

平成25年度  
共同研究成果報告書

富山大学  
水素同位体科学研究センター

## まえがき

昨今の日本では長いデフレからの脱却と強い経済再生への兆しが見えてきている。これは昨年首相に就任した安倍晋三氏を中心として推進しているアベノミクスによる株高・円安の効果が表れているためだと言われている。このアベノミクスとは、大胆な金融緩和、積極的な財政政策、民間投資の喚起の3本柱からなり、よく「3本の矢」として例えられている。

「3本の矢」の起源は、御承知のように戦国武将の毛利元就が3人の息子(隆元、元春、隆景)に「1本の矢ではすぐに折れてしまうけれども、3本を束ねれば簡単に折れない。だから3人が力を合わせて毛利家を守れ」と諭した故事に由来している。つまり矢が3本あるだけではダメで、その3本を束ね合わせることが重要だということを意味する逸話である。ところでこの逸話は、毛利元就が死ぬ間際に3人の息子を枕元に呼んで遺言として聞かせたとよく紹介されるが、実はどうも違うようだ。と言うのも元就は1571年に74歳で亡くなったが、長男の隆元はそれより8年前の1563年に40歳の若さで亡くなっているからだ。

話は少し脱線したが、20世紀後半からエネルギー・環境・資源の「3本の矢」は私たちが直面している地球規模の重要な解決課題である。これら個々の矢は独立した問題として存在するのではなく、相互に深く関連している。例えば、石油・石炭等の資源が枯渇すれば、エネルギーの生産はままならない。また、それら資源をエネルギーとして利用すれば、大気汚染等の環境問題が発生する。即ち、個々の矢を束ね合わせて包括的な解決策を早急に打ち出す必要があった。その切り札として原子力発電がもてはやされたが、東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故は、それが幻想であることをまざまざと見せつけた。そればかりか、今後長い年月をかけて放射能という人類の大敵と闘わなければならない悲劇的な状況をもたらしている。一方、太陽光や風力を利用した自然エネルギーは、資源・環境問題を伴わず、万が一の事故においても破局的な事態を招かない理想的なグリーンエネルギーとして捉えられている。しかしながら、現状において生産できるエネルギーは僅かであり、到底人類を十分に養うまでには至っていない。それ故、エネルギー・環境・資源の「3本の矢」を束ねて解決できる画期的な方策、「グリーンイノベーション」の構築が早急に求められている。

本センターでは平成11年の設立以来、このグリーンイノベーションとしての水素エネルギー、核融合エネルギー、及び両者を有機的に統合した「新水素エネルギー」に関する研究開発を既に推進してきた。また5年前より、この「新水素エネルギー」社会実現に向けたユニークで意義ある共同研究拠点形成への新たな取り組みを本格的にスタートさせた。再生可能エネルギーである「新水素エネルギー」の研究拠点として今後も本センターが重要な役割を担うために、皆様のご協力とご尽力を引き続き賜れますようお願い申し上げます。

平成26年4月

水素同位体科学研究センター 阿部 孝之

# 目 次

## 一般共同研究

第一原理計算による金属空孔中の水素に関する研究

九州大学・応用力学研究所 大澤 一人 …………… 1

不定比型金属間化合物の格子欠陥における水素原子の貯蔵

東京大学・大学院工学系研究科 徳満 和人 …………… 3

Pt-Ru-C 三元電極触媒の反応選択性に関する研究

長岡技術科学大学・工学部 梅田 実 …………… 5

微粒子操作を利用した迅速で高感度な免疫測定法の開発

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科 安川 智之 …………… 7

トリチウムオートラジオグラフィによる金属材料中の水素の挙動解析

茨城大学・工学部 伊藤 吾朗 …………… 10

スパッタリング法を用いた新規高活性触媒の開発

富山大学・大学院理工学研究部（工学） 椿 範立 …………… 12

有機薄膜太陽電池を用いた水素エネルギー変換

名古屋工業大学・大学院工学研究科 青木 純 …………… 14

水素環境下における Mg 合金の疲労き裂進展機構に関する研究

岐阜大学・工学部 植松 美彦 …………… 16

LSC/MC 手法の開発による  $^3\text{H}$  計測の高精度化と他の  $\beta$  核種への応用

長岡技術科学大学・工学部 阿蘇 司 …………… 18

バレルスパッタリング法を用いた新規パラジウム触媒の開発

富山大学・大学院理工学研究部（理学） 宮澤 眞宏 …………… 20

触媒を用いたトリチウムの捕集・回収に関する速度論的研究

静岡大学・大学院理学研究科 大矢 恭久 …………… 22

金属ナノ粒子の水素吸蔵評価と機械部品の水素脆化対策への適用研究

富山大学・大学院理工学研究部（工学） 小熊 規泰 …………… 24

**水素同位体科学研究センター**

**一般共同研究成果報告書**

# 第一原理計算による金属空孔中の水素に関する研究

## Study on hydrogen in metal vacancy by first-principle simulations

九州大学応用力学研究所 大澤一人\*

富山大学水素同位体科学研究センター 波多野雄治

### 1. 緒言

核融合炉材料は重水素(D)と三重水素(T)のプラズマによる照射を受ける。特に、国際熱核融合実験炉(ITER)ではダイバーターと呼ばれる部位に最も激しいプラズマ照射を受ける構造になっている。そこで、高融点で耐摩耗性に優れ水素溶解度が低いタングステン(W)でダイバーターを被覆し保護することが計画されている。Wの結晶にはほとんど水素(水素同位体)は吸蔵されない。しかし、実際は照射によってできる空孔など格子欠陥には相当の水素同位体が保持されることもわかってきており、放射性同位体Tの残留量や回収方法が問題になっている。さらに密度汎関数法に基づいた第一原理計算ではW空孔中の水素の安定構造は他のBCC金属空孔には見られない特異な構造をとることも分かってきた<sup>(1-2)</sup>。本研究ではW空孔と水素同位体ごとの結合エネルギーを計算しその違いを示す。同位体交換法はTの放出・回収に有効な方法の1つと考えられているが計算結果はその理論の構築に貢献できるものと考えられる。また、W以外のB2型合金空孔でも同じような水素の特異な安定構造が見つかり始めた。その結果は一般的な金属水素系の基礎的な研究にも貢献し新しいタイプの機能性材料研究にも発展する可能性があると考えている。

### 2. 計算方法

計算には第一原理計算の汎用ソフトVASPを使った。W結晶およびB2型合金の計算には格子点が54個のスーパーセルを使った。電子系と格子系の緩和を繰り返して個々の原子に働く力が $0.003\text{eV}/\text{\AA}$ 以下になるまで続けた。また空孔内の水素の安定構造を決定する際には水素の初期配置は乱数を使って与え、正しい安定構造を見逃さないように工夫した。ポテンシャルにはGGAタイプのPBEポテンシャルを使って計算した。水素同位体の零点振動エネルギーは水素同位体の位置を平衡点の周囲で僅かに動かしてエネルギーを計算し、調和近似を仮定して計算した。

### 3. 計算結果と考察

普通のBCC金属空孔では水素はO-siteと呼ばれる位置の近傍が安定で図1(a)のように最大で6個まで捕獲されると言われてきた。確かに鉄空孔などはこのモデルによく一致する。しかしW空孔では図1(b)のようなO-siteから大きくずれた特徴的な安定構造を持つ。水素のずれは格子定数の18%程度にもなる。そのため空孔内には隙間が作られるので、6個以上の水素が捕獲可能になる。計算上は最高で12個の水素が捕獲されることが示された。

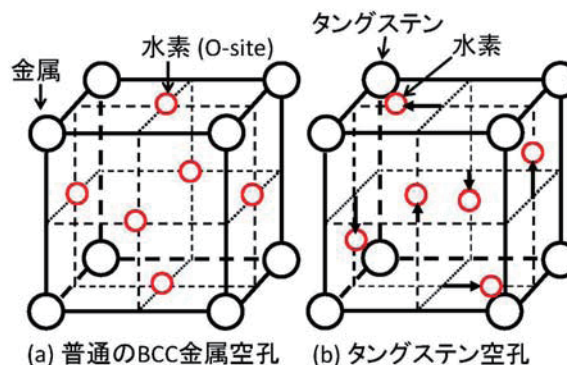


図1: 空孔内の水素6個の安定構造。(a)普通のBCC金属空孔。(b)W空孔中の特異な構造。

水素同位体の零点振動エネルギーを考慮することで、W 空孔と各水素同位体の結合エネルギーが計算できる(図 2)。H の方が T より W 空孔との結合エネルギーが大きい。これは軽い水素同位体の方が空孔に捕獲されやすいことを示唆しており、同位体交換法によって T が除去できる可能性を示している。

Al 系合金(Fe, Co, Ni と Al)は BCC 構造と似た B2 型の結晶構造を持つ。この合金中の空孔に捕獲される水素の安定構造と結合エネルギーを計算した。NiAl は大量の空孔が形成されることで知られている。しかし、この空孔中の水素はエネルギー準位が高く不安定である。一方で FeAl 合金では水素は Al 空孔中も Fe 空孔中も共に安定で水素が捕獲される可能性がある。特に、Al 空孔では図 3 のように水素との結合エネルギーが大きい。そして図 1(b)に示したように W 空孔と同様の水素の構造が見られる。合金空孔でも特異な水素の構造が見つかったことになり、核融合炉材料以外の一般的な金属水素系の研究にも貢献できる可能性がある。また FeAl は十分に多くの水素を保持する能力があるので W 空孔中の水素の模擬実験試料としての用途を考えている。

#### 4. まとめ

核融合炉材料として有望な W 空孔と水素同位体との結合エネルギーを計算した。軽い同位体の方が空孔との結合エネルギーは大きいので、同位体交換が起きる可能性を示唆している。また FeAl 合金の空孔に捕獲された水素の構造は W 空孔の水素と同様の特異な構造をしている。

#### 5. 謝辞

本研究は平成 25 年度の富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究(HRC2013-1)のご支援により実施されました。ここに厚くお礼申し上げます。

#### 6. 引用文献

- (1) K. Ohsawa, J. Goto, M. Yamakami, M. Yamaguchi, and M. Yagi, Phys. Rev. B 82, 184117 (2010).
- (2) K. Ohsawa, K. Eguchi, H. Watanabe, M. Yamaguchi, and M. Yagi, Phys. Rev. B 85, 094102 (2012).

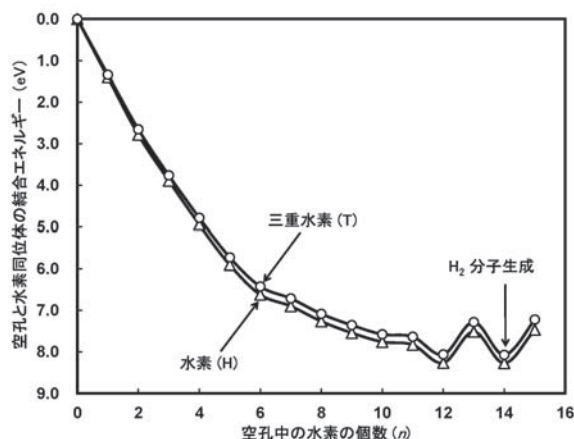


図 2:W 空孔と H および T の結合エネルギー。

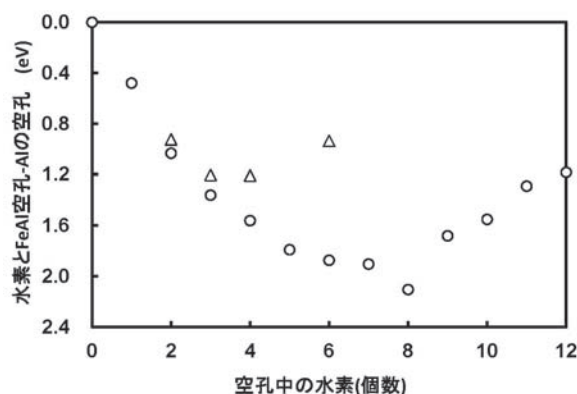


図 3:FeAl 合金(Al 空孔)と水素の結合エネルギー。○は最安定構造、△は水素を O-site 近傍に配置した時のもの。

## 不定比型金属間化合物の格子欠陥における水素原子の貯蔵

### Hydrogen storage in lattice defect of non-stoichiometric intermetallic compound

東京大学生産技術研究所 徳満和人\*、森田一樹  
 滋賀県立大学工学部 宮村弘、B.Jeyadevan  
 富山大学水素同位体科学研究センター 原正憲

#### 1. 緒言

Fe, Co, Ni-Al合金はCsCl構造の $M_xAl_{0.5}$ をもち、 $X < 0.5$ の領域においてM原子が欠損する不定比化合物を有する。非化学量論組成をもつ不定比化合物は酸化物等で顕著であるが、金属系では上記3合金がほぼ唯一のものである。欠損量はNi系で最大であり、全体の原子濃度の約9%、例えばAlの常温における熱平衡空孔濃度の約 $10^{11}$ 倍に達し、工学的な実効性が期待される。本研究では第一期計画として、この格子欠陥に水素を貯蔵し得るか否かを検討してきた。答えは、“否”または“難”であり、“場所”の提供は“捕捉”されることを約束するものではなかった。

#### 2. 計画の概括

第一期は三か年にわたって下記の題目で行った。

23年度：「不定比欠損型格子欠陥を利用したNiAl合金における水素原子の高密度貯蔵」

24年度：「不定比欠損型格子欠陥を有する金属間化合物における水素貯蔵の探索」

25年度：「不定比型金属間化合物における水素原子の貯蔵」

題目の変遷は、内容の移行と進展を示している。対象とする化合物は、初年度はNi-Alの二元系を、二年度以降は、水素との親和力を制御するためにチタンとジルコニウムを添加した三元系を、次いでCo-Al系、Fe-Al系を行った。当初、水素吸収測定には高真空PCT装置と昇温脱離装置を用いたが、水素吸収を有意な精度で測定することはできなかった。この理由として、①選定した合金は水素を吸収しない、②水素平衡圧が高く、ガス法では適用できる圧力が不十分であった、③活性化条件が不適切であった等が考えられた。そこで、電解チャージ法の適用を検討し、この方法による水素吸収を試みた。システムの模式図を図1に示す。この手法は、電圧や電流を制御することによって、ガス圧に換算して100気圧程度の水素導入力を容易に達成することができ、また、試料表面における発泡現象を通して、水素の導入や放出をその場観察で可視化できるという特徴を有している。システムは石英製のセルと正・負極、及びポテンシオメーターで構成され、正極には純ニッケルの網目状プレートを、負極には測定試料（12mm×12mm×1.0mm tのプレート）を用いた。各極には純ニッケル線をスポット溶接し通電している。試料は、所定の組成に配合した純金属の原料を真空高周波溶解

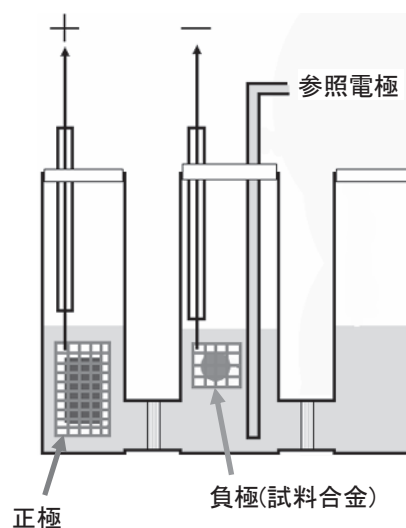
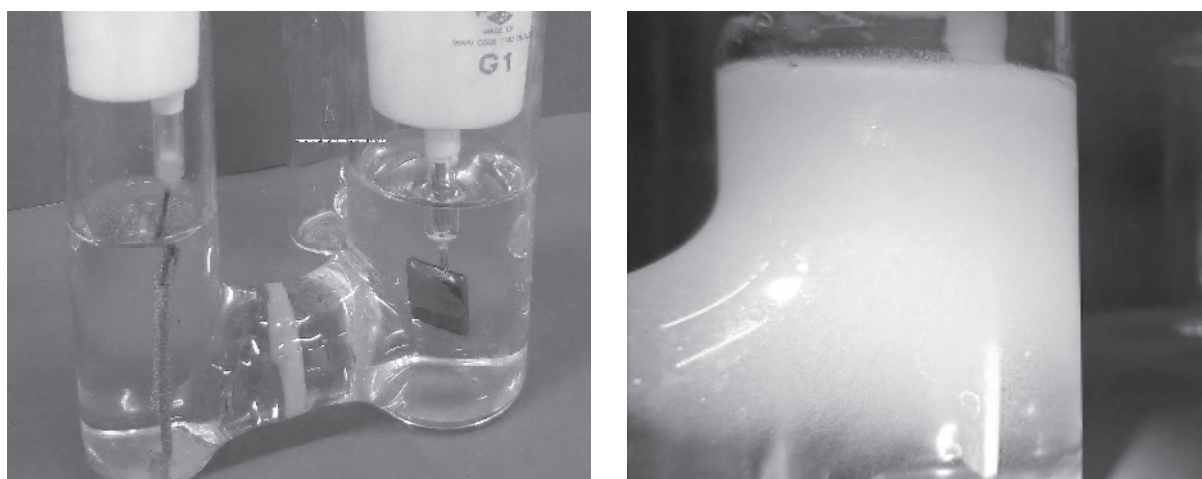


図1. 電気化学的測定用の開放型セル.

鑄造でインゴットを作製した後、放電加工で角柱を切り出し、次いでファインカッターで各チップに切断し、研磨工程を経て上記サイズの鏡面とした。

図2に、電解チャージのセットアップ図と通電による発泡現象を示した。図2(b)に示すように、電解開始後、速やかに電極表面から小さなガスバブルが発生し、これにより電解液が白濁する。これは電解チャージによってアルカリ水溶液が電気分解され、試料電極(負極)で水素ガスとなり発泡現象として観測されることを示している。実験を行った合金は水素親和力の強い元素を含んでいないので水素を捕捉する力は弱く、水素貯蔵合金への発展は難しかった。



(a)

(b)

図2. 電解チャージによる発泡現象.

(a)システムのセットアップ. 左側がニッケル正極、右側が試料負極.

(b)通電による、試料負極(右側)における発泡に伴う電解液の白濁.



## Pt-Ru-C 三元電極触媒の反応選択性に関する研究

### Study of reaction selectivity at Pt-Ru-C electrocatalyst

長岡技術科学大学 工学部 梅田実\*、高橋勇太、白仁田沙代子

富山大学 水素同位体科学研究センター 阿部孝之、井上光浩

#### 1. 緒言

小型で軽量の直接メタノール燃料電池(DMFC)は、携帯機器用バッテリーとしての利用が期待されている。しかし、DMFC では供給されたメタノールや酸素が対極に達するメタノールクロスオーバー、および酸素クロスリークが起これ、発電性能が低下する<sup>1)</sup>。これは、電極触媒として使用されている Pt や Pt 系合金(例えば Pt-Ru 合金)上でメタノール酸化と酸素還元との競争反応が起こることに起因する。この問題に対し、これまで我々は酸素共存下でもメタノール酸化活性が低下しないアノード触媒の研究を行い、スパッタリング法で調製した Pt-Ru-C 触媒が特定の組成比においてメタノール酸化選択性を有することを見出した<sup>2)</sup>。この知見は DMFC の実用化に有用であるが、従来のスパッタリング装置では実用系で使用される粉体状の電極触媒を調製できない。そこで、本研究では微粒子表面の均一修飾が可能な「多角バレルスパッタリング法<sup>3)</sup>」の Pt-Ru-C 触媒調製法への適用を検討するために、本法における反応選択性の発現を評価した。

#### 2. 実験

##### 2-1. Pt-Ru-C 試料の調製<sup>2,3)</sup>

Pt-Ru-C 薄膜電極の調製では、Pt + Ru 複合ターゲット( $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$ 、Pt:Ru 面積比=1:1)と C ターゲット( $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$ )を同時に使用した。ターゲット面積比はターゲットカバーを用いて(Pt + Ru):C = 10:2 に設定した。基板として用いた金フラグ電極(直径 8 mm、厚さ 0.3 mm)は使用前にアセトンとミリ Q 水中で洗浄し、さらに逆スパッタリングにより基板中の不純物を除去した。この基板を 6 角バレルに導入し、バレルを真空チャンバー内に設置後、ロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて圧力が  $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下になるまで真空排気した。続いて、99.999%の Ar ガスをチャンバーに導入し、6 角バレルを固定して 30 分間スパッタリングを行った。Ar ガス圧、および高周波(RF)電源出力は  $0.4 \sim 5 \text{ Pa}$ (RF 電源出力は 100 W に固定)、 $30 \sim 195 \text{ W}$ (Ar ガス圧は 3 Pa に固定)で調節した。スパッタリング後、 $\text{N}_2$  ガスにより圧力を大気圧に戻し、試料を取出した。

##### 2-2. 電気化学測定

調製した Pt-Ru-C 電極の電気化学特性は Pt 板を対極、Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電極を参照極に用いて評価した。作用極である Pt-Ru-C 電極は、測定前に Ar ガスで飽和した  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中で電位掃引することによりクリーニングした(掃引速度:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ 、電位掃引範囲:  $-0.67 \sim 0.03 \text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ 、掃引回数: 100 サイクル)。この電極を用いてメタノール+酸素共存下のボルタムグラムを酸素飽和した  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3}$  メタノール中で測定した(温度:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、掃引速度:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ )。また、比較のために、メタノール酸化ボルタムグラムを Ar ガスで飽和した  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3}$  メタノール中で、酸素還元ボルタムグラムを酸素飽和  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中で測定した。

### 3. 結果と考察

図1の赤線はメタノール+酸素共存下で測定した調製試料のボルタムグラムを示す。Arガス圧: 3 Pa、RF電源出力: 30 Wの調製条件では、メタノール+酸素共存下のボルタムグラムはAr雰囲気下のメタノール酸化カーブ(緑線)に類似する(図1(A))。これに対し、調製条件を2 Pa、100 Wにすると、メタノール+酸素共存下の結果は酸素還元ボルタムグラム(青線)とほぼ一致する(図1(B))。これらの結果は、多角バレルスパッタリング法によりメタノール酸化反応選択性、あるいは酸素還元反応選択性を有する触媒の作り分けが可能であることを表す。そこで、反応選択性に及ぼす調製条件の影響を定量的に評価した。その結果、RF電源出力が50 W以下(Arガス圧: 3 Pa)において、Ar雰囲気下に対するメタノール+酸素共存下のメタノール酸化電荷量比率( $Q_{\text{MeOH} + \text{O}_2}/Q_{\text{Ar}}$ )は1に近い値を示した(図2(A))。酸素還元に関しては、0.4~2 PaのArガス圧(RF電源出力: 100 W)で酸素雰囲気下に対するメタノール+酸素共存下の酸素還元電荷量比率( $Q'_{\text{MeOH} + \text{O}_2}/Q_{\text{O}_2}$ )は1に近い値となった(図2(B))。これらの結果から、メタノール酸化選択性は低RF電源出力、酸素還元選択性は低Arガス圧で発現することがわかった。

### 4. まとめ

本研究から、多角バレルスパッタリング法では調製条件により反応選択性の異なるPt-Ru-C触媒を調製できることが明らかとなった。

### 5. 謝辞

本研究の成果の一部は、富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究によって得られたものである(HRC2013-03)。

### 6. 引用文献

- 1) M. Umeda, K. Sayama, M. Inoue, *J. Renewable Sustainable Energy* **3** (2011) 043107.
- 2) M. Umeda, Y. Matsumoto, M. Inoue, S. Shironita, *Electrochim. Acta* **101** (2013) 142–150.
- 3) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi, T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438–8445.

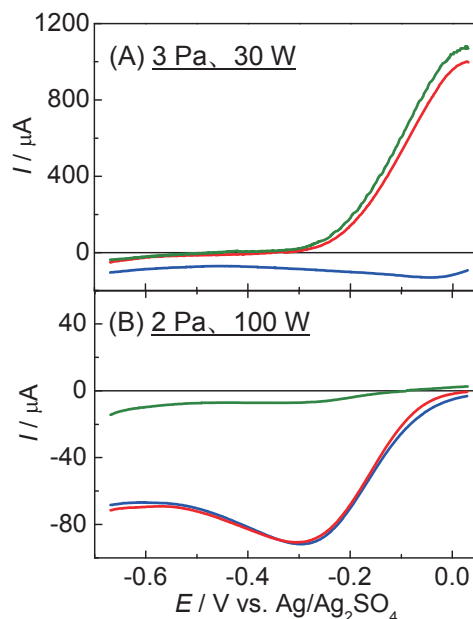


図1 メタノール+酸素共存下で測定したPt-Ru-C/Au電極(調製時のArガス圧、RF電源出力: (A) 3 Pa、30 W、(B) 2 Pa、100 W)のボルタムグラム(赤線)とAr雰囲気下のメタノール酸化(緑線)、および酸素還元ボルタムグラム(青線) (掃引速度: 10 mV s<sup>-1</sup>)。

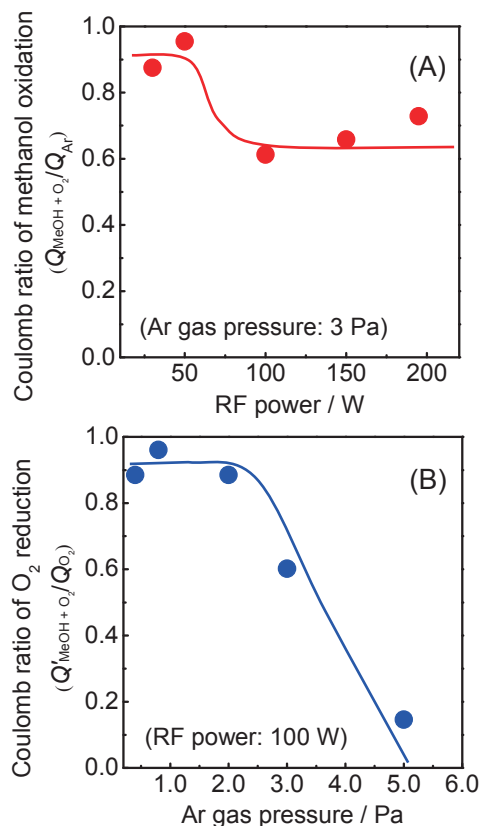


図2 (A) RF電源出力とメタノール酸化電荷量比率( $Q_{\text{MeOH} + \text{O}_2}/Q_{\text{Ar}}$ )の関係、(B) Arガス圧と酸素還元電荷量比率( $Q'_{\text{MeOH} + \text{O}_2}/Q_{\text{O}_2}$ )の関係。

## 微粒子操作を利用した迅速で高感度な免疫測定法の開発 Rapid and sensitive immunosensing based on particle manipulation

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 安川智之\*

富山大学水素同位体科学研究センター 阿部孝之

### 1. 緒言

イムノフェノタイピングは、悪性腫瘍の診断や予後予測のため様々な白血球の表面に発現する抗原の識別に用いられている<sup>1)</sup>。一般的には、抗体を用いて特定の表面抗原を蛍光ラベルし、フローサイトメトリーを用いて識別、分離される。近年では、簡便性と迅速性を求めて、マイクロ流体デバイスを用いた細胞母集団中からの特定の表面抗原発現細胞の分離が行われている<sup>2)</sup>。また、細胞捕捉の加速および捕捉率の向上を目指し、生体認識反応と誘電泳動 (DEP) による微粒子操作技術の融合が進められている<sup>3)</sup>。我々は、DEP による細胞操作法を利用して細胞母集団の中から特定の表面抗原を発現する細胞の識別を行ってきた<sup>4,5)</sup>。これは、印加電圧強度および周波数を制御してマイクロ空間内に異なる電場パターンを形成し、様々な細胞パターンを得る技術に立脚している<sup>6,7)</sup>。

本年度は、迅速で簡便に細胞の表面に発現する抗原を検出するために、四重極電極デバイスを用いた DEP により微粒子および細胞の海島状パターンの作製を行った。我々は、以前、四重極電極を用いた n-DEP により、微粒子の海島状パターンの作製を行い迅速な免疫測定法へと応用展開した<sup>8)</sup>。この技術を細胞および微粒子のパターニングに適用し、免疫複合体形成反応による細胞-微粒子凝集体作製へと展開することにより迅速で簡便な細胞表面抗原の識別へと応用した。ここでは、白血病細胞株である HL60 細胞に発現する CD33 抗原をモデルターゲットとした。

### 2. 実験

インジウムスズ酸化物製の交互くし型マイクロバンドアレイ (IDA) 電極を作製した。バンド幅およびバンド間ギャップを、それぞれ  $35\ \mu\text{m}$  とした。図 1A に、四重極電極の概念図を示す。2 枚の IDA 電極を準備し、マイクロ流路構造を有する厚さ  $30\ \mu\text{m}$  のフィルムを挟み込んで作製した。2 枚の基板の両バンド電極を直交させて格子点を形成した (図 1B)。蛍光性の微粒子 (直径  $0.5\ \mu\text{m}$ ) に化学架橋法を利用して抗 CD33 抗体を固定化した。

抗体固定化微粒子 ( $3.8 \times 10^{11}\ \text{particles mL}^{-1}$ ) および HL60 細胞 ( $3.0 \times 10^7\ \text{cells mL}^{-1}$ ) を  $15\ \text{mM}$  リン酸緩衝液および  $180\ \text{mM}$  スクロースを含む溶液に懸濁し、DEP デバイスのマイクロ流路に導入した。四重極電極に交流電圧 ( $20\ \text{V}_{\text{pp}}$ ,  $100\ \text{kHz}$ ) を印加し、細胞および微粒子の挙動を顕微鏡下で観察した。バンド(a)および(i)に印加した交流電圧の位相は、バンド(b)および(ii)の位相と反転させた。図 1C に、バンド(b)

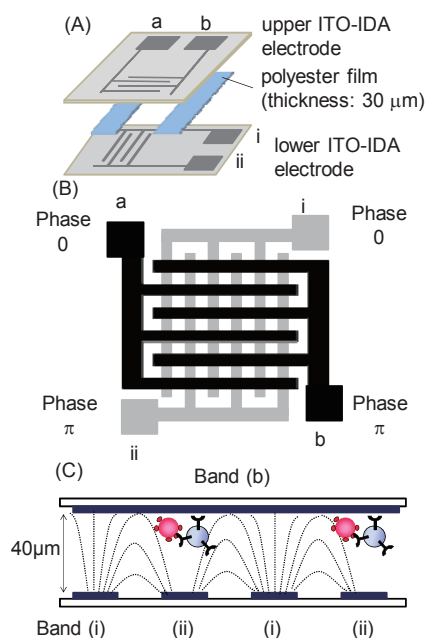


図 1. (A)誘電泳動デバイスの構成. (B) 四重極電極. (C)バンド (b)に沿った断面図

に沿ったデバイスの断面図を示す。ドット線は、電気力線を表している。交流電圧を印加すると位相を反転させているため、強電場がバンド(b)-(i)間およびバンド(i)-(ii)間に形成される。よって、細胞と微粒子に n-DEP による反発力が作用すると、細胞および微粒子は、格子点(a-i)および(b-ii)に集積化される。交流電圧を 3 分間印加し、細胞-微粒子間で免疫反応を進行させた。その後、電圧印加を停止し、細胞および微粒子の分散挙動を観察した。

### 3. 結果と考察

まず、様々な周波数領域で細胞に作用する DEP 挙動について調査した。50–200 kHz の周波数領域において、細胞には n-DEP が作用した。交流電圧を印加すると、ランダムに分散していた細胞が n-DEP の反発力のため格子点(a-i)および(b-ii)に移動し海島状のパターンを形成した。1 MHz 以上の周波数の場合には、細胞には正の DEP (p-DEP) が作用し、細胞は電場強度の強い電極エッジへと移動した。パターンの形成に必要とした時間は、約 5 秒と極めて迅速である。次に、抗体固定化微粒子の DEP 挙動について調査した。微粒子には、今回使用した全周波数領域 (50 kHz–5 MHz) において n-DEP が作用し、格子点(a-i)および(b-ii)に集積化できた。微粒子のパターニングに必要とする時間は、約 20 秒であった。よって、50–200 kHz の周波数の交流電圧を利用すると細胞および微粒子を 20 秒程度で同じ格子点に集積化することが可能となる。

HL60 細胞の表面抗原である CD33 と微粒子に固定化した抗 CD33 抗体間で免疫反応を進行させ、細胞-微粒子複合体を形成させた。細胞と微粒子の混合懸濁液をデバイス流路に導入し、交流電圧 (100 kHz) を 3 分間印加した。図 2A および 2B に、集積化された細胞および微粒子の光学顕微鏡写真と蛍光顕微鏡写真を示す。細胞および微粒子が格子点(a-i)および(b-ii)に移動し、海島状パターンを形成していることがわかる。図 2C に、電圧印加を停止してから 3 分後の蛍光顕微鏡写真を示す。集積化されていた細胞と微粒子は、電圧印加を停止しても凝集体を維持している。これは、微粒子表面に固定化した抗 CD33 抗体と細胞表面に発現している CD33 抗原間で免疫反応が進行し、免疫複合体を形成したことを示している。蛍光強度の減少は、細胞と反応しなかった微粒子の再分散に起因する。一方、微粒子に HL60 細胞と特異的に反応しない抗マウス IgG 抗体を固定化した場合、電圧印加停止 3 分後に微粒子の明確なパターンを観察することができない (図 2D)。これは、免疫反応による複合体形成が進行しないため、ほとんどの微粒子が凝集体からデバイス内に再分散してしまうためである。CD33 抗原を発現しない CCRF-CEM 細胞を用いた場合にも再分散挙動が観察された。特異的な抗原抗体ペアを有する細胞と微粒子をデバイスに導入し 30 分間放置したところ、凝集体を形成しなかった。すなわち、n-DEP による誘導操作を用いると、極めて短時間 (約 6 分) で細胞表面抗原を認識することが可能となった。

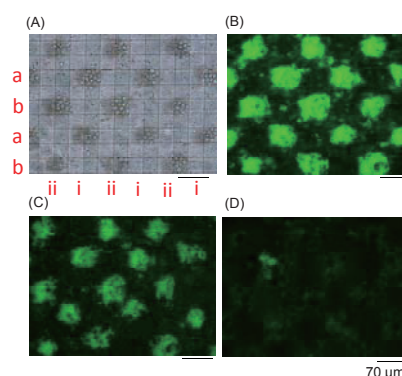


図 2. 免疫反応を介した細胞-微粒子複合体の形成. HL60 細胞と抗 CD33 抗体固定化微粒子パターンの (A) 光学顕微鏡写真と (B) 蛍光顕微鏡写真. (C) 電圧印加停止 3 分後の細胞-微粒子凝集体の蛍光顕微鏡写真. (D) 抗マウス IgG 抗体固定化微粒子を用いた場合の電圧印加停止 3 分後の細胞-微粒子凝集体の蛍光顕微鏡写真.

#### 4. まとめ

2枚のIDA電極を上下に配置した直交型四重極電極を用いたDEPデバイスを作製し、n-DEPを用いて細胞および微粒子を同じ格子点に集積することにより迅速に細胞-微粒子の免疫複合体を作製した。これにより、極めて迅速で簡便に細胞の表面に発現する特定のタンパク質を識別することが可能となった。四重極電極にn-DEPの作用する100kHzの交流電圧を印加すると、CD33陽性のHL60細胞および抗CD33抗原固定化微粒子を同じ格子点に瞬時に集積化することができた。細胞表面抗原と微粒子に修飾された抗体間で免疫反応が進行するため、電圧印加3分後に印加停止すると細胞-微粒子凝集体はその場に残った。微粒子表面に非特異的な抗体を修飾した場合には、電圧印加停止後に細胞と微粒子の凝集体は再分散状態に戻る。よって、電圧印加停止後の凝集状態から、細胞表面抗原の存在を識別できる。この手法は、わずか1μLの細胞懸濁液を用いて、約6分と極めて迅速に、分離洗浄工程を必要とせずに細胞表面抗原を識別できる優れた利点を有する。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成25年度富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究のご支援により実施されました。ここに、厚くお礼申し上げます。

#### 6. 引用文献

- (1) L. Belov, O. Vega, C. G. Remedios, S. P. Mulligan, R. I. Christopherson, *Cancer Res.*, **61** (2001) 4483-4489.
- (2) J. El-Ali, P. K. Sorger, K. F. Jensen, *Nature*, **442** (2006) 403-411.
- (3) O. K. Koo, Y. Liu, S. Shuaib, S. Bhattacharya, M. R. Ladisch, R. Bashir, A. K. Bhunia, *Anal. Chem.*, **81** (2009) 3094-3101.
- (4) H. Hatanaka, T. Yasukawa, F. Mizutani, *Anal. Chem.*, **83** (2011) 7207-7212.
- (5) T. Yasukawa, H. Hatanaka, F. Mizutani, *Anal. Chem.*, **84** (2012) 8830-8836.
- (6) M. Suzuki, T. Yasukawa, H. Shiku, T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, **24** (2008) 1043-1047.
- (7) T. Yasukawa, Y. Yoshida, H. Hatanaka, F. Mizutani, *J. Robotics Mechatronics*, **25** (2013) 650-656.
- (8) M. Yamamoto, T. Yasukawa, M. Suzuki, S. Kosuge, H. Shiku, T. Matsue, F. Mizutani, *Electrochim. Acta*, **82** (2011) 35-42.

## トリチウムオートラジオグラフィによる金属材料中の水素の挙動解析

### Tritium-autoradiography study on hydrogen behavior in some metallic materials

茨城大学工学部 伊藤吾朗\*、大学院生 渡壁尚仁、関村玄弥、小塚健司、菅原篤史、大和田祐輝、工学部 車田 亮、富山大学水素同位体科学研究センター 波多野雄治

#### 1. 緒言

金属材料中の水素は材料の機械的性質に対して悪影響を及ぼす（水素脆化）ことが知られており、これまでの研究から、応力負荷された状態で使用環境から侵入する水素により脆化が起こることが分かっている<sup>1)</sup>。水素挙動調査の有効な方法の一つとして金属材料中へ侵入した水素の存在位置を金属組織と対応させて知ることができるトリチウムオートラジオグラフィ (TARG) がある<sup>2)</sup>。本研究では、TARG を用いて応力が負荷された 2 相ステンレス鋼 (SUS329J4L)、および航空機用高強度アルミニウム合金の基本合金である Al-Zn-Mg-Cu 合金中の水素の挙動を、無負荷の場合と比較することにより調査した。

#### 2. 試料および実験方法

2 相ステンレス鋼として、新日鐵住金ステンレス(株)において作製された 1mm 厚の SUS329J4L を用いた。板材から圧延方向が長軸となるように 23×8mm の試験片を切り出した。一方、Al-Zn-Mg-Cu 合金は(株)神戸製鋼所に提供していただいた 1mm 厚の冷間圧延材で受け入れ、これから 20×10mm の試験片を切り出し、480°C で 5min の溶体化処理・水焼入れの後、120°C で 24h のピーク時効処理を施した。表 1 に各試料の化学組成を示す。耐水研磨紙で湿式研磨を施した後、バフ研磨により鏡面に仕上げ、アセトン洗浄、乾燥を施した。

いずれの試料についても応力負荷材および無負荷材を用意した。SUS329J4L 鋼の応力負荷材においては図 1 の 3 点曲げジグを用いて長手方向中央部に 0.2%耐力の 90%の応力を負荷した。これらの試料を 25°C で圧力 4kPa のトリチウムガス(T/(D+T)=0.17、T:トリチウム、D:重水素)中にて、6h 保持することでトリチウムをチャージした。これらの試料から 8mm×8mm の試験片を切り出し、試験片の鏡面部に、暗室にて脱イオン水で 4 倍に希釈した写真用乳剤(コニカミノルタ NR-H2)を被覆した。被覆後、直ちに液体窒素中で 14d 露光し、現像・定着処理を施し、EDX 付きの SEM にて観察した。応力負荷材の観察域は、図 1 の負荷応力の異なる 3 点(a)(b)(c)とした。ひずみゲージによる測定の結果、(a)試験片の中心では耐力の 90%、(b)試験片の中心から 2mm では耐力の 66%、(c)試験片の中心から 5mm では耐力の 33%であった。

一方 Al-Zn-Mg-Cu 合金は、同じ 3 点曲げジグにより中央部に 0.2%耐力と同等の応力をかけ、そこに 31.9MBq/mL のトリチウム水 0.02mL を滴下し、無負荷の試験片をその上に載せ、その状態で密封容器に移し、室温で 17h 保持することにより、トリチウムをチャージした。応力負荷材、無負荷材それぞれについてチャージ面(鏡面部)にそのまま上記と同時手順(写真用乳剤を被覆、露光、現像・定着)を経て、最終的に長手方向の中央部(図 1(a))を SEM で観察した。

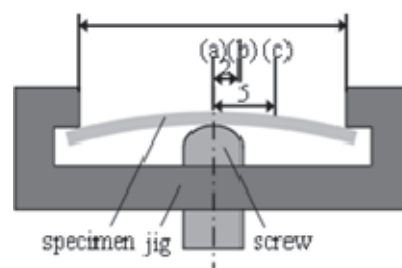


図 1 三点曲げジグによる  
応力負荷。

表 1 用いた試料の化学組成 (mass%)。

	C	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Mg	Zn	Ti	Al	Fe
329J4L	0.013	0.53	25.0	3.1	7.0	—	—	—	—	—	Bal.
Al-Zn-Mg-Cu	—	0.005	0.008	—	—	1.4	2.4	5.7	0.018	Bal.	0.005

### 3. 結果と考察

329J4L 鋼の TARG/SEM 像を図 2 に示す。応力が高いほど水素侵入量が多くなり、2 相境界または結晶粒内に存在する割合が高くなる。一方、無負荷材では水素の侵入が確認されない。これは、弾性応力の効果、および局所的に転位が導入されたことによると考えられる。

一方、Al-Zn-Mg-Cu 合金の TARG/SEM 像を図 3 に示す。応力の有無によらずトリチウムは S 相 (CuMgAl<sub>2</sub>) 上でのみ認められ、その量は応力負荷により増加することが分かる。これは応力負荷による変形で S 相上の酸化皮膜に割れが生じ、S 相に達するトリチウム量が増加することによると考えられた。

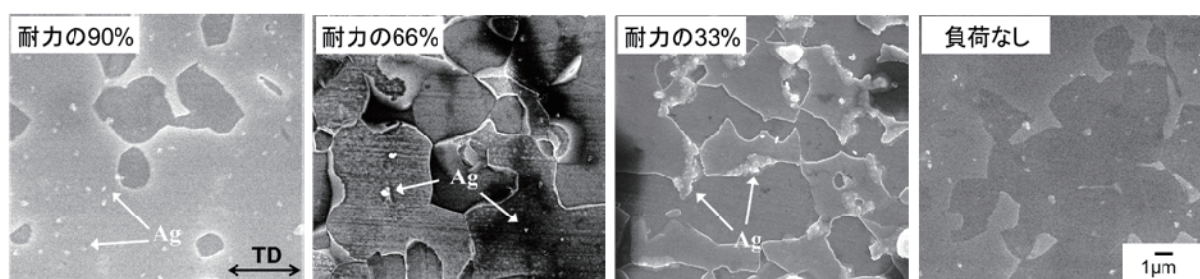


図 2 各応力負荷および無負荷の 329J4L 鋼における TARG/SEM 像。

### 4. まとめ

2 相ステンレス鋼および高強度アルミニウム合金の基本合金である Al-Zn-Mg-Cu 合金中の水素の挙動に及ぼす応力負荷の影響をトリチウムオートラジオグラフィにより調査した結果、いずれの材料においても引張応力の負荷により水素侵入量が増加することが明らかになった。

### 5. 謝辞

本研究の経費は、平成 25 年度富山大学水素同位体科学研究センター一般共同研究経費、日本アルミニウム協会からの助成金、軽金属奨学会からの教育研究資金によることを記し、感謝致します。

### 6. 引用文献

- (1) 南雲道彦 水素脆化の基礎, 内田老鶴圃, 2008, 97.
- (2) 齋藤秀雄編 材料工学領域における最新オートラジオグラフィの解析とその応用, うらべ書房, 2008, 57.

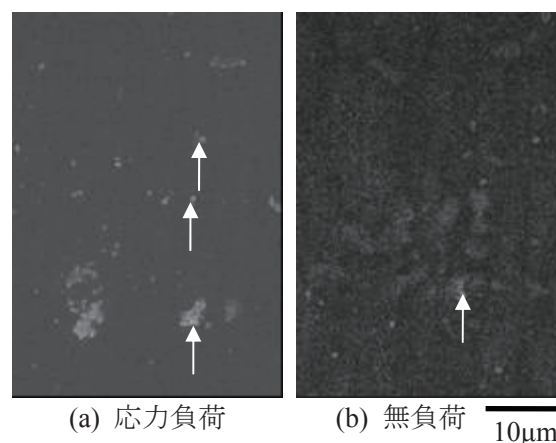


図 3 耐力と同等の応力負荷および無負荷の Al-Zn-Mg-Cu 合金ピーク時効材における TARG/SEM 像。

## Development of New Highly-Active Catalyst by Sputtering Method

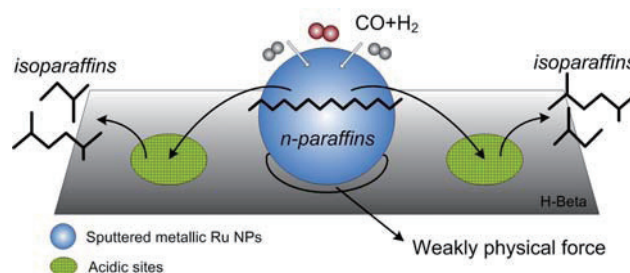
(スパッタリング法を用いた新規高活性触媒の開発)

N. Tsubaki\*, A. Taguchi, T. Abe (Univ. of Toyama)

(椿 範立\*, 田口 明、阿部 孝之、富山大 工・水素研)

### 1. Introduction

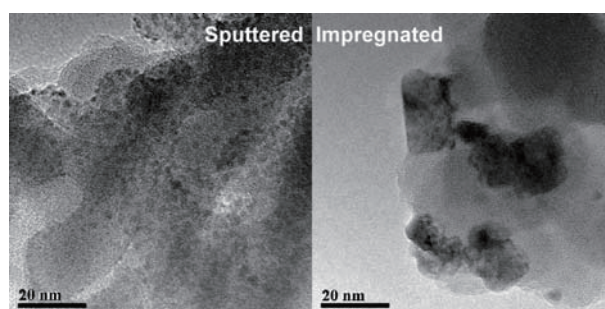
The polygonal barrel-sputtering process with an argon plasma stream is a powerful approach for directly depositing highly dispersed metal atoms onto powder supports. Efficient conversion of syngas ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) to gasoline-ranged isoparaffins has been paid more and more attention due to the increasing petrol crisis. In this report, a series of bifunctional catalyst consisting of highly-dispersed metallic nanoparticles (NPs) and acidic zeolite support were prepared by the sputtering process for such important one-step conversion process (described in scheme 1).



*Scheme 1* One-step synthesis of *iso*-paraffins from syngas on the sputtered metallic Ru NPs

### 2. Results and discussion

For the sputtered Ru/H-Beta catalyst, the HR-TEM and chemisorption results indicated that sputtered Ru NPs exhibited a high metal dispersion of 31.2 % with a narrow diameter of 2-4 nm (Figure 1). The metallic Ru NPs were bonded with the acidic zeolite by a weakly physical force, clearly different with the conventional impregnated one.



*Figure 1* HR-TEM of the sputtered and impregnated Ru/H-Beta catalyst

Without any reduction, the sputtered catalyst is directly used in F-T synthesis,



showing a CO conversion of 1.6 times as much as the impregnated one. The short distance between sputtered Ru and acidic sites nearby was responsible for the enhanced  $C_{iso}/C_n$  ratio of 4.6, the highest value of gasoline-ranged hydrocarbons among the relevant reports. (*ACS Catal.* **2014**, *4*, 1-8; *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2813)

Furthermore, we develop a novel the hybrid CoPd/H-ZSM5 ternary catalyst by combining wet impregnation (Co: 6%) and dry sputtering (Pd: 0.5%) method. For this catalyst, the re-dispersion of impregnated Co during Pd sputtering contributed to a striking promotion of dispersion, producing suitable contact between Co and Pd. The unsaturated alkenes produced from FTS reaction and hydrocracking can arrive at the well-dispersed palladium sites as a hydrogenation center nearby, achieving a highly-effective tandem reaction including a FTS reaction, isomerization, hydrocracking and hydrogenation process in one well-designed ternary catalyst. The hydrogenation role was optimized and higher yield of isoparaffin was realized on the catalyst by suppressing olefin production compared to the sputtered monometallic Co/H-ZSM5 catalyst. (*Catal. Sci. Technol.* **2014**, in press)

### 3. Conclusion

We have developed the efficient sputtering method in heterogeneous catalysis. A series of multifunctional catalysts were successfully prepared, such as Ru/H-Beta, Co/H-ZSM5 and PdCo/H-ZSM5, realizing more efficient one-step conversion of CO/H<sub>2</sub> to gasoline-ranged hydrocarbons as compared to conventional impregnation method. The physical sputtered process provided a new strategy in solving the strong metal-support interaction (SMSI) problem arising from the conventional impregnated route, and provided an efficient strategy in utilizing trace noble metals.

#### *List of recent published papers:*

1. Sun, J.; Li, X.; Taguchi, A.; Abe, T.; Niu, W.; Lu, P.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1-8.
2. Sun, J.; Niu, W.; Akira, T.; Abe, T.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 10.1039/c3cy01091k.
3. Li, X.-G.; Liu, C.; Sun, J.; Xian, H.; Tan, Y.-S.; Jiang, Z.; Taguchi, A.; Inoue, M.; Yoneyama, Y.; Abe, T.; Tsubaki, N., *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2813.
4. Zeng, C.; Sun, J.; Yang, G.; Ooki, I.; Hayashi, K.; Yoneyama, Y.; Taguchi, A.; Abe, T.; Tsubaki, N., *Fuel* **2013**, *112*, 140-144.
5. Sun, J.; Yang, G.; Ma, Q.; Issei, O.; Taguchi, A.; Abe, T.; Xie, Q.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *J. Mater. Chem. A* **2014**, in press

## 有機薄膜太陽電池を用いた水素エネルギー変換

### Hydrogen energy conversion using organic thin film solar cell

名古屋工業大学大学院 工学研究科 青木 純\*、堀 智明

富山大学 水素同位体科学研究センター 阿部 孝之

#### 1. 緒言

持続可能な社会を構築していくためには太陽エネルギーを安定に利用できるシステムを作り上げる必要がある。その方法のひとつとして太陽電池の利用がある。太陽電池は太陽エネルギーを利用したクリーンなエネルギー源であるが、昼夜、天候、季節などによる出力変動が大きい。その解決策には二次蓄電池との組合せや水素などの高エネルギー物質への変換が考えられる。近年、シリコン太陽電池に代表される無機太陽電池に比べ安価で簡便に作製できるバルクヘテロ接合型(BHJ)有機薄膜太陽電池の電池特性が向上していることから、有機薄膜太陽電池を経由した太陽エネルギーの水素エネルギー変換について提案を行っている。代表的な有機薄膜太陽電池であるポリチオフェン誘導体(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)を用いた太陽電池では開放電圧が0.56Vしか出力せず、単セルで水を電気分解することはできない。

これまでの共同研究から直列にモジュール化してその最適なセル数を検討した結果、6セルで開放電圧 3.4V を出力した。バレルスパッタリングにより調製した白金担持炭素微粒子電極を用いた水の電気分解セルと組み合わせたと、1時間の擬似太陽光(100mW/cm<sup>2</sup>)の照射下、電解電流値 1.1mA、電解電圧 2.3V となり、水素 0.5mL を発生した。[1]その検討過程において水の電解効率は 57%となった一方、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は 1%に留まり、太陽電池特性の改善が必要であることが明らかとなった。これまで有機薄膜の組成、膜厚、アニーリング効果などについて検討[2]を行ってきたが、本年度は、有機薄膜太陽電池の基本的な素子構造、特に電極についての見直しを行った。

#### 2. 実験

有機薄膜太陽電池の作製は、パターン化 ITO 電極上に PEDOT/PSS 水分散液をスピニングして正孔輸送層を作製し、その後、P3HT と PCBM を重量比 1:1 で種々の濃度のモノクロロベンゼン溶液を用いてスピニングにより ITO ガラス電極上に成膜した。120°Cでアニーリングして P3HT 相と PCBM 相からなるマイクロ相分離構造を形成した。その後、シャドーマスクを用いて真空蒸着法により LiF(0.5nm)および Al(100nm)を蒸着して作製した。本研究では Al 蒸着速度を 1 から数百 Å/s まで変えて Al 蒸着速度の太陽電池特性への影響を検討した。作製した太陽電池は、AM1.5G、100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太陽光下で、太陽電池特性の評価を行った。

#### 3. 結果と考察

これまで W フィラメントに Al を合金化後に蒸着していたため、蒸着速度を上げると、W フィラメントの断線の可能性があり、蒸着速度を数 Å/s までしか上げられなかった。その結果、電力変換効率は 1%前後の値となっていた。今回は合金化する前に Al を蒸着することで、蒸着速度を高めたところ、蒸着速度を数百 Å/s まで上げられ、短時間での蒸着が可能となった。蒸着速度に

対する各種太陽電池特性すなわち短絡電流密度( $J_{sc}$ )、開放電圧( $V_{oc}$ )、曲線因子( $FF$ )及び電力変換効率( $\eta$ )を図1にまとめた。 $J_{sc}$ ,  $FF$  および  $\eta$  は蒸着速度と共に増加し、 $100 \text{ \AA/s}$  以上でほぼ一定の値となり、それぞれ  $7.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $3.6 \text{ V}$ ,  $0.56$  および  $2.4\%$  となった。これは短時間に蒸着することでAlの酸化が抑えられ、太陽電池のAl電極の抵抗が低下したためである。

次に、陽極として用いている透明導電性膜であるITOについても同様の検討を行った。これまで入手しやすい  $10 \text{ \Omega/sq}$  のものを用いていたが、 $5 \text{ \Omega/sq}$  のものに代えたところ、電力変換効率は  $2.2\%$  から  $2.6\%$  へ向上した。

#### 4. まとめ

Al電極の蒸着速度の増大やITO電極の表面抵抗の低下により変換効率をこれまでの  $1\%$  から  $2.6\%$  まで向上できた。有機薄膜太陽電池の特性は有機薄膜の内部抵抗だけでなく、外部抵抗も重要な因子になっていることが明らかとなった。

#### 5. 謝辞

本研究の成果（の一部）は富山大学水素同位体科センター一般共同研究によって得られたものである（HRC2013-07）。

#### 6. 引用文献

(1) Aoki, A., Naruse, M., Abe, T., *ChemPhysChem*, **13**, (2013) 2317.

(2) Aoki, A., Hori, T., Naruse, M., Abe, T., *ECS Transaction*, **58(44)**, (2014) 13.

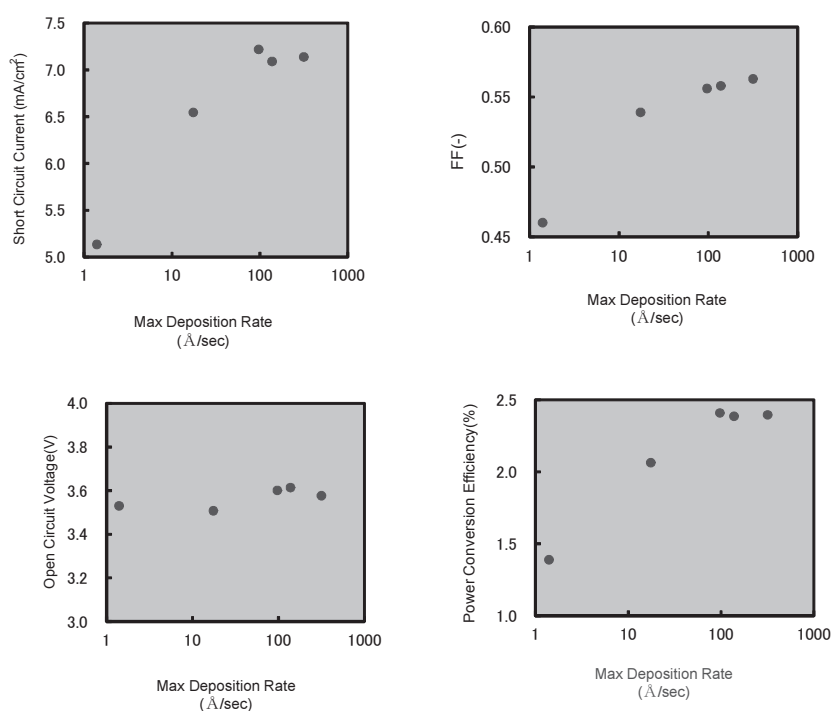


図1 Al蒸着速度に対する各種太陽電池特性

# 水素環境下における Mg 合金の疲労き裂進展機構に関する研究

## Fatigue crack propagation of Mg alloy under hydrogen charged condition

岐阜大学 工学部 植松美彦\*、柿内利文

富山大学 水素同位体科学研究センター 波多野雄治

### 1. 緒言

マグネシウム (Mg) 合金は比強度に優れ、軽量構造材料として注目されている。しかし化学的な活性が高く、大気中の湿度でも腐食が生じるため、構造材料として用いるには疲労き裂進展 (Fatigue Crack Propagation: FCP) 挙動に及ぼす湿度の影響を把握する必要がある。著者らは相対湿度 (R.H.) を制御した雰囲気中で FCP 試験を行い、Mg 合金の FCP 挙動に及ぼす湿度の影響を検討した<sup>(1)</sup>。その結果、乾燥空気中と比較して 20%程度の湿度によっても FCP 速度が加速することを明らかにした。さらにき裂進展経路に沿って水素が拡散する領域が存在することを示したが、FCP 加速についてアノード溶解と水素ぜい化のどちらが支配因子であるかは明らかでない。本研究では、カソード電位制御下の 3% NaCl 水溶液中で、アノード溶解が抑制されて水素のみが供給される環境における Mg 合金の FCP 試験を実施し、FCP 挙動に及ぼす水素の影響を検討した。

### 2. 実験

供試材は Mg 合金 AZ61 に 70°C、42h の T5 処理を施したものである。FCP 試験は ASTM E647 に準拠した CT 試験片を用い、3%NaCl 水溶液中にて-3V および-5V の電圧を印加するカソード電位制御下にて行った。試験条件は応力比  $R = 0.05$ 、繰返し速度  $f = 10$  Hz である。また、低角度入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXRD) を用いて FCP 試験後のき裂面表層の成分分析を行った。X 線入射角は  $2.5^\circ$ 、測定範囲は  $25^\circ \sim 125^\circ$ とした。

昇温脱離分析 (Thermal Desorption Spectrometry: TDS) を用いて FCP 試験中に試験片に吸蔵された水素量を測定した。FCP 試験後の試験片から  $\Delta K = 4 \sim 10$  MPam<sup>1/2</sup>に対応するき裂面を含む 11 mm×4 mm×6 mm の直方体を切り出して TDS 試料とした。なお、試験中に吸蔵された水素と試験前に大気中で吸蔵されていた水素とを識別するために、TDS に用いる試料の FCP 試験では重水素 (D) からなる重水 (D<sub>2</sub>O) を用いて NaCl 水溶液を作製した。き裂面のごく表層に含まれる水素について検討するために、イオンミリングを施して表層を 1~2μm 除去した試料も用いた。

### 3. 結果と考察

図 1 に-3V と-5V のカソード電位制御下における FCP 速度  $da/dN$  と有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{eff}$  との関係を示す。図には乾燥空気中および 85%R.H.雰囲気中の結果も併記した。乾燥空気中の FCP 速度は下限界近傍を除いて他の条件より低速である。また、-3V と-5V の FCP 速度は 85%R.H.と比較して低  $\Delta K_{eff}$  では同程度であるが、高  $\Delta K_{eff}$  側ではやや高速となった。図 2 に破面の XRD 測定結果を示す。全試料から検出される鉄 (Fe) は試料ホルダーの成分である。-3V の試料からは水酸化物 (Mg(OH)<sub>2</sub>) が検出されたが、これにイオンミリングを施した試料からは検出されなかった。一方、-5V の試料からは水酸化物は検出されず、水素化物 (MgD<sub>2</sub>) が検出された。なお TDS 測定結果について、FCP 試験中に試料に吸蔵された D は TDS 中に HD あるいは D<sub>2</sub> の形で放出さ

れる。各試料から検出された D は、-5V の試料が最も多く、-5V イオンミリング材で最も少なくなつた。また、-3V および-3V イオンミリング材ではほぼ同程度となつた。

-3V と-5V における FCP 挙動はほぼ同程度であり、乾燥空気中と比較して高速である (図 1)。-3V ではわずかに腐食が生じた可能性があるが、イオンミリング材において  $Mg(OH)_2$  は検出されないことから、水酸化物の生成はき裂面から  $1\sim 2\mu m$  のごく表面近傍に限られることが分かる。また、TDS 測定結果も水酸化物の生成量が少ない事を示唆している。電位がより低い-5V では水素発生量が多い一方で腐食は生じにくいため、水素が水素化物として多量に吸蔵されたと考えられるが、き裂面近傍を除去したイオンミリング材からの水素検出量は少ないことから、水素化物の生成は表面近傍に集中していると考えられる。以上より、-3V、-5V でそれぞれ検出された水酸化物および水素化物はき裂面から  $1\sim 2\mu m$  のごく表層に集中して存在しており、FCP 挙動に及ぼす影響は小さいと考えられる。したがって、FCP 速度が加速する主たる要因は、水酸化物や水素化物の生成ではなく、固溶した水素による水素ぜい化であると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、カソード電位制御下の 3%NaCl 水溶液中における Mg 合金の FCP 挙動を調査し、FCP の加速の要因が水素ぜい化であることを明らかにした。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 25 年度富山大学水素同位体科学研究センター一般共同研究の補助を受けた。ここに記して謝意を表する。

#### 6. 引用文献

(1) Y. Uematsu, T. Kakiuchi, M. Nakajima, Y. Nakamura, S. Miyazaki, H. Makino, *Int. J. Fatigue*, **59** (2014) 234.

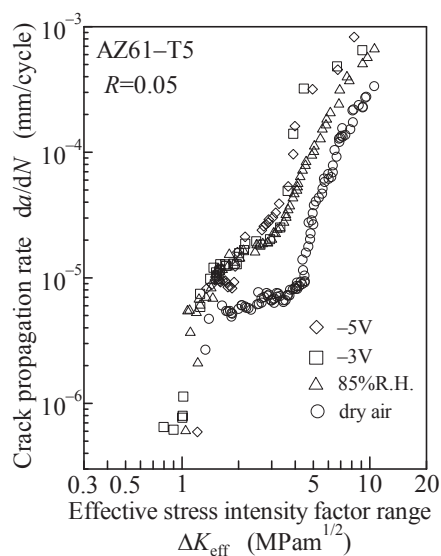


図 1  $da/dN$  と  $\Delta K_{eff}$  の関係

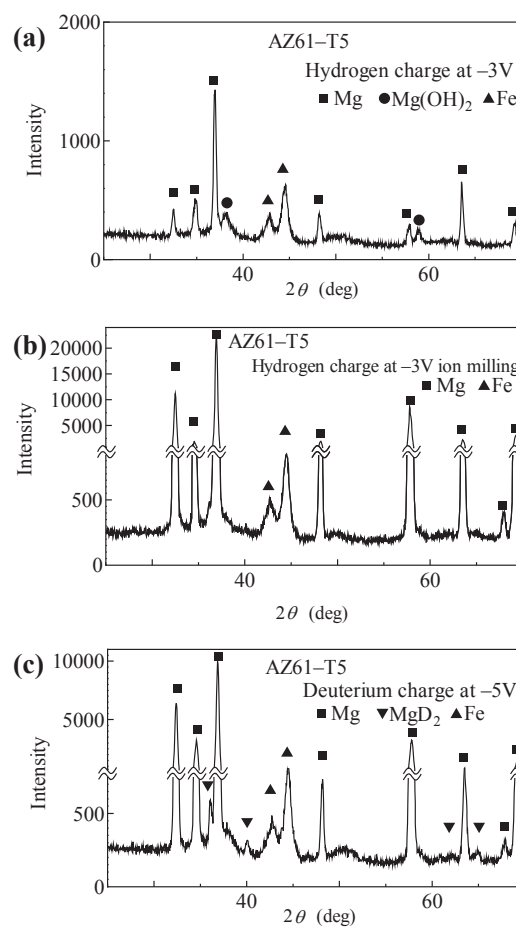


図 2 XRD 計測結果: (a) -3V, (b) -3V after ion milling, (c) -5V.

# LSC/MC 手法の開発による $^3\text{H}$ 計測の高精度化と他の $\beta$ 核種への応用

## Development of LSC/MC method for a high precision $^3\text{H}$ measurement and the application to the other beta nuclides

長岡技術科学大学 工学部 阿蘇 司\*  
富山大学 水素同位体科学研究センター 原 正憲

### 1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ(Liquid Scintillation Counter, LSC)は、トリチウム等の低エネルギー・ $\beta$ 線や $\alpha$ 線計測の最も有効な計測方法である。しかし、試料や混在する物質のクエンチング効果によって計数効率や波高分布への影響が現れるため、外部標準線源法などの校正が不可欠である。更に高精度な定量のためには、真値と観測値の関係を明らかにすることが重要である。

本研究では、放射線モンテカルロ・コード (Monte Carlo, MC) である Geant4<sup>1)</sup>を用いて、LSCでの $\beta$ 線核種の崩壊、シンチレーション光、光電子像倍管までのシミュレーションを構築し、シミュレーション値と測定値の比較を行った結果を報告する。

### 2. シミュレーション概要

Geant4 を用いて、日立アロカ製 LSC-5100 の LSC 装置を図1の様にシミュレーションで構築し、 $^{14}\text{C}$  の $\beta$ 線信号の評価を行った。シミュレーションでは、バイアル内の液体シンチレータに  $^{14}\text{C}$  を一様に発生させ、その崩壊で生じた $\beta$ 線を輸送してエネルギー付与を計算する。シンチレーション光は、エネルギー付与量に応じて光子を等方的に発生させた。光子の波長分布は、PPO と bisMSB 混合時の 10keV 電子照射での測定値<sup>2)</sup>を適用した。クエンチング効果は、線エネルギー付与値に対して、媒質の発光が飽和して発光量が減少する現象である。シミュレーションでは、J.B.Birks の経験式<sup>3)</sup>を適用して、係数  $k_B$  によりクエンチングの度合いを変更した。

液体シンチレータ、バイアル、光反射板には、それぞれ屈折率および反射効率を設定し、発生した光子は、反射屈折を繰り返しながら輸送される。図2は、シンチレーション光がバイアル・空気面や光反射板面で反射屈折される様子を表す。光電子増倍管の光電面に達した光子の全てについて、その波長を記録した。

オフライン解析では、記録した光子を光電子増倍管の波長・出力特性を元に波長から電流値に変換して、 $^{14}\text{C}$  崩壊事象毎に2つの光電子増倍管のそれぞれについて積算値を計算した。その後、同時計数条件として光電子増倍管の両方に信号が観測されている場合のみについて、2つの光電子増倍管の信号の和を求めて出力値とした。出力値は、

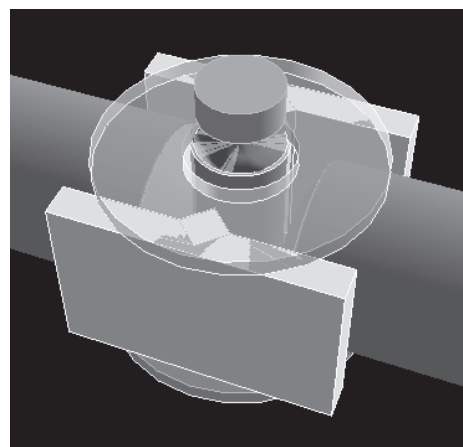


図1 LSC-5100 の形状配置

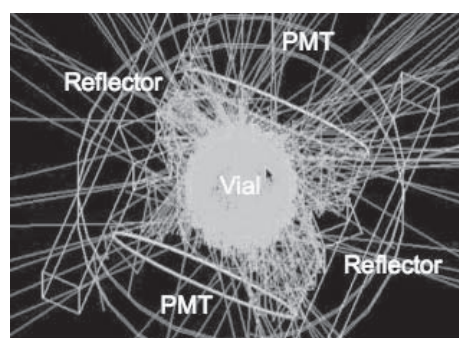


図2 シンチレーション光の伝搬

その最大値が  $^{14}\text{C}$  崩壊による  $\beta$  線の最大エネルギー値と同値となるように係数を乗じてエネルギー値へ変換した。

### 3. 結果と考察

クエンチング無しの試料を用いた測定と、シミュレーションにより得た出力波高分布の比較は、図3に示す様に一致する結果が得られており、シミュレーション条件が測定条件を正しく再現していることを確認した。

次に、クエンチング効果による出力波高分布の変化を図

4に示す。クエンチング指標は、測定では外部標準チャンネル比(ESCR)値、シミュレーションでは係数  $k_B$  値である。これらの指標の対応は自明ではなく直接的な比較はできないが、クエンチングが増加するにつれて、出力波高分布が低エネルギー側に移動する定性的な傾向は一致している。しかし、シミュレーション結果では、測定値に比べてクエンチング効果による信号量の低下が著しいことがわかる。この差異は、シミュレーションでの低エネルギー $\beta$ 線への Birks 経験式の適用に問題があるためと考えられる。

### 4. まとめ

LSCの測定精度向上に向けて、Geant4コードを利用して出力波高分布を計算し、測定値と一致することを確認した。クエンチングによる影響は、Birksによる経験式を適用して定性的に再現できることを確認した。定量的な評価には改善が必要だが、LSCの高精度化に有効な手法であることを確認できた。

### 5. 謝辞

本研究の成果の一部は、富山大学水素同位体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(HRC2013-09)。

### 6. 引用文献

- (1) S.Agostinelli et al., Geant4 a simulation toolkit, Nucl. Instr. Meth. A 506 (2003) 250.
- (2) T.Marrodan Undagoitia et al., Spectroscopy of electron-induced fluorescence in organic liquid scintillators Eur. Phys. J. D. (2010).
- (3) J.B.Birks, Scintillations from Organic Crystals: Specific Fluorescence and Relative Response to Different Radiations, Proc. Phys. Soc. A64, (1951) 874

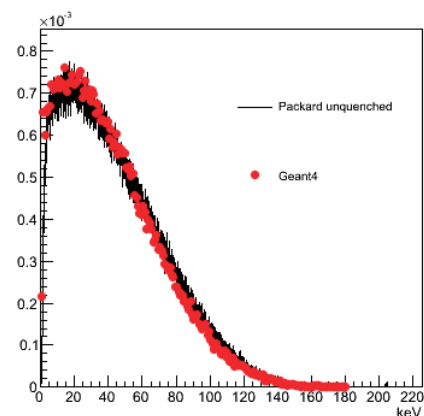


図3 クエンチング無の波高分布

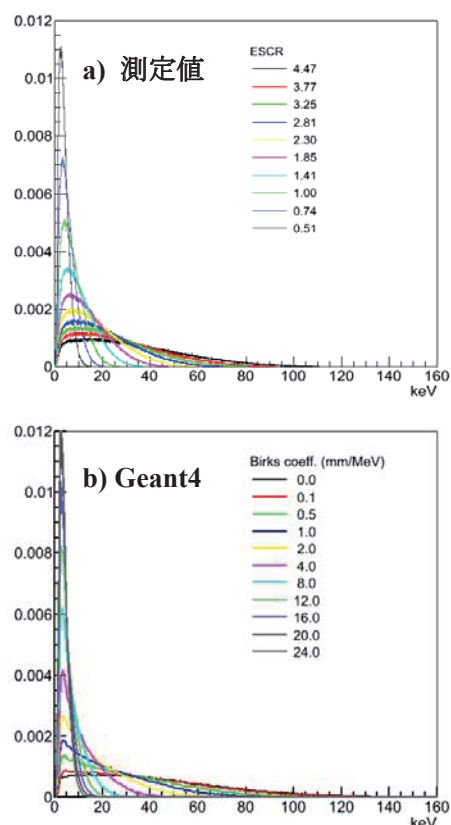


図4 クエンチング有の波高分布

## バレルスパッタリング法を用いた新規パラジウム触媒の開発 Development of a novel Pd catalyst by barrel sputtering method

富山大学 大学院理工学研究部 宮澤真宏\*、三邊春奈、  
水素同位体科学研究センター 阿部孝之

### 1. 緒言

Pd(0), Pd(II)錯体を用いた均一系触媒反応は、多種多様な結合を形成することができる極めて優れた反応である。しかし多くの場合、中間に生成する錯体を含めこれらの錯体は不安定であり、取扱には細心の注意が必要となる。一方、Pd/Cに代表される不均一系のPd触媒は、取扱が容易ではあるが、特殊なケースを除いて均一系触媒反応で行える反応系に使用することはできない。今回、バレルスパッタリング法により調製されたPd/C触媒を用いて、触媒の高活性化、新たな反応性の探求を目的とした研究を行った。

### 2. 実験

まず、スパッタリング触媒がどのような反応系に適用出来るのかを調べるため、以下の5つの反応を検討した。1) アルケンの接触水素化、2) アルキンの部分還元、3) Heck反応、4) 鈴木-宮浦カップリング、5) オルト位活性化反応  
何れの反応もスパッタリング触媒(7.8% thermal carbon,もしくは5.8% Vulcan carbon)と市販品Pd/C(5% Pd on active carbon, 和光純薬)を用い、同一条件下で比較検討を行った。

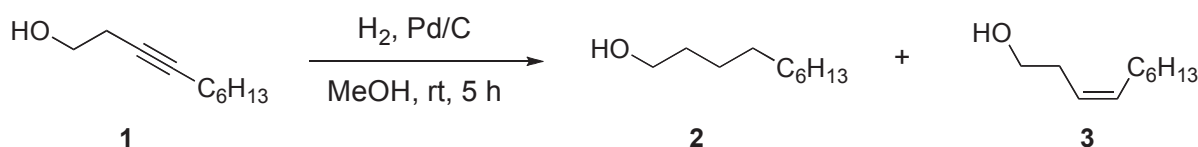
### 3. 結果と考察

#### (1)アルケンの接触水素化

Cyclohexeneを基質に用いた場合には、市販品とスパッタリング触媒、何れを用いても反応は急速に進行した。反応速度を詳細に測定したところ、市販品の方が若干反応性が高いようであった。また citronellol の場合は、何れの触媒を用いてもほとんど反応は進行しなかった。従って、市販品とスパッタリング触媒の反応性の差異を見出すことは出来なかった。

#### (2)アルキンの部分水素化

アルキンの接触水素化において、反応性を制御できればアルケンへの部分還元が可能と考えられ、Lindlar触媒に変わる新しい触媒開発に繋がると考えた。そこでアルキン**1**に対し、スパッタリング触媒を用い、1気圧水素雰囲気下メタノール溶媒中で反応を行った結果、目的としたアルケン**3**の他にアルカン**2**も副生した。実用的な選択性を得るためには、反応性を更に低下させる必要があると考えられる。



#### (3)(4)Heck反応、鈴木-宮浦カップリング

ハロゲン化アリールを用いる Heck 反応や鈴木-宮浦カップリングは、反応性の高いヨウ化アリールを基質に用いると Pd/C でも反応が進行することが知られている。一方、塩化物や臭化物で



は Pd/C による反応は困難である。そこで反応性の低い臭化アリールを用い、スパッタリング触媒でこれらの反応が進行するか検討した。まず、反応性の高いヨードベンゼンを用い、反応性の検討を行った。カップリング基質はアクリル酸メチル、及びフェニルボロン酸を用いた。スパッタリング触媒を用いても何れの反応も進行したが、市販品と比較した場合、反応性はほとんど変わらなかった。また、臭化アリールを用いた場合は、期待に反して反応は全く進行しなかった。

(5) オルト位活性化反応 *O*-フェニルカルバメートと *o*-ジクロロベンゼンとのクロスカップリング反応（アリル位活性化反応）について詳細に検討を行った。<sup>1)</sup> これまで、この反応における Pd/C の使用例は報告されていなかったが、検討の結果、Pd/C 触媒を用いた場合でもクロスカップリング反応が進行することが明らかとなった。また、市販品の Pd/C 触媒と比較してバレルスパッタリング法により調整された触媒の方が、はるかに反応性は高かった。今後、さらに高活性な触媒及び反応条件の検討を行う予定である。

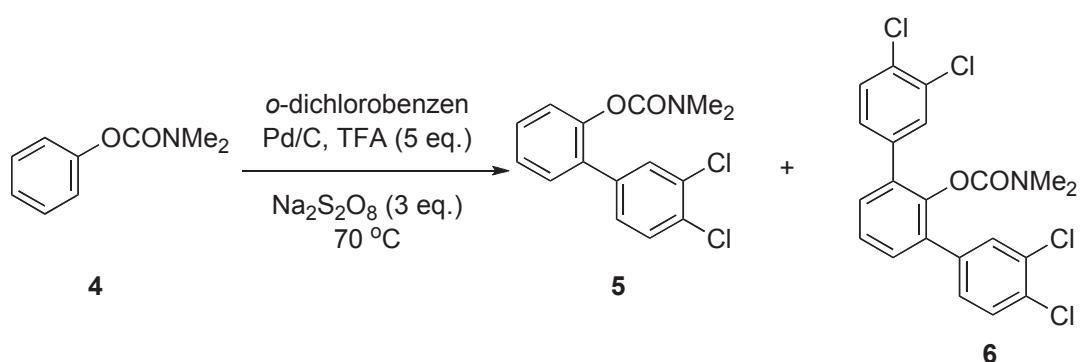


Table. Pd/C触媒を用いたオルト-アリール化反応

Entry	Pd/C	Cat. (mol%)	Time (day)	Yield (%)	
				5	6
1	スパッタリング触媒 <sup>a</sup>	5	4	38	6
2	スパッタリング触媒	5	6	52	21
3	スパッタリング触媒	10	4	48	8
4	市販品 <sup>b</sup>	5	7	8	trace

a) 5.8% Pd on Vulcan Carbon.

b) 5% Pd on Carbon (Wako Pure Chem. Ind. Ltd.)

#### 4. まとめ

接触水素化に関しては、市販品と同等か若干触媒活性が低い結果となった。また部分水素化では、部分還元された生成物は得られたものの、完全水素化されたものも副生した。Heck 反応や鈴木-宮浦カップリング反応では、スパッタリング触媒は触媒活性を示したものの、市販品との有意な差を見出すことは出来なかった。一方、*O*-フェニルカルバメートを用いたオルト位活性化反応では、市販品の Pd/C 触媒に比べてスパッタリング触媒は非常に高活性であった。

#### 5. 引用文献

(1) Zhao, X., Yeung, C. S., Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 5837.

## 触媒を用いたトリチウムの捕集・回収に関する速度論的研究

### Kinetic study on tritium recovery and trap mechanism using catalyst

静岡大学大学院理学研究科 大矢恭久\*、奥野健二、小林真、内村大道、

戸田健介、佐藤美咲、Zhang Long

富山大学水素同位体科学研究センター 原正憲、松山政夫、波多野雄治

#### 1. 緒言

本研究は放射線施設内で用いたトリチウムの安全な回収機構の理解と回収装置の設計をめざすものである。トリチウム実験で用いられ真空容器から排気された元素状トリチウムガス(HT)をキャリアガスにて回収・酸化銅に導入し、酸化銅の温度やキャリアガスの流量をパラメータとすることで HT の酸化反応速度を定量した。HT の酸化反応はキャリアガス中の HT 濃度や酸化銅の表面積、吸着・脱着平衡定数などに依存する吸着過程と吸着したトリチウムが酸化銅と反応する酸化還元反応過程に依存すると考えられるが、本研究では研究の初期段階としてこれらの過程を含んだ見かけの酸化反応を一次反応として取り扱う計算コードを設計し、酸化銅を充填した反応管内部において HT がどのような速度でトリチウム水(HTO)に変換されるのか検討することによりトリチウム回収装置の設計に反映させることとした。

#### 2. 実験

本研究では静岡大学理学部放射科学実験棟に設置されたトリチウムイオン照射装置に排気トリチウムガスモニタリングシステムを設置し、行った。本システムでは測定部として比例計数管と酸化触媒として酸化銅、HTO 回収系として水バブラーを用いた。照射装置から排気された HT は回収ガスである PR ガスとともに一つ目の比例計数管に導入し、排気された全てのトリチウム量を測定した。二つ目の比例計数管の直前には酸化触媒管及び水バブラーが設置されており、酸化された HT は HTO として水バブラーで捕集されるため、二つ目の比例計数管では未反応の HT のみを測定下。本研究では一つ目と二つ目の比例計数管で測定したトリチウム濃度の比を転換率と定義し、酸化触媒温度及び回収ガス流速の変化と転換率の相関性を明らかにし、トリチウム酸化反応における反応速度論を検討した。

#### 3. 結果と考察

転換率の触媒温度依存性実験の結果、触媒温度が上昇すると触媒反応の進行速度が増加し転換率が増加することが示された。また、回収ガスの流速依存性実験では流速の上昇と共に HT が酸化するのに十分な時間がないため転換率は減少した。これらの結果を用いて HT 酸化反応速度を記述する計算コードを作成した。計算で用いる定数は実験系に合わせて、空塔速度を  $5.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  (50 ccm に相当)、酸化銅充填率を 0.74, 反応管の長さを 0.9 m、断面積を  $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  とした。計算では、触媒反応管の入り口側のトリチウム濃度( $C_0$ )に対して出口側でのトリチウム濃度( $C_L$ )を出力する酸化反応速度( $k$ )を以下の式 1 から最適化した。

$$C_L = C_0 - \int_0^{t_{BT}} kC dt \quad (1)$$

ここで  $t_{BT}$  はガスの破過時間であり、反応管長さ、空塔速度及び充填率に依存する。式 1 から各温

度における酸化反応速度定数を求めることで酸化反応速度を算出した。実験においては入り口側トリチウム濃度( $C_0$ )及び出口側トリチウム濃度( $C_L$ )は一つ目及び二つ目の比例計数管で測定したトリチウム濃度である。図1に500 Kにおいて予測された触媒反応管の各位置におけるHT及びHTOの割合を示す。入り口側において全てのトリチウムはHTであると考えられるが反応管の出口に向かうほどその割合は減少し、HTOの割合が上昇する。出口においてはHTとHTOの割合は同程度であり、転換率はおよそ0.5となり、

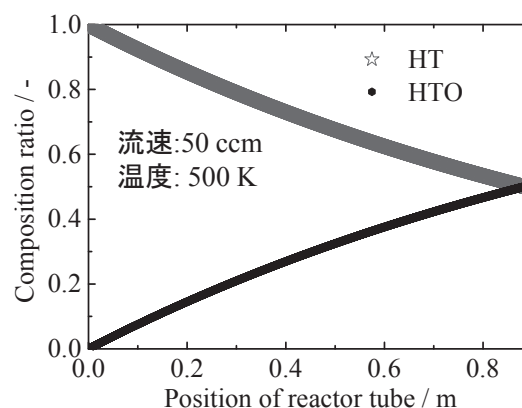


図1 反応管の位置とHT及びHTOの割合の関係

実験値と同様となる。図1で得られた500 Kでの結果と同様に340-573 Kの温度領域における酸化反応速度を算出し、図2にまとめた。図2では340 Kでの結果を除き、反応速度の対数は温度の逆数と直線関係であることがわかった。この結果は約473 K以上の温度領域では酸化反応の律速段階がひとつの反応機構に支配されていることを示している。さらにこの直線関係から酸化反応速度は以下の式2で表現できることがわかった。

$$k [s^{-1}] = 5.4 \times 10^2 \exp(-0.65 [eV] / k_B T) \quad (2)$$

この結果から目標とするトリチウム除去率を達成するために必要な反応管長さの温度依存性を見積もり、実験装置の設計のための重要な指標を得ることができた。一方、低温での直線からのずれは同位体交換反応等の他反応により酸化反応速度が支配されていることを示唆している。

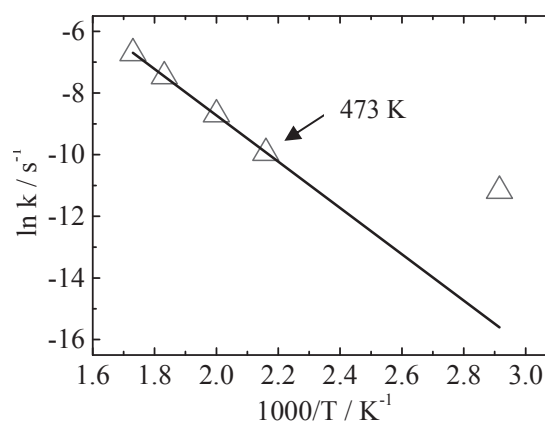


図2 各温度における酸化反応速度

また、回収ガス流速依存性実験において、回収ガス流速の上昇と共に酸化反応速度が増加した。この結果は、酸化銅表面で生成したHTOにより酸化銅表面が覆われることによる反応率の低下に起因することが考えられ、これらの事実に基づいた計算コードの改良が必要であると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究ではHTの酸化反応を一次反応として取り扱い、酸化反応速度を記述する計算コードを作成し、HTからHTOへの転換率の温度依存性実験の結果から各温度における酸化反応速度を算出することができた。得られた酸化反応速度から触媒反応管の長さ及び温度の変化に伴うトリチウム除去率の変化を計算し、トリチウム利用装置におけるトリチウム回収系の安全設計を行う上での重要な指標を得ることができた。

#### 5. 謝辞

本研究は富山大学水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。

**金属ナノ粒子の水素吸蔵評価と機械部品の水素脆化対策への適用研究**  
**Evaluation of hydrogen absorption of metal nanoparticles and application research to**  
**measure against hydrogen embrittlement of machine parts**

富山大学 工学部 小熊規泰\*、林 卓臣、杉浦貴大  
 水素同位体科学研究センター 波多野雄治  
 (株)不二越 軸受事業部 小竹康浩  
 アイテック (株) 新事業開発本部 小泉将治

## 1. 緒言

過酷環境下で使用される転がり軸受が、白層と呼ばれる組織変化を伴って早期破壊に至る現象が問題視されている。この現象は極圧接触によって潤滑剤から水素が分離し、その水素が基材へ拡散侵入するためと言われている。この説に基づき、水素分離し難い潤滑剤の開発で対策が行われてきたが、使用条件が変わると再発することから、産業界では根本的な解決策が求められている。そこで本研究では、拡散性水素を軸受基材へ侵入させない観点に立脚し、水素吸蔵金属ナノ粒子を軸受潤滑剤に分散させて水素をトラップする手法により水素脆化対策技術を確立することを目的とした。

## 2. 実験方法

本研究における第一段階の実験的検討項目は、①水素吸蔵金属ナノ粒子の特定と、②金属ナノ粒子潤滑剤を用いた軸受の寿命評価である。前者の実験は、一般に水素と反応すると言われている元素を含有する金属ナノ粒子を対象として、昇温離脱分析装置 (TDS) を用いて水素ガス吸蔵評価を行った。供試材として準備した金属ナノ粒子の種類と公称粒径および実験に使用した重量を表 1 に示す。水素ガス吸蔵試験は、真空反応管の中に供試材を入れ、1000℃に加熱して酸化皮膜を除去した後、100℃まで冷却し水素ガスに曝露したときの水素ガス圧の変化を計測する方法で行った。

一方、後者は、金属ナノ粒子を 1mass%分散させたグリースを用いて軸受試験を行った。試験はベルトテンションにより回転軸に負荷を与える方式で、軸力 2.5kN、軸受外輪回転速度 5000rpm である。転がりに加えてすべり成分を与えるために、軸受に若干のミスアライメントを与えて実施した。なお、試験回数は 2 回である。

表 1 金属ナノ粒子の公称粒径および使用量

試料名	TiC	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	Al <sub>2</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ti <sub>2</sub> CN, Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub> , ZrY <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub>	VC
公称粒径, nm	200	200, 50, 50	150, 150, 50, 100, 100	700
使用量, g	0.2	0.3 (各 0.1)	0.5 (各 0.1)	0.2

## 3. 結果と考察

### ①水素吸蔵評価

図 1 に水素ガス吸蔵試験結果を示す。酸化物系のナノ粒子は水素圧力が容積比圧力より低下せず水素ガスを吸蔵しない結果となった。一方、炭化物系の TiC は若干の吸蔵を示し、VC が最も吸

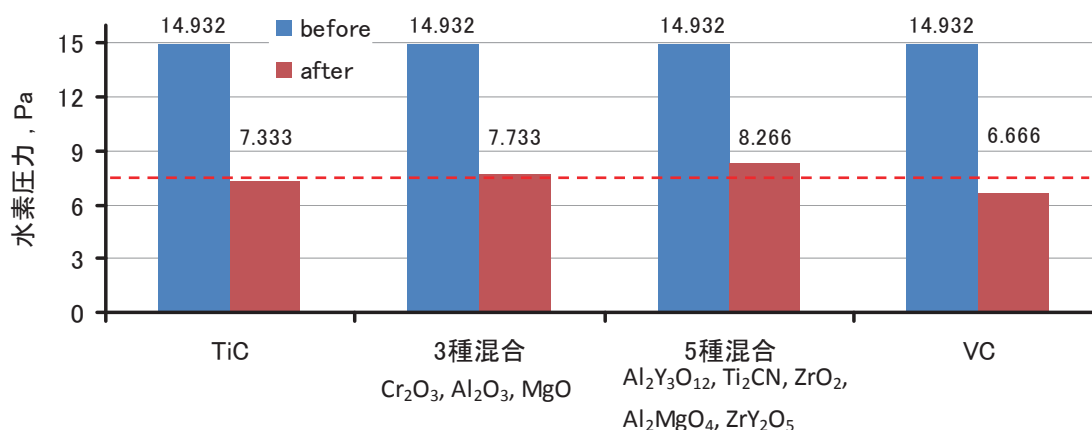
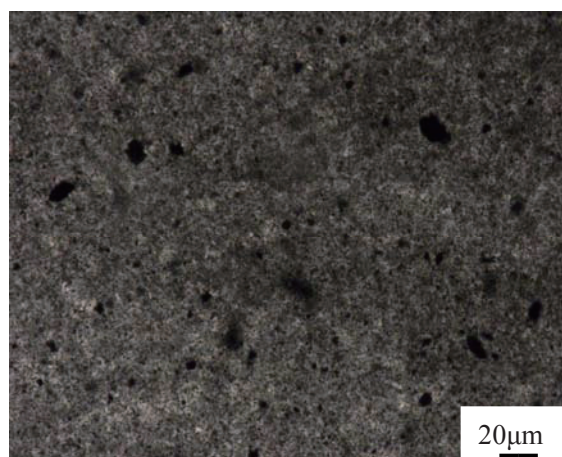


図1 金属ナノ粒子の水素ガス吸蔵試験結果

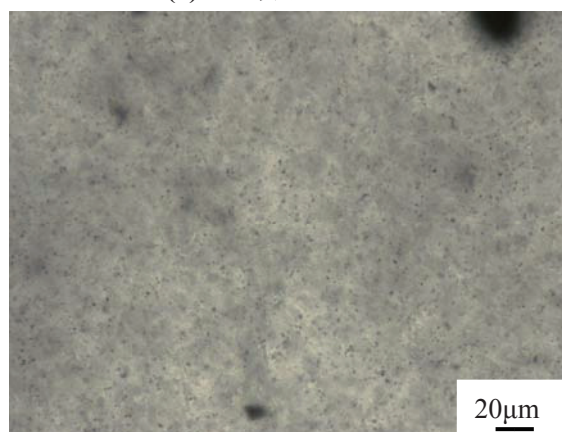
蔵する結果が得られた。VCは非化学量論で組成しており、原子空孔の存在により水素を吸蔵したものと推定される。そこで、格子欠陥が導入されれば、さらなる水素吸蔵の可能性が考えられるため、TiC粒子を粉碎して吸蔵試験を行った。しかし粉碎効果は認められなかった。

## ②軸受転動試験

上記の結果を基に、TiCとVCの分散グリースを作製・軸受封入を行って転動試験を行った。両者の分散状態のデジタルマイクロスコープによる観察例を図2に示す。両グリースとも際立った凝集粒子は観察されなかった。転動試験の結果、TiCのグリースでは2回とも打切り時間200hをクリアしたが、VCのグリースでは14.1hおよび13.5hで振動異常が発生した。この原因はVC粒径が大きいことによる転がり接触面での異物作用で早期損傷をもたらしたものと考えられる。この対策として、VC粒子をTiC粒径と同程度の210nmまで粉碎したものを準備して粒径の影響確認を行う予定である。



(a) TiC分散グリース



(b) VC分散グリース

図2 金属ナノ粒子分散状態の観察例

## 4. まとめ

各種金属ナノ粒子の水素ガス吸蔵試験を行った結果、炭化物系のTiCとVCナノ粒子が水素を吸蔵した。そして、これらの1mass%分散グリースを作製し軸受転動試験を行った結果、VCを使用した軸受に早期損傷が発生した。この原因は粒径が大きいことによるものと考えられる。

## 5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、VCナノ粒子のご提供をいただきました株式会社アライドマテリアル材料研究部の瀧田朋広氏に深謝いたします。