

平成26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

現在かつて経験したことがない程、地球規模で環境変化が起ころうとしています。これは 20 世紀前半の産業革命以来、産業・経済の急発展に伴い、石炭、石油及び天然ガス等の化石燃料の消費が加速的に増加したことで、排出二酸化炭素量の急増が原因であると言われていています。今日では気温上昇、酸性雨、更にはゲリラ豪雨やスーパー台風のような異常気象が世界中いたるところで顕在化しており、二酸化炭素 (CO₂) 排出規制は国際的枠組みで克服すべき緊急課題と位置づけられています。

我が国においては、京都議定書以来、CO₂ 排出規制の観点から原子力発電を基盤電力としたエネルギー政策を推進してきました。しかし 2011 年 3 月の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故は原子力発電のリスクを国民が直視することとなり、4 年経過した今でも原子炉の再稼働や増設は容易ではありません。このようにエネルギーを取り巻く環境は混沌とし、各電力のエネルギー比率も定まっていません。しかし、ある識者が「エネルギーを握られるとは、国の生殺与奪の権を握られるに等しい」と述べているように、エネルギーは覇権の要素が強いため、自国のエネルギーは自国で賄う必要があります。既に世界各国では脱化石エネルギーの研究開発を急ピッチで進めており、日本も早急な対応が望まれています。

当センターでは、上記課題の解決策として水素同位体（軽水素、重水素及び三重水素（トリチウム））のエネルギー利用に関わる基礎的・応用的研究を行っています。例えば、軽水素 (H₂) は酸素と反応することでエネルギー（熱、電気）を放出して水を生成します。またこの逆反応により、水から H₂ を得ることができ、H₂ と水の資源循環による持続可能なエネルギーシステムを構築できます。一方、重水素 (D) 及びトリチウム (T) は 21 世紀の高密度エネルギー源として注目されている核融合炉の燃料として使用されます。即ち、水素同位体はクリーンな次世代エネルギーシステムを構築するためのキーマテリアルであると言える訳です。

これらのシステムを具現化するために、当センターでは、国内外の研究機関や民間等との連携を積極的に活用し、水素同位体 (H, D, T) を安全かつ効率的に利用するための基礎研究及び要素技術の研究開発を進めています。また大学に属するセンターとして学部・大学院教育にも注力しており、水素エネルギーシステムを担う次世代のリーダー育成・輩出に努めています。

今後も更に質の高い研究・教育に向け様々な努力を続けて行く所存ですので、皆様の一層のご支援・ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

平成 27 年 5 月

水素同位体科学研究センター 編集委員長 阿部 孝之

目 次

一般共同研究

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	1
Mg合金の疲労き裂進展挙動に及ぼす吸蔵水素の定量評価 岐阜大学・工学部 植松 美彦	3
スパッタリング法を用いた高性能触媒の開発 富山大学・大学院理工学研究部（工学） 椿 範立	5
多角バレルスパッタリング法を用いた Pt-Ru-C 触媒の反応選択性評価 長岡技術科学大学・工学部 梅田 実	8
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	10
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	12
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	14
誘電泳動を用いた迅速で簡便な細胞表面抗原の識別 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科 安川 智之	16
LSC/MC 手法の開発による ^3H 計測の高精度化と他の β 核種への応用 富山高等専門学校・電子情報工学科 阿蘇 司	18
不定比欠損モデルに基づく水素透過膜のデザイン 滋賀県立大学・工学部 宮村 弘	20
プラスチックシンチレータを用いたトリチウム測定-表面改質の効果 お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科 古田 悦子	22

環境水中トリチウム濃度に関する研究

核融合科学研究所・ヘリカル研究部 赤田 尚史 …………… 24

多角バレルスパッタリング法によるナノ微粒子上への金属触媒

および金属酸化物触媒の修飾と水の酸化および還元触媒活性の検討

金沢大学・理工研究域 桑原 貴之 …………… 26

水素同位体科学研究センター

一般共同研究成果報告書

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*、植村有希、桜田翔大、藤田啓恵、

佐藤美咲、湯山健太、Xiao-Chun Li

富山大学水素同位体科学研究センター 波多野雄治、原正憲、松山政夫

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がトリチウム水(HTO)に酸化されるダイナミクスを明らかに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兼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は回収ガスとともに一つ目の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、二つ目の酸化触媒管及び水バブラーにて全てのHTを酸化してHTOとして水バブラーに捕集した本研究では一つ目と二つ目のバブラー中の水の放射能を液体シンチレーションカウンタにて測定し、得られ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。本年度は反応管の長さを0.9 mと一定にし、断面積、酸化銅の粒径を変化させてトリチウム回収実験を行い、回収挙動評価を行った。

3. 結果と考察

転換率の触媒温度依存性実験の結果から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。触媒表面での見かけの酸化反応を一次反応として取り扱い、酸化銅を充填した反応管内部において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。

$$C_L = C_0 e^{-kL} \quad (1)$$

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。

図1に酸化銅粒径1 mmと一定とし、反応管断面積を $6.04 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 、 $1.51 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ とした時のそれぞれのトリチウムガス酸化反応速度定数の温度依存性を示す。各温度において酸化速度定数はほぼ同様の値が得られたが、反応管断面積の増加に伴い、酸化率は増加した。また、473 K以上の活性化エネルギーはそれぞれ0.63-0.65 eVであった。このことから各温度における転換率の増加は反応管断面積増加に伴う、反応時間増加による影響と示唆された。

図2に反応管断面積を $1.51 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ と一定とし、酸化銅粒径を0.2 mmおよび1 mmとした時のそれぞれの酸化速度定数の温度依存性を示す。各温度において酸化銅の粒径縮小に伴い、酸化反応速度定数および転換率がそれぞれ増加した。また酸化銅粒径0.2 mm時の473 K以上の活性化エネルギーは0.64 eVであったが、前指数因子は約2倍となった。このことから転換率の増加は酸化銅粒径縮小に伴う解離吸着サイトの増加による影響と示唆された。

