBq が生成されると見積もられる。1 MW 運転時の標的温度約 700°C での拡散速度は非常に遅いと考えられるため、その生成されたトリチウムの大半は標的中に留まると考えられる。また、標的の設計寿命は 10 年程度であるため、数 TBq のトリチウムを内包した使用済み標的が将来的には数個発生する。したがって、保管状態における標的のトリチウム拡散・放出挙動の理解は、使用済み標的の長期保管の安全性の観点で非常に重要である。本研究の目的は黒鉛におけるトリチウム放出機構の包括的な理解を目指すものである。

我々は、これまでに水素研の保有するイオン注入装置を用いて 3 keV トリチウムイオンビームを黒鉛 IG430 試料に照射し、電離箱内でのトリチウム放出を計測してきた。放出量計測データの理解のためには、イオン注入時の初期トリチウム位置深さ分布を正確に求めることが重要であり、これまでに我々は 3 keV 重水素イオンを注入された炭素材料の重水素深さ分布を測定した。3 keV 軽水素イオン注入の深さ分布の測定と比較することで、トリチウムイオン注入深さ分布について高い精度で推定することが可能となる。一方、水素が炭素内部でどのような化学状態で固定されているのかを知ることも動態解明のためには重要である。黒鉛は一般的に炭素結晶の活性端が多く、高い結合力で水素等を捕獲しやすい。そこで活性端が非常に少ない単結晶のダイヤモンドに水素イオンビームを照射して質量分析を行い、黒鉛と比較することで炭素材料中での水素の化学種同定を試みた。

2. 実験

水素研の保有するイオンガン(AGIC-3、AVC 社)を用いて、3 keV 軽水素分子イオンを黒鉛 IG430 試料に、3keV 重水素を CVD ダイヤモンド結晶に照射した。試料の大きさはいずれも 5 mm 角、厚さ 1 mm である。図 1 は照射後の試料の写真である。どちらの試料においても可能な限り試料全体にイオンビームが照射するようにイオンガンのビーム条件を設定し、照射電流は約 3 μ A 程度、照射時間は約 6 時間である。IG430 については、イオン照射部から外れた個所に試料を追加で設置し、照射試料と同等の水素気体を暴露させた。照射試料及びイオン照射せずに軽水素気体に暴露させた黒鉛試料を若狭湾エネルギー研究センターに移送し、二次イオン質量分析器

(IMS-6F、アメテック社)を用いて 40 keV の Cs イオンを打ち込んで放出された二次イオンのうち、炭素(質量電荷比 m/z が 12)及び炭化水素(同 13、重水素注入ダイヤモンドの場合は 14)の強度比の深さ分布を測定することで炭素と炭化水素の深さ分布を計測した。

3. 結果と考察

図 2 は、軽水素イオン照射後黒鉛とその隣に設置した軽水素気体暴露の黒鉛試料における質量数 12 と 13 の比の深さ方向分布を示している。横軸は Cs イオンの照射時間であり深さに比例する。質量電荷比 13 の信号は、天然炭素同位体である ^{13}C (存在比 0.0107)及び炭化水素 CH によるものである。イオン照射黒鉛試料では、気体暴露の試料と比較して表面付近で天然同位体比を大きく超える信号が測定されており炭化水素として水素が固定されている可能性が示唆された。

ダイヤモンド資料についても同様の測定を行ったが、質量分析の Cs イオンビーム照射による放電により深さ方向の分布の測定ができなかった。今後は重水素イオン注入黒鉛試料を用いて同様の二次イオン質量分析測定や他の分析手法による測定を行い、黒鉛内部の水素化学状態の解明を行なっていく予定である。

4. まとめ

黒鉛試料内部における水素同位体の化学種同定解明へ、質量分析のアプローチから検討を開始した。炭化水素の収量は水素イオン照射によって増大し、黒鉛内部での化学状態の情報が得られた。ダイヤモンド試料についてはチャージアップが比較的少ないとされるグロー放電発光分光装置を用いた計測によつての深さ方向分析を進めていく予定である

5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの令和 5 年度一般共同研究の助成と、関係各位の指導のもと実施されました。

6. 引用文献

(1) H. Takada, *et al.*, Quant. Beam Sci. 1(2), 8-1-8-26, (2017).

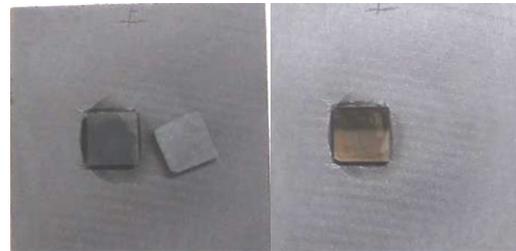


図 1 軽水素イオン照射後の黒鉛 IG430 と水素ガス暴露 IG430(左)及び重水素イオン照射後の CVD 単結晶ダイヤモンド。

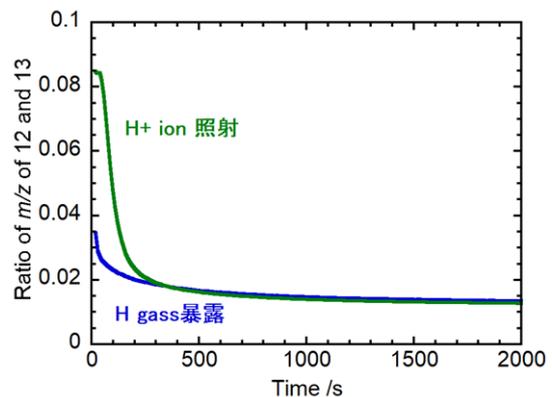


図 2 軽水素イオン照射後 IG430(緑線)及び軽水素気体暴露のみ IG430(青線)の深さ方向の質量数 12(炭素)と 13(天然比 0.01)の

ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性

The environmental dependence of tritium desorption from stainless steel and aluminum alloy

原子力機構 J-PARC センター 原田 正英*、増田 志歩
富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 原 正憲

1. 緒言

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) では、3GeV 1MW (2024 年 5 月末時 : 0.95MW) の陽子ビームを水銀標的に照射し、核破砕反応により発生する中性子を利用して、共用実験を行っている。健全性確保のために毎年行っている水銀標的容器の交換の際に、核破砕生成物であるトリチウムが大気中に放出されることが問題となっている。水銀中で発生したトリチウムが、水銀標的容器交換時に大気中に放出されるまでの過程は、不明な部分が多く、定量的な議論が難しい。また、水銀標的容器以外でも、ステンレス製容器、アルミニウム合金製容器からのトリチウム放出が懸念される。

そこで、本課題は、水銀中に発生したトリチウムが大気中に放出されるまでの挙動を明らかにすることを目的とし、2019 年度から研究を始めてきた。2021~2022 年度は、アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化、トリチウムを用いた水素・水間における同位体交換速度の測定準備を行い、2023 年度は、アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化試験の継続分、2023 年度から 2024 年度にかけては、アルミニウム合金及びステンレス材からトリチウム放出速度の定量化試験を行ったので、報告する。

2. 実験

アルミニウム合金及びステンレス材からのトリチウム放出速度の定量化試験は、1 cm 角厚さ 1mm の 2 種類のアルミニウム合金 (純 Al:0.229 g、A1050:0.259 g) と 3 種類のステンレス系合金

(SUS304:0.649 g、SUS316:0.690 g、純鉄:0.745g) を用意し、200℃での加熱脱気後、トリチウムガス中に 100℃、5 時間暴露し、その後、純水中に置いた。定期的に、その純水を抽出し、液体シンチレーションカウンターにて、トリチウム濃度を測定し、トリチウムの純水への滲出



図1 トリチウム暴露装置

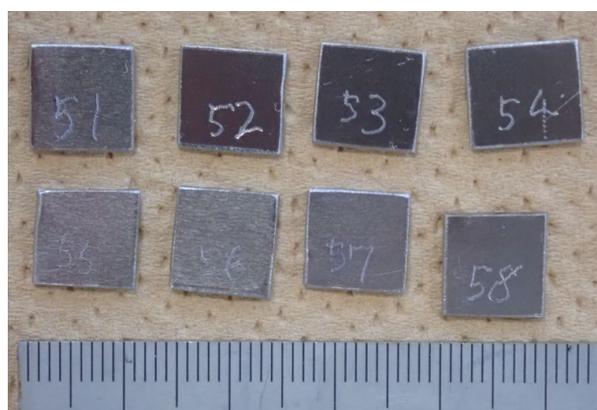


図2、試料 (純鉄) の写真

量の時間変化を測定した。図1に、トリチウム暴露装置を示す。図2には、使用した試料の一例（純鉄）を示す。

3. 結果と考察

結果を図3に示す。2種類のアリミニウム合金と純鉄から純水中に移行するトリチウムは、12日程度で、飽和し（全量放出）、それ以降、純水中のトリチウム濃度は増えないことがわかった。一方、2種類のステンレス合金は、90日たっても、純水中に進出室付けることがわかった。この理由を明確化するために、拡散シミュレーションを行った。その結果を図4に示す。定性的な傾向は、実測値とよく合っており、トリチウムの滲出量の時間依存性は、試料中の拡散速度の違いであることが分かった。

4. まとめ

2種類のアリミニウム合金と3種類のステンレス系合金を用いて、トリチウムの滲出速度の時間依存性を測定し違いを明らかにした。拡散シミュレーションから、拡散速度の違いに起因することも分かった。このことは、J-PARCの水銀標的からのトリチウム放出の時間依存性を明らかにする良い手がかりとなる。

今後は、液体金属からの移行量の測定など、J-PARCの水銀標的からのトリチウム放出過程を明らかにする実験を行いたい。

5. 謝辞

本研究の円滑な遂行にあたり、ご協力いただきました富山大学水素同位体科学研究センターのスタッフの皆様には感謝いたします。

また、試験片の準備に協力いただいたJ-PARCセンター物質・生命科学ディビジョン共通技術開発セクションのスタッフの皆様には感謝いたします。

6. 引用文献

なし

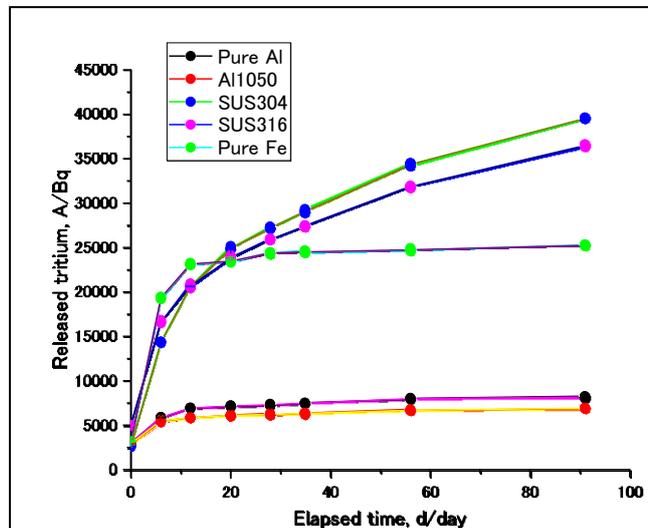


図3 水中へ浸出したトリチウムの時間推移の測定値

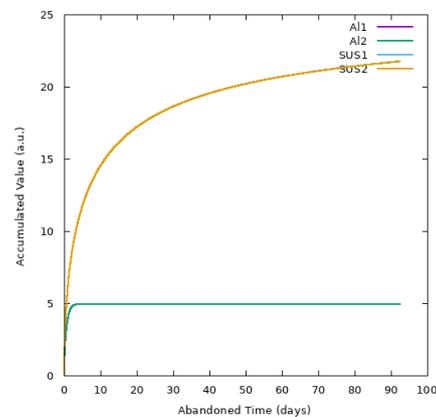


図4 水中へ浸出したトリチウムの時間推移の計算値

CO₂分離におけるゼオライト膜の調製条件の検討

Influence of preparation conditions of zeolite membrane for carbon dioxide separation

岐阜大学 高等研究院 近江靖則*

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

1. 緒言

化石エネルギーに変わるグリーンエネルギーの一つとして、「水素」が注目されている。その水素をよりどのように生成するかにより、グレー水素、ブルー水素、グリーン水素に分類される。グレー水素は、石油、天然ガスあるいは石炭といった化石資源から抽出される水素であり、グレー水素の生成の際に出てくる二酸化炭素 (CO₂) をきちんと処理し、大気中の CO₂を増やさないように処理した場合、ブルー水素と呼ばれ、グリーン水素は再生可能エネルギーを使って水素を生成するものである。日本では再生可能エネルギーによってつくられる電気が限られているため、グリーン水素の生成は難しく、ブルー水素の生成が現実的であると考えられる。しかし、CO₂をいかに効率的に分離回収するかが問題である。そこで、CO₂を分離回収するために、規則的な細孔構造を有し、吸着剤として用いられるゼオライト膜を適用することを念頭に、ライフサイクルアセスメントを考慮してより簡易で効率的な CO₂の分離用ゼオライト膜の調製法を検討した。特に、CO₂と N₂を親和性の差を利用して CO₂を分離できることが報告されているアルミを含まないピュアシリカ MFI 型ゼオライト膜 (シリカライト膜) [1]について行った

2. 実験

種結晶および膜合成には、Si 源としてコリダルシリカ、有機構造規定剤として臭化テトラエチルアンモニウム(Tetrapropylammonium bromide : TPABr)、またはテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、硬化剤として水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した。SiO₂: TPABr : NaOH : H₂O = 1 : 0.1 : 0.2 : 0.2 : 44 のゲル組成を有する水性ゲル混合物を調製し、ポリプロピレン製三角フラスコに導入し 60°Cで 24 時間攪拌した。その後、オイルバス温度を 100°Cにして 4 日間の水熱処理し、得られた生成物を種結晶とした。また、sol-gel 法により支持体前駆体を調製し、十分に乾燥後、焼成することにより膜合成用シリカ支持体を得た。シリカライト膜は、シリカ支持体に種結晶を dip coating 法にて塗布し、0.1M TPAOH 水溶液に 30 秒間浸漬した。乾燥させた支持体を、3.0g の水とともにテフロン内筒に移し、オートクレーブに導入後 160°Cで 1 日間水蒸気処理 (steam-assisted conversion (SAC)) することにより、合成した。膜のキャラクタリゼーションは、XRD, SEM, 浸透気化実験(PV)より行った。

3. 結果と考察

まず、調製法が異なる 2 本の支持体を用い、silicalite-1 膜の合成を行った結果、調製法によらず合成に成功した。SEM 像観察より得られた膜はどちらも緻密層と結晶層から構成されており、支持体(a)および支持体(b)の膜厚は、それぞれ

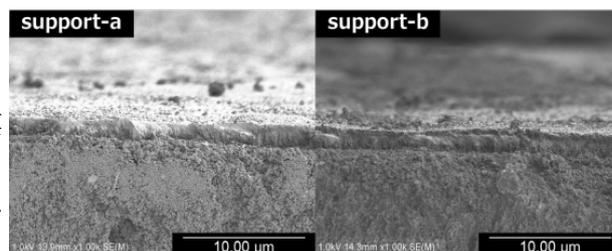


Fig. 1 膜の断面 SEM 像

れ 8.21 μm (緻密層 2.52 μm)、8.45 μm (緻密層 2.21 μm)であり、膜厚の差はあまりなかった (Fig. 1)。また、PV 試験より得られた膜の分離係数 α および透過流速 Flux [$\text{kgm}^{-2} \text{h}^{-1}$]は、それぞれ支持体(a)で、9.46、1.34、支持体(b)では 10.17、2.67 であり、透過流速に違いが観察された。この結果は、支持体(a)の細孔径が支持体(b)よりも小さいため、分離係数はほとんど変わらず、透過流速が高くなったものと思われる。

さらに、支持体(b)を支持体に、異なる粒子径を有する silicalite-1 (Seed-a, -b, -c, : 1.60, 1.09, 0.89 μm) を種結晶に用いて、膜合成における粒子径の影響について検討した。その結果、合成した膜の XRD パターンは種結晶の粒子径によらず、MFI 型ゼオライトに特徴的なピークを示したが、ピーク強度比は異なった(Fig. 2 (a))。7.9° に観察される(101)面に基づくピーク強度 $I(101)$ と b 軸配向を示す 8.8° の(020)面ピーク強度 $I(020)$ の比 $I(101) / I(020)$ を比較したところ、Seed-a と Seed-b, c とは異なり、Seed-a を用いて得られた膜はより b 軸配向した膜と予想される。また、SEM 像観察から、いずれの場合も膜表面には隙間なく結晶が形成されていた (Fig. 2 (b))。表面の結晶サイズは、種結晶の結晶径が小さくなるにつれ、小さくなった。膜厚は、それぞれ、4.6、6.9、5.3 μm であった。なお、Seed-c を用いた場合のみ、膜が支持体から剥離した。膜が剥離しなかった膜で減圧試験の結果 1.8 kPa まで減圧できたもののみ PV 試験を実施した。膜の分離性能は、種結晶に Seed-a よりも Seed-b を用いた場合、 α は高く、Flux は低い値を示し、Seed-b を用いたほうが緻密な膜であることがわかった(Seed-a : α 2.74, Flux 4.30 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, Seed-b: α 14.17, Flux 1.69 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)。

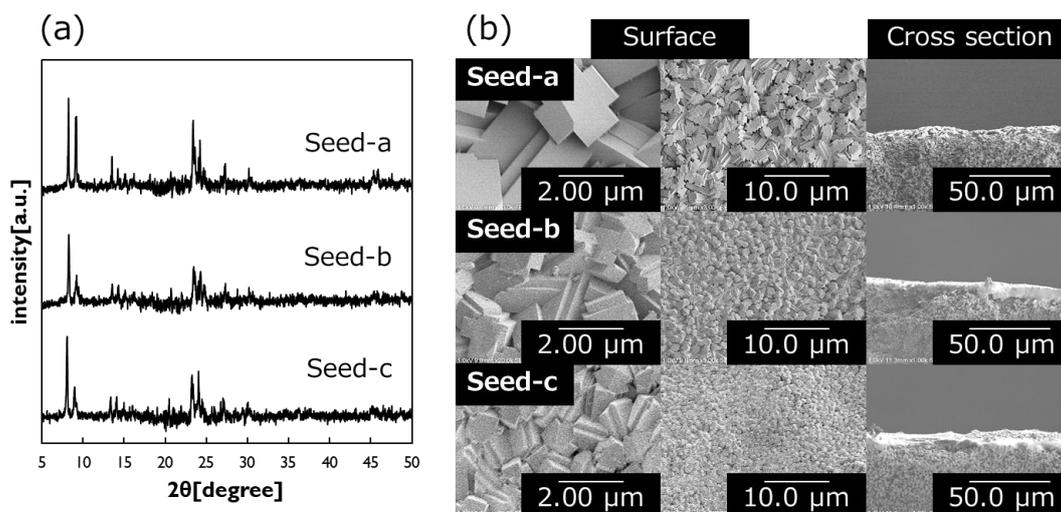


Fig 2 種結晶の粒子径を変化させて得られた膜の(a)XRD パターンと(b) SEM 像

4. まとめ

本研究により、以上の結果より、種結晶の粒子径が小さいほど、種塗布時に支持体表面ばかりではなく、支持体細孔内に担持され、また SAC 処理時に種結晶がより溶解し、支持体とともに膜よりも結晶の形成が有利になったため、膜が剥離したものと考えられる。このことより、膜合成において、支持体の細孔径より種結晶の粒子径を大きくする必要があることが明らかとなった。

5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。

高付加価値化合物への高効率変換を指向するゼオライト触媒の多機能化 Mult functionalization of zeolite catalysts for C1 conversion to value-added chemicals

富山大学 学術研究部工学系 保田修平*、椿範立

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 阿部孝之、田口明

1. 緒言

炭素循環 (CR) プロセス実現のため、近年世界規模での CR に関連した研究開発注目されている。中でも、CO₂ を原料として捉え、直接高付加価値化合物へと変換させる触媒プロセスの実現は CR に必要不可欠である。一方、CO₂ は非常に安定な化合物であり、これら触媒の開発には非常にチャレンジ性が富んでいる。CO₂ から芳香族などの高付加価値化合物を合成させるには、前段でダイレクト FT (逆水性ガスシフト反応とフィッシャー・トロプシュ合成を経て炭化水素を合成) やメタノールを合成する触媒プロセス、後段でゼオライトを組み合わせる必要がある。今なお後段のゼオライト触媒との組み合わせ手法は確立されていない。前段との反応温度相違、また、ゼオライト構造の特異性の観点から、高効率転換を目指すにはさらなる組合せ手法の開発が必要不可欠である。本研究課題では、金属種触媒とゼオライト触媒を組み合わせる手法を新規開発し、従来の触媒システムでは成し得ない新規 CO₂ 高効率転換触媒プロセスを創生することを目的に実施した。具体的には、以下の 2 点について実施した。

実施内容-1 : Fe 系触媒とゼオライト触媒の混合

実施内容-2 : Fe 系触媒におけるアルカリ金属種の含有量の影響

実施内容-1 では、Fe 系触媒とゼオライト触媒の混合について検討した。反応の結果から、ゼオライトの酸点は Fe 系触媒との距離が近づくことにより被毒されたような結果が得られた。そこで、実施内容-2 では、上記実施内容-1 で得られた結果から、ゼオライトの酸点を被毒したと考えられる Fe 系触媒のアルカリ金属種の含有量が CO₂ 転換活性に与える影響について系統的に調べた。本報告では、実施内容-2 で検討した内容について報告する。アルカリ金属種の添加量の違いにより、C-C 結合促進による液体燃料合成選択性、或いはアルコール類合成選択性が大きく変化することが明らかとなった。

2. 実験

本実施内容で用いた Fe 種触媒は共沈法により調製した。各金属硝酸塩 Fe(NO₃)₃·9H₂O および Cu(NO₃)₂·3H₂O を溶解させた水溶液を調製し、金属水溶液をアルミニウムイソプロポキシドが溶解したイソプロパノールに所定のモル比 (Fe:Cu:Al=6:1:2) となるように滴下し、その後 pH9.5 となるようにアンモニウム水を添加した。得られた固体を洗浄、乾燥、焼成し、FeCuAl 触媒を得た。その後、アルカリ金属種源としてとして K 種を所定の担持量 x wt% となるように含浸担持、乾燥、焼成を経て K(x)/FeCuAl ($x = 0.2 - 9.8$) 触媒を得た。

CO₂ 水素化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 0.25 g、ガラスビーズを反応管に充填し、H₂ 流通下 (60 mL min⁻¹)、大気圧で 400 °C、6 h で還元操作を行い、その後反応ガス (H₂/CO₂=3.0) に切り替え反応を開始した。

3. 結果と考察

K(x)/FeCuAl 触媒を 330 °C、5 Mpa、 $W/F = 1 \text{ g g mol}^{-1}$ の条件下で反応を実施した (Fig. 1(A))。K 担持量を 0.2wt% から 9.8wt% まで増大させると、CO₂ 転化率および C₅₊ 選択率は向上していき、一方で CO 選択率は減少した傾向が一部確認された。K 担持量が 1.6wt% 以上では C₅₊ 炭化水素が主な生成物であった。K 担持量が 3.5wt% のとき、CO₂ 転化率および C₅₊ 選択率は最大値を示し (CO₂ 転化率 44.5%、C₅₊ 選択率 44.0%)、CO 選択率は最低値 5.3% を示した。K 担持量を 3.5wt% よりも増大させても CO₂ 転化率の向上せずに低下し、K 担持量 9.8wt% のとき、CO₂ 転化率は最低値 18.8%、CO 選択率は最大値 21.0% を示した。興味深いことに EtOH 選択率も K 担持量に大きく影響されていることが確認された。K 担持量増大に伴い EtOH 選択率は増大していき、K 担持量が 1.6wt% のとき最大値 28.7% を示した。C₅₊ 炭化水素および EtOH の空時収量 (それぞれ $STY_{C_{5+}}$ 、 STY_{EtOH}) を算出し、K 担持量の影響について検討した (Fig. 1 (B))。K 担持量に火山型の挙動を示し、 $STY_{C_{5+}}$ は K 担持量 3.5wt% のとき、最大値 $632 \text{ g}_{CH_2} \text{ kg}_{cat} \text{ h}^{-1}$ (このとき、CO₂ 転化率 44.5%、C₅₊ 選択率 44.0%) を示し、 STY_{EtOH} は K 担持量 1.6wt% のとき、最大値 $603 \text{ g}_{EtOH} \text{ kg}_{cat} \text{ h}^{-1}$ (このとき、CO₂ 転化率 41.2%、EtOH 選択率 28.7%) を示した。以上 K 担持量の結果から、C-C 連鎖反応を促進させる活性サイト、含酸素化合物 EtOH の生成を促進させる活性サイトの制御に K 担持量が影響していることを見出した¹⁾。

4. まとめ

CO₂ 水素化反応において、Fe 系触媒に対するアルカリ金属種が触媒活性中心形成に大きく影響を与えることを明らかにした。この研究内容は、ゼオライト酸被毒の原因の一つであるアルカリ金属種の空間的制御方法、反応機構に新たな知見を与えることに繋がると考えている。

5. 謝辞

本研究は水素同位体科学研究センターの皆様のご協力と一般共同研究の助成のもとで実施した。ここに深く御礼申し上げます。

6. 引用文献

(1) Xiang, W., Yasuda, S., Tonooka, M., Yang, W., Tsukamoto, K., Liu, G., Yang, G., Gao, W., Tsubaki, N. *Appl. Catal. B*, **369** (2025) 125157.

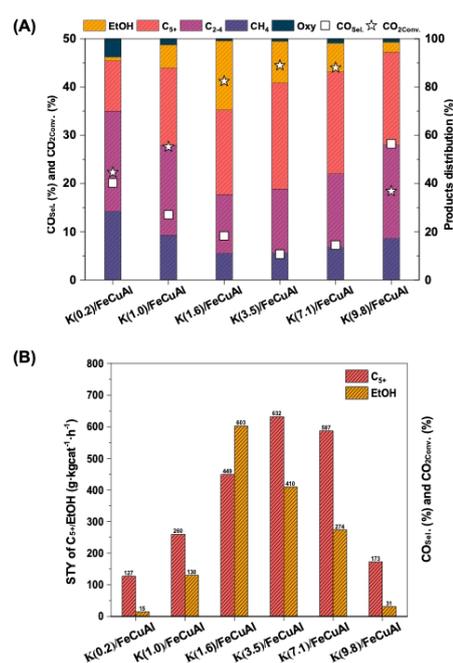


Fig. 1 Product distributions of (A) K(x)/FeCuAl and (B) STY of C₅₊ and EtOH from K(x)/FeCuAl catalysts. Reaction condition: 330 °C, 5.0 MPa, TOS = 6 h, W/F=1 g·h·mol⁻¹, H₂/CO₂/Ar = 72:24:4.