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断面積、酸化銅粒径依存性実験において酸化反応速度が増加した。しかし酸化銅粒径0.2 mm時の回収ガス流速50 sccm以上において酸化反応速度定数はほぼ一定となった。これは回収ガス流速の増大に伴うトリチウム濃度の減少、脱離速度および酸化銅粒形の減少に伴う解離吸着サイトの増加によってサイトが不飽和状態となったことが示唆された。

4. まとめ

本研究ではHTの酸化反応を一次反応と仮定し、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した。得られた酸化反応速度定数から各パラメータ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。

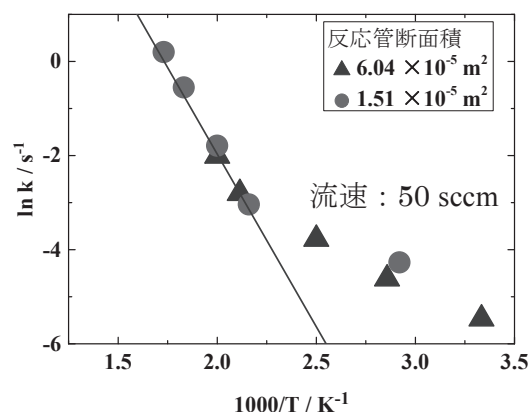


図1 各温度における酸化反応速度定数 (断面積依存)

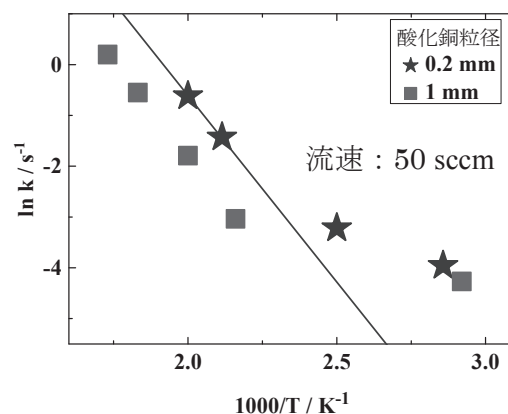


図2 各温度における酸化反応速度定数 (酸化銅粒径依存)

Mg 合金の疲労き裂進展挙動に及ぼす吸蔵水素の定量評価
Effect of hydrogen on fatigue crack propagation behavior
in Mg alloy and quantitative analysis of charged hydrogen

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。Mg 合金を実際に構造材料として用いるには、種々の疲労特性を理解することが必要であり、著者らは各種の疲労試験や疲労き裂進展 (Fatigue Crack Propagation: FCP) 試験を系統的に行ってきた。特に相対湿度 (R.H.) を制御した雰囲気、あるいはカソード電圧を制御した 3% NaCl 水溶液中における FCP 試験⁽¹⁾では、FCP 速度が腐食のない乾燥空気中に比較して加速することを明らかにしている。昨年度の研究において、加速の要因が大気中の水蒸気に起因した Mg 合金の溶解ではなく、き裂先端への水素拡散が主因あることを明らかにした。しかし、水素拡散によってなぜ加速が生じるのか、あるいは定量的にどの程度の水素が拡散すると加速が生じるのかなどは明らかでなかった。そこで本研究では、乾燥空気中、30%R.H 中、カソード電位制御下 (-3V および -5V) における FCP 破面を採取し、昇温脱離分析 (Thermal Desorption Spectrometry: TDS) によって吸蔵水素の定量化を試みるとともに、EBSD 援用フラクトグラフィによって水素拡散による加速のメカニズムを検討した。

2. 実験

供試材は Mg 合金 AZ61 であり、FCP 試験は ASTM E647 に準拠した CT 試験片を用いて応力比 $R = 0.05$ 、繰返し速度 $f = 10$ Hz で行った。試験環境は乾燥空気中、30~34%R.H 中および 3%NaCl 水溶液中にて -3V、-5V の電圧を印加するカソード電位制御下とした。各 FCP 試験後の試験片から $\Delta K = 4 \sim 10$ MPam^{1/2} 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 (D₂O) を用いて NaCl 水溶液を作製した。また FCP 試験後の破面について、破面形状の形成機構を結晶方位と関連付ける EBSD 援用フラクトグラフィを実施した。

3. 結果と考察

各環境中における水素量を表 1 に示す。なお TDS で検出された水素量は、き裂先端における繰返し塑性域寸法 a で除して濃度としている。表より、加速の生じた環境 (30~34%R.H., -3V, -5V) では、水素濃度が 4.4~22.8ppm となっていることがわかる。一方、加速の生じなかった乾燥空気中における濃度は 2.4ppm であり、加速の生じるき裂先端水素濃度は 2.4~4.4ppm の範疇にあると定量的に明らかになった。なお加速の程度は各環境中でほぼ同一であったことから、水素濃度がある一定値に達すれば、加速そのものは飽和することを示している。

図 1 左図は、-3V のカソード電圧制御下で得られた破面の特徴的な部位であり、四角で囲まれる領域内で平行な筋状模様が観察される。このような筋状模様は乾燥空気中ではあまり見られず、

水素供給が発生するような腐食環境下で顕在化する傾向があった。図 1 右図は、筋状模様を研磨で除去し、イオンミリング後に同一箇所を EBSD 計測した例である。筋状模様があった部位での結晶方位を併示しているが、この状態で底面すべりが作動すると、左図にあるように水平方向に対して 70° の角度を有する筋が形成されることを示している。Mg 合金の塑性変形は底面すべりと双晶のみで構成されるが、図 1 右図の結晶内には双晶帯が認められなかった。さらに、図 1 左図のような筋状模様は乾燥空気中では顕著でなかったことから、水素供給によってすべり変形が促進される水素誘起局所塑性変形：HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) 機構が発動し、顕著な底面すべりによって破面に筋状模様が形成されるとともに、FCP 速度加速の要因になったと考えられる。

4. まとめ

腐食環境中での FCP 速度の加速は、腐食そのものではなく、腐食に伴う水素拡散によって HELP 機構が作動するためであり、HELP 機構によって破面に筋状模様が顕在化することが判明した。また HELP 機構が作動するためには、き裂先端の繰返し塑性域中の水素濃度が、少なくとも 2.4ppm よりは大きい必要があると考えられる。

5. 謝辞

平成 26 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に対し、謝意を表す。

6. 引用文献

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

表 1 TDS による水素量計測結果

Sample	ppm
Dry air	2.4
30~34R.H.	4.4
-3V	15.0
-5V	22.8

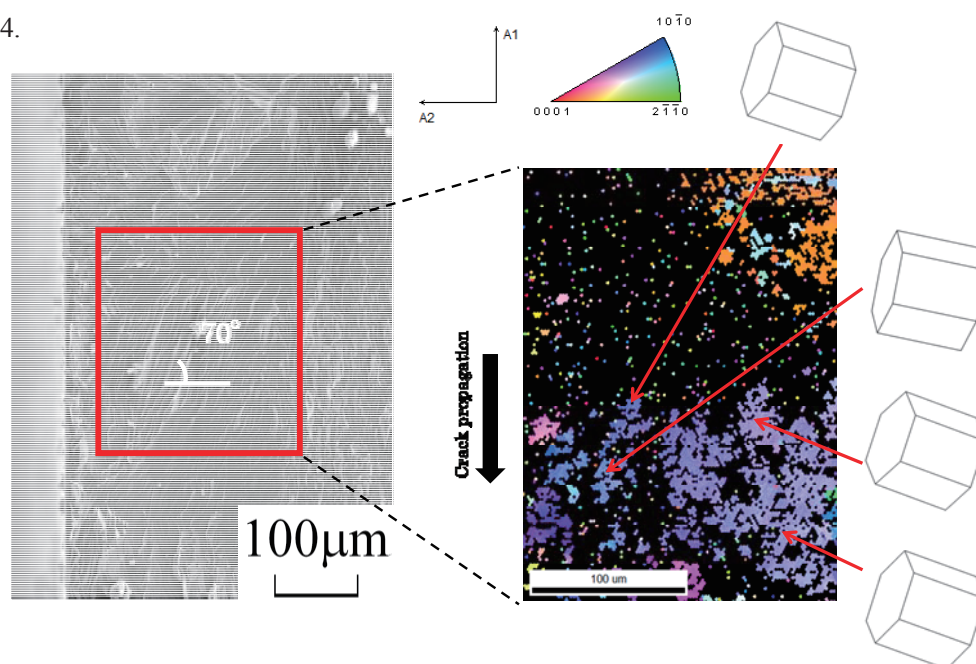


図 1 -3V のカソード電圧制御下における FCP 破面と EBSD 援用フラクトグラフィ

Development of Highly-Active Catalysts by Sputtering Method

(スパッタリング法を用いた高性能触媒の開発)

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

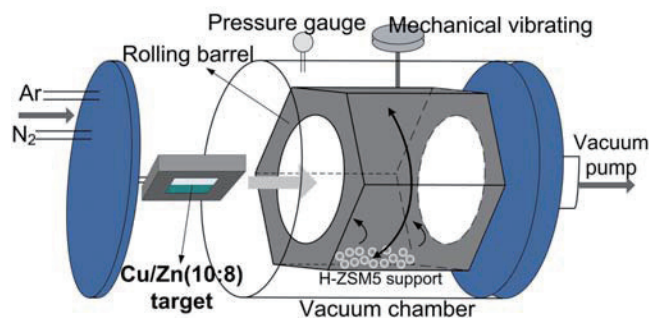
富山大学 大学院理工学研究部 (工学) 椿 範立*、
水素同位体科学研究センター 田口 明、阿部 孝之

1. Introduction

Dimethyl ether (DME) has a great potential for diesels and LPG alternative, light olefins producing and hydrogen resource of fuel cells. The STD (syngas to DME) process on a hybrid catalyst composed of a methanol synthesis catalyst and solid acid catalyst is regarded as an effective pathway for the direct DME production. To overcome the problems in the conventional preparation method, a new sputtering process on powders termed as the “polygonal barrel-sputtering” method has been proposed as an efficient method to directly deposit highly dispersed bimetallic Cu-Zn nanoparticles (NPs). For this method, active Cu-Zn metal atoms clusters were sputtered on the support surface by an Ar plasma stream from metal targets. Further, the “dry” route produces no waste water containing NO_3^- ion, which is troublesome in nature.

2. Experimental

A bimetallic target (purity>99.9%, 50×100 mm², Toshima Co. Ltd.) with a Cu/Zn area ratio of 10:8 was employed to deposit Cu and Zn atoms. The sputtering apparatus is described in Scheme 1. After the target was pre-sputtered for 0.5 h, the H-ZSM5 powders were loaded into cavity barrel. Then, the vacuum chamber was evacuated to 9.9×10^{-4} Pa, followed by introducing an Ar flow of 13 mL min⁻¹ into the chamber until the pressure reached 2.0 Pa. The sputtering experiment started with the input power of 350 W. The hexagonal barrel was rotated at 3.5 rpm and vibrated mechanically to mix the support and deposited metal uniformly. After sputtering for 3.5 h, approximately 10.5 wt% of Cu and 8.6 wt% of Zn were loaded. Thereafter, a 1.0% O₂ (N₂ balance) flow was gradually introduced into the cavity barrel to recover ordinary pressure. The obtained catalyst was calcined at 350°C in air for 4h (denoted as CZ-S) followed by reduction in 5.0% H₂ (N₂ balance) atmosphere at 250°C, denoted as CZ-S-R.



Scheme 1 Schematic representation of the Cu-Zn sputtering apparatus

3. Results and discussion

HRTEM micrographs of different catalysts and the corresponding particle distributions are provided in Figure 3. The CZ-S-R catalyst exhibited well-dispersed metal particles with a centered diameter of 5.5 nm, much smaller than the impregnated one. The latter shows a wide particle distribution from 5 to 15 nm with an average diameter of 11.5 nm. Formation of the well-dispersed and centered nanoparticles on the sputtered catalyst is attributed to hexagonal rotation and mechanical vibration during atomic-scale sputtering process. The excited Ar plasma stream attacked the Cu/Zn bimetallic target and the obtained Cu and Zn atoms were deposited onto the zeolite surface. With the continuous barrel rotation and mechanical vibration, the rolling zeolite powders in the barrel were provided enough chance to receive Cu/Zn atoms, realizing homogeneous metal distribution. The spatial arrangement of the Cu/ZnO sites and acidic sites on zeolite was clearly optimized on such sputtered bifunctional catalyst.

After H₂ reduction, a unique Cu-Zn nanoalloy layer was observed on the surface of Cu/ZnO nanoparticles (shown in Fig. 1), reducing the activation energy of CO adsorption. The surface alloy layer and inner Cu/ZnO sites play a cooperative catalytic role in improving the CO conversion and promoting DME selectivity. Compared to the conventional impregnated catalyst, the CO conversion was enhanced by almost four times and the DME selectivity was promoted as high as 92.1%.

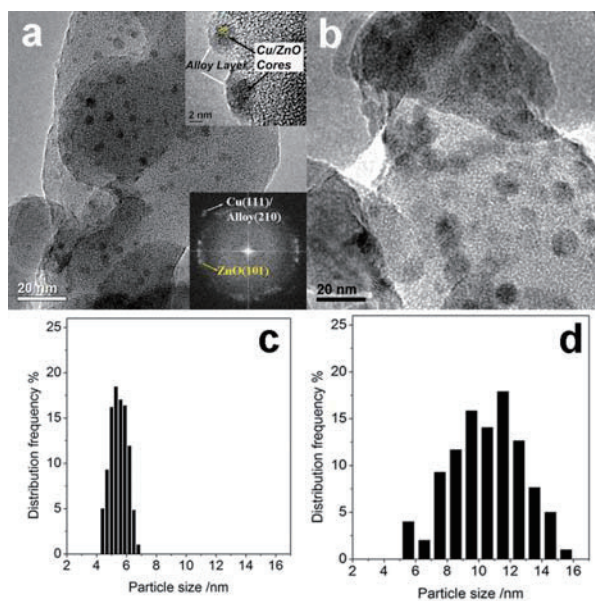


Fig.1 HRTEM and Particle size distribution (PSD) of prepared catalysts:(a,c) reduced sputtered Cu-Zn catalyst, (b,d) reduced impregnated Cu-Zn catalyst.

4. Conclusion

The surface alloying and well-dispersed Cu/ZnO nanoparticles play a cooperative catalytic role in improving the STD performance. The described route provides a promising pathway to fabricate an excellent bifunctional catalyst in the heterogeneous catalysis field. It is expectable that some other monometallic or bimetallic components on acidic zeolite or other supports can be prepared by replacing the metal target in the sputtering apparatus.

Related Publications

- (1) Sun, J.; Yang, G.; Ma, Q.; Ooki, I.; Taguchi, A.; Abe, T.; Xie, Q.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.*, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8637-8643 (front cover paper). (2) Sun, J.; Li, X.; Taguchi, A.; Abe, T.; Niu, W.; Lu, P.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.* *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1-8. (3) Sun, J.; Niu, W.; Taguchi, A.; Abe, T.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.* *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1260-1267. (4) Sun, J.; Yang, G.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.* *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3346-3356.

多角バレルスパッタリング法を用いた Pt-Ru-C 触媒の反応選択性評価

Reaction selectivity of Pt-Ru-C catalysts studied by the polygonal barrel sputtering method

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

次世代携帯機器用エネルギー源として利用が期待されている直接メタノール燃料電池(DMFC)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により発電性能が低下する。この問題に対し、我々は、スパッタリング法で調製した Pt-C や Pt-Ru-C 触媒がメタノール+酸素共存下において、メタノール酸化、あるいは酸素還元反応選択性を発現することを見出している^{1,2)}。一方、実用的な DMFC では電極触媒層と固体高分子電解質膜を接合した膜電極接合体(MEA)が使用される。この部材は一般的にホットプレスで作製されるが、上記したスパッタリング触媒の反応選択性に及ぼす熱的影響は不明である。そこで本研究ではアニーリング処理した Pt-C 触媒のメタノール酸化反応選択性を評価するとともに、多角バレルスパッタリング法³⁾による微粒子状 Pt-Ru-C 触媒調製の予備的検討として、微粒子状 Au 担体の調製を行った。

2. 実験

2-1. 試料の調製

Pt-C 薄膜電極は、multi-sputter-target machine(CS-200, ULVAC)を用いて調製した。ターゲットには Pt 円盤と二つのグラファイト円盤(直径: 8 cm)を使用した。基板として用いた金フラグ電極(直径: 8 mm、厚さ: 0.3 mm)は、超音波洗浄器を用いてアセトンとミリ Q 水中で各 10 分間洗浄し、乾燥後、ホルダーに装着した。このホルダーを真空チャンバー内に導入し、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いてベース圧力が 3×10^{-4} Pa になるまで真空排気した。続いて、99.999%の Ar ガスを 3 Pa の圧力になるようにチャンバーに導入し、基板上の不純物を逆スパッタリングで除去した後、Pt と C を室温で 30 分間スパッタリングした。この時、ホルダーは 10 rpm の速度で回転させ、Pt 用の高周波電源と C 用の直流電源の出力は、Pt: 52 W、C: 500 W に設定した。スパッタリング後、大気圧になるまで N₂ ガスを導入し、試料を取り出した。この試料は、真空乾燥機内で更にアニーリング処理した(加熱温度: 80、160°C、処理時間: 20 分)。

微粒子状の Au 担体は、多角バレルスパッタリング法により調製した。ターゲットには Au 板(幅: 5 cm × 長さ: 10 cm、純度: 99.99%)を用い、担体である Al₂O₃ 粉末(AX3-32、平均粒径: 5 μm: Micron)は使用前に 180°C で加熱処理した。この Al₂O₃ 粉末(10 g)を 6 角バレルに導入し、バレルを真空チャンバーに設置後、チャンバー内をロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて圧力が 8×10^{-4} Pa 以下になるまで注意深く排気した。続いて、Ar ガス(純度: 99.9999%)をチャンバー内にゆっくり導入し、6 角バレルを振り子動作(周期: 14 秒、振幅: ±75°)させながら、出力: 195 W、Ar ガス圧: 2 Pa でスパッタリングを 3.5 時間行った(加熱なし)。スパッタリング後、N₂ ガスを徐々に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

2-2. 電気化学測定

調製した試料の電気化学特性は 3 室型ガラスセルを用いて測定した。測定には、Pt コイルを対極、Ag/Ag₂SO₄ 電極を参照極に使用した。作用極には Pt-C 薄膜電極、および Au 担持 Al₂O₃(Au/Al₂O₃)試料を充填した多孔質マイクロ電極(PME)⁴⁾を用い、Pt-C 試料に関しては N₂、あるいは O₂ 飽和した 0.5 mol

$\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3}$ メタノール中でメタノール酸化ボルタモグラムを、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料に関しては N_2 飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中でサイクリックボルタモグラムを測定した(測定温度: 室温、掃引速度: 10 mV s^{-1})。なお、本報告書では電極電位を可逆水素電極電位(RHE)で表記している。

3. 結果と考察

Figure 1 は、 N_2 雰囲気、および O_2 存在下で測定したアニーリング処理前後の Pt-C 試料(組成比 Pt:Ru = 56:44 at.比)のメタノール酸化ボルタモグラムを示す。処理前、 O_2 存在下のメタノール酸化電流(赤線)は N_2 雰囲気(緑線)より大きく、酸素増感メタノール酸化が発現している(Figure 1(A))。同様の結果は 80°C でアニーリング処理した試料でも得られた。しかしアニーリング温度を 160°C にすると、 O_2 存在下のメタノール酸化電流は N_2 雰囲気下と同等となり、メタノール酸化反応選択性は維持されているものの、酸素増感メタノール酸化性能は低下した(Figure 1(B))。このことから、スパッタリング触媒を実用する場合、ホットプレス温度に注意を払う必要があることがわかった。

一方、Figure 2 の青線は、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料を充填した PME(挿入図参照)のサイクリックボルタモグラムを示す。この試料では、Au の酸化と Au 酸化物の還元起因する電流が $>1.4 \text{ V vs. RHE}$ と 1.2 V vs. RHE に認められた。これは $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を充填しないで測定した PME 内に封入された Au 線の結果(黒線)に類似する。つまり、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料は Au 金属と同様の電気化学特性を有し、電極触媒用担体として使用可能である。今後、この試料に Pt-Ru-C を担持し、反応選択性の検討を継続していく。

4. まとめ

本研究から、加熱処理はメタノール酸化反応選択性に影響を及ぼすことが明らかとなった。また、多角バレルスパッタリング法で調製した $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は電極触媒用担体として利用可能であることがわかった。

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(HRC2014-04)。

6. 引用文献

1) M. Umeda, Y. Matsumoto, M. Inoue, S. Shironita, *Electrochim. Acta* **101** (2013) 142. 2) 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成果報告書 p.5. 3) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi, T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438. 4) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1367.

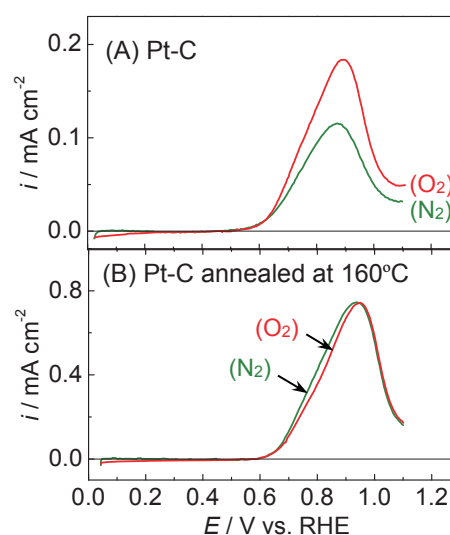


Figure 1 Methanol oxidation voltammograms of (A) an as-deposited Pt-C electrode (Pt:C = 56:44 atomic ratio) and (B) its annealed sample (annealing temperature: 160°C) measured in N_2 (green lines) and O_2 -saturated $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (red lines) (sweep rate: 10 mV s^{-1}).

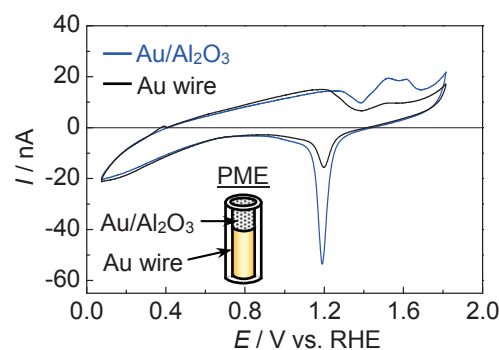


Figure 2 Cyclic voltammograms of $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample (blue line) and Au wire included in PME (black line) measured in N_2 -saturated $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (sweep rate: 10 mV s^{-1}). Inset shows a schematic figure of the PME.

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-principles calculations

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. はじめに

タングステンは融点が高く、耐摩耗性に優れ、水素溶解度が極めて小さいという特性から核融合炉のプラズマ対向材料として期待されている。しかし、照射環境下では放射性同位元素である三重水素の吸蔵という問題があり、タングステンに残留する水素および水素同位体の研究が行われている。低い水素溶解度を反映して通常ではタングステン結晶中に水素が貯蔵されることはない。しかし、空孔型欠陥にはかなりの量の水素が捕獲される可能性がある。本研究では第一原理計算と平衡状態を仮定した熱力学的モデルを使い水素の捕獲、特に空孔の超多量生成の研究をした。また、同位体効果を研究するために水素の零点振動エネルギーを考慮したモデルで、水素同位体ごとの空孔との結合エネルギーを計算した。

2. 第一原理計算

密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行った。計算は汎用コードの VASP を使った。計算セルの大きさは BCC 格子で $6 \times 6 \times 6$ (タングステン原子 432 個) という大きなものを採用した。これは後述する振動のエントロピーの計算を行うためである。K 点は $2 \times 2 \times 2$ 、ポテンシャルは PBE 型、収束条件は各原子にはたらく力が $0.003 \text{ eV}/\text{\AA}$ 以下になるまで格子緩和を繰り返した。

タングステン空孔には複数個の水素原子が捕獲される。通常は、図 1(a) のように BCC 金属の空孔では水素は O-site と呼ばれる対称性の高い位置の近傍が安定で水素は 6 個まで捕獲される。ところが、タングステン空孔では図 1(b) のような特異な水素の安定構造がみられ、最高で 12 個まで捕獲される。空孔と水素同位体との結合エネルギーを図 2 に示す。零点振動を計算することで軽い H の方が重い D や T よりも強く空孔と結合するという同位体効果が確認できる。

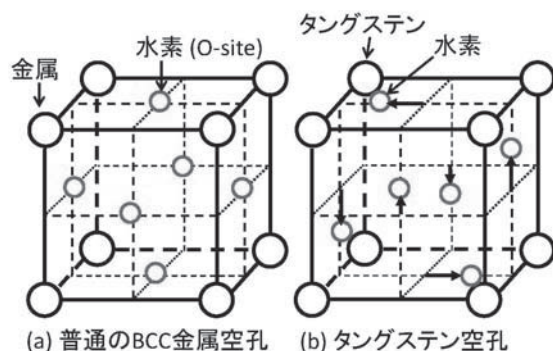


図 1: BCC 金属空孔中の水素原子 6 個の安定構造、(a)鉄など普通の金属、(b)タングステン空孔での特異な安定構造。

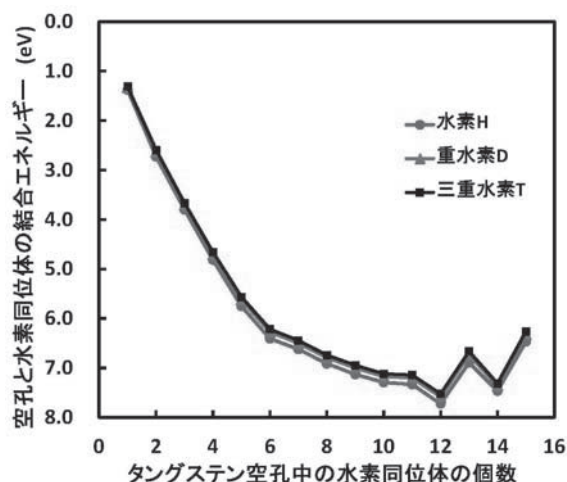


図 2: タングステン空孔と水素同位体の結合エネルギー。

3. 熱力学的モデル

自由エネルギー $F=U-TS$ を極小にする状態が実現すると仮定して水素雰囲気での空孔（空孔水素複合体）の生成量を計算した。 VH_k を k 個の水素を捕獲した空孔とする。 U は内部エネルギーで第一原理計算から導出する。エントロピーは $S=S^{con}+S^{vib}$ となり配置と振動のエントロピーから構成される。配置のエントロピー S^{con} は空孔 VH_k や水素を格子のどこに配置するかの状態数に由来する。振動のエントロピー S^{vib} は VH_k による格子振動のばらつきに由来し、高温近似では

$$S^{vib} = k_B \sum_k n_k \ln P_k \quad P_k = \prod_i v_i / v'_{ki}$$

となる。ここで P_k は完全結晶の振動数 v_i と VH_k の近傍の格子振動数 v'_{ki} の比、 n_k は VH_k の個数である。図3は近接原子グループごとにまとめた振動数の比である。空孔から遠くなるほど完全結晶の振動数に近くなり、第6近接原子グループでは空孔の影響はほとんどない。そこで自由エネルギーの計算には第5近接原子グループまで考慮することにした。

図4は水素による空孔の超多量生成が起きた場合の空孔水素複合体の濃度（原子数比）である。(a)は零点振動を無視したモデルで重い水素同位体に対応する。(b)は零点振動を考慮したHに対応している。水素濃度が低い極限では通常の熱平衡空孔濃度に一致する。水素濃度が高くなるとある閾値から急に空孔濃度が上昇する。そして高水素濃度では、全部の温度の結果が同じ線上に乗るように見える。これは空孔に水素が6個捕獲された VH_6 の大量生成に対応している。

4. まとめ

第一原理計算によりタングステン空孔と水素の結合エネルギーを求めた。軽い水素同位体の方が空孔との結合力が強く明確な同位体効果がみられた。熱力学的モデルを使い水素による空孔の超多量生成を計算した。水素によって空孔生成エネルギーは著しく低下するので自発的に空孔水素複合体が形成される。また、広い条件領域で VH_6 の大量生成がみられる。

5. 参考文献

K. Ohsawa, H. Nakamori, Y. Hatano, M. Yamaguchi, J. Nucl. Mat. 458 (2015) 187-197.

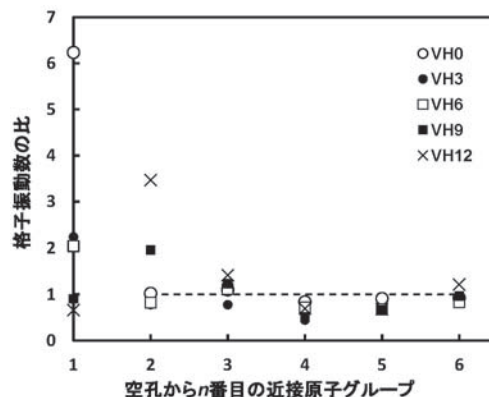


図3:空孔水素複合体 VH_k の近接原子グループごとにまとめた格子振動数の比。

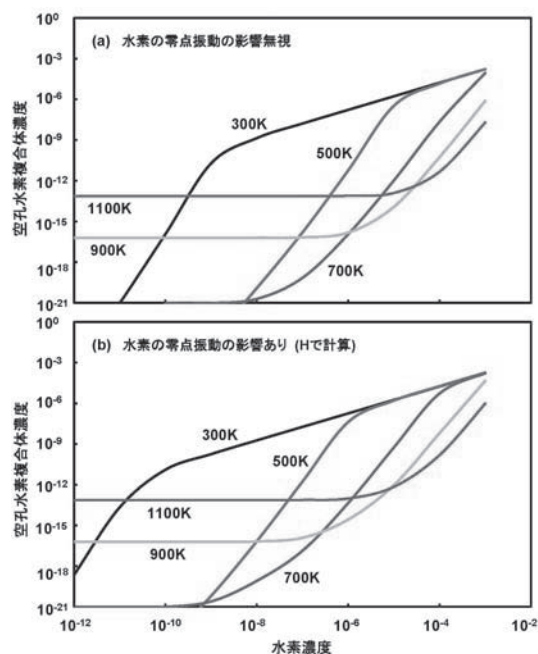


図4: 水素濃度と温度に対する全空孔水素複合体（空孔）の濃度。(a)水素の零点振動の影響を無視したモデル(b)影響を考慮したHに対応するモデル。

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、加藤大輝

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

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(Pt/C)を用いた水の電気分解セルと組み合わせたところ、1時間の擬似太陽光(100mW/cm²)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。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[1]を行ってきたが、これまでの共同研究から Pt/C は水の電気分解用の水素極には適しているが、酸素極に用いると担体である炭素を酸化してしまう問題点があった。そこで、本年度は水の電気分解のための酸素極に適用可能な金属触媒担持炭素微粒子の探査を行った。

2. 実験

バレルスパッタリングにより白金イリジウム担持炭素微粒子(Pt-Ir/C)および酸化イリジウム担持炭素微粒子(IrO₂/C)を調製した。金属担持炭素微粒子の調製条件は炭素微粒子として Vulcan XC72R を用いてターゲットとして PtIr または Ir を使い、Pt-Ir/C の場合 Ar 圧 1Pa また IrO₂/C の場合 Ar 圧 1Pa, O₂ 圧 1Pa 中 300W 出力で行った。調製したこれらをナフィオンをバインダーとしてグラッシーカーボン(GC)電極上に所定量修飾して金属触媒担持炭素微粒子修飾電極を作製した。1.0M 硫酸溶液中において各修飾電極の水の酸化反応についてサイクリックボルタンメトリー(CV)により検討した。

3. 結果と考察

調製した金属担持カーボンの組成は Pt-Ir/C では Pt 担持量 7.7wt%, Ir 担持量 5.1wt% となり、IrO₂/C では IrO₂ 担持量 14.1wt% となり、Ir 換算では 12.1wt% となった。XRD 測定から調製した

IrO_2/C はほぼ 100%イリジウムが 4 価に酸化されているが、JCPDS からピーク角度を比べると若干ずれているため、酸素欠損していると思われる。TEM 像(図 1)から炭素微粒子上に 20nm の金属ナノ粒子が均一に担持されていることが分かる。図 2 に示したように IrO_2/C 修飾電極において水の酸化触媒能が観測された。1.3V vs. SCE 辺りから水の電極酸化による酸素発生電流が観測された。他の Pt-Ir/C または Pt/C 修飾電極では裸 GC 電極とほぼ同様の挙動となり、顕著な酸化電流は観測されなかった。1.8V vs. SCE において IrO_2/C 修飾電極の水の酸化触媒能は Pt-Ir/C 修飾電極の約 10 倍となった。しかし、繰り返し電位掃引を行ったところ(図 3)、電位掃引回数と共に酸化電流は減少し、安定性に乏しいことが分かった。

4. まとめ

IrO_2/C は酸素電極として初期触媒能は著しく高いが、安定性に乏しいことが明らかとなった。不安定な原因は酸素ガス発生によりナフィオン膜が膨潤し、 IrO_2/C 微粒子間の電氣的接触が低下したためか炭素微粒子上の IrO_2 ナノ微粒子が剥離し、酸素発生触媒能が低下したため、さらには酸化電位条件において酸素欠損が埋められ完全酸化状態になり、伝導性が低下したためと思われる。今後、いずれが不安定性の原因が解明し、酸素発生触媒能が高く安定な金属担持炭素微粒子を開発する必要がある。

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 (HRC2014-06)。

6. 引用文献

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

(2) D.Kato, A.Aoki and T.Abe,

Mol.Cryst.Liq.Cryst., in press.

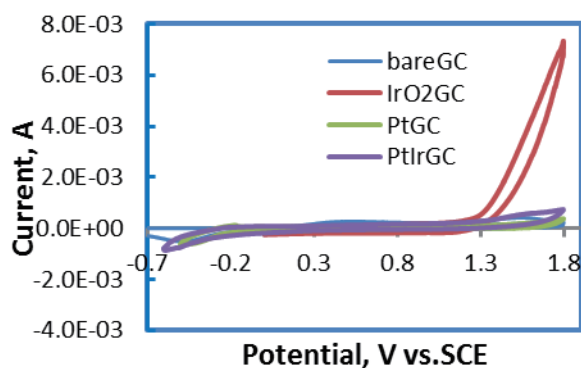


Fig.2 Cyclic voltammograms for each GC electrodes modified by carbon supported metal catalyst in 1.0M H_2SO_4 solution.

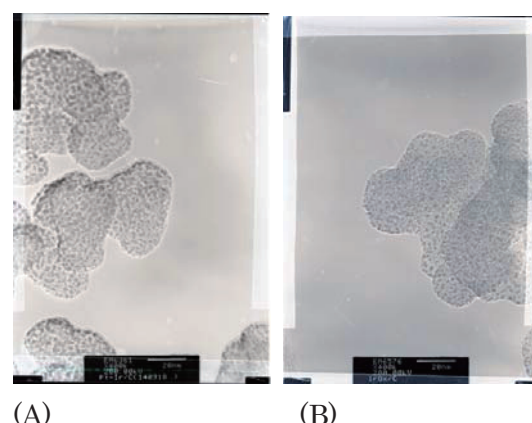


Fig.1 TEM images for Pt-Ir/C(A) and IrO_2/C (B).

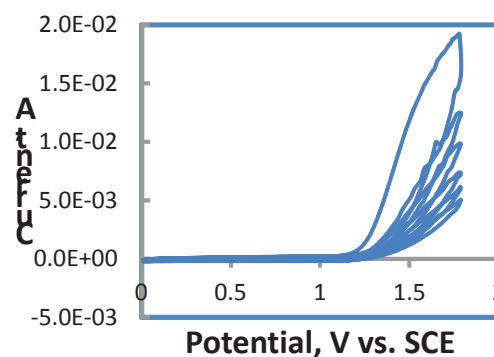


Fig.3 Cyclic voltammograms for GC modified by IrO_2/C in 1.0M H_2SO_4 solution.

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

Behavior of hydrogen in some metallic materials investigated by means of tritium autoradiography

茨城大学工学部 伊藤吾朗*、小林純也、車田亮、
大学院生 真中俊明、菅原篤史、小塚健司、大和田祐輝、市村幸正、
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

多くの金属材料において、外部環境から侵入した水素の影響により機械的特性が低下する水素脆化が起こることが知られている。水素脆化機構は未だ解明されておらず、これを明らかにするためには材料中の水素挙動を調査する必要がある。トリチウムオートラジオグラフィ(TARG)は材料中の水素の存在位置と金属組織を対応させて観察できる有力な手法である⁽¹⁾。本研究では TARG を用いて、アルミニウム合金およびステンレス鋼中の水素挙動を調査した。

2. 試料および実験方法

試料は株式会社神戸製鋼所より提供していただいた Al-5.8mass%Zn-2.4mass%Mg 合金の冷間圧延板材である。板材から圧延方向が長軸となるように 23×8mm の短冊状試験片を切り出した。Al-Zn-Mg 合金は 490°C で 1h の溶体化処理後、水焼入れし、120°C で 24h の時効により T6 調質、および 110°C で 7h の時効後、更に 170°C で 24h の二段時効により T7 調質とした。これらの試料に濃度 40 MBq/ml のトリチウム水によるチャージを行った。まず、応力負荷材では、トリチウム水を試料片面に滴下し、フィルムを被せて、試料とトリチウム水を密着させた。その後、四点曲げ治具により、トリチウム水を密着させた面と反対の面を引張面とし、その最大応力が耐力の 9 割となるように定変位で応力を負荷した。実際の負荷応力は T6 材が 382MPa、T7 材が 296MPa である。応力無負荷材では、同量のトリチウム水を試料片面に滴下後、同種の材料でトリチウム水を挟んだ。各試験片は密封したプラスチック容器内に室温で 6h 保持した。その後、トリチウム水を洗い流し、乾燥させ、更に室温で 7h 保持した。それから、暗室にて写真用乳剤を引張面にワイヤーループ法により塗布した。その後、各試験片を液体窒素中で 14d 露光した。そして、現像、定着処理、水洗後に乾燥させた。それから、SEM を用いて、試験片の乳剤面を観察し、付属の EDXS により、観察された粒子が銀であるかを判断した。一方、ステンレス鋼は 304L 鋼、316L 鋼を用いた。304L 鋼は 1mm 厚の受け入れまま材と 45%の引張塑性変形を与えたものを試験片とし、316L 鋼は 0.8mm 厚の受け入れ材に 40 あるいは 60%の引張塑性変形を与えたものを試験片とし、ラジオグラフィ (RLG)および TARG により、侵入したトリチウムの分布を調査した。各試験片に 100°C、267kPa のトリチウムガス中で 5h チャージを行った。それから、試料表面を研磨し、イメージングプレート(IP)上で露光したのち、PSL 強度を測定した。その後、TARG を各試験片で行った。

3. 結果と考察

図 1 は Al-Zn-Mg 合金の TARG/SEM 像である。T6 調質の応力負荷材にのみ粒界上および近傍で

銀粒子が観察された(直下にトリチウムが存在していたことを示す)。粒界は水素のトラップサイトではなく、むしろ高速拡散経路として働くと考えられている⁽²⁾ため、観察された銀粒子は粒界近傍の無析出帯の変形により増殖した転位にトラップされていたトリチウム由来であると推測される。応力を負荷したことで無析出帯での局所的な塑性変形が起こり、試料表面に抜け出た転位により新生面が形成され、トリチウム水と反応することで試料内部にトリチウムが侵入したと考えられる。T7 調質で銀が観察されなかったのは、移動中に粒界上析出物と母相の界面にトラップされたためと推察される。写真は省略するが、IP により測定した 304L 鋼のトリチウム分布像では変形量の大きい試験片、すなわち加工誘起マルテンサイト量が多い方がβ線強度が高く、トリチウムの侵入量が多いことが分かった。一方で、316L 鋼ではトリチウムが検出されず、今回行ったチャージ条件ではトリチウムは試料のごく表面までしか侵入しておらず、露光前の研磨で取り去られてしまったものと考えられる。IP 測定後、どちらの試料でも TARG を行ったが、銀粒子は観察されず、マイクロ組織とトリチウム分布を対応させることはできなかった。

4. まとめ

Al-Zn-Mg 合金、304L 鋼および 316L 鋼中の水素挙動を TARG や RLG により調査した。Al-Zn-Mg 合金では応力を負荷することでトリチウムの侵入・移動が起こることがわかった。ステンレス鋼では TARG による水素の検出は出来なかったが、RLG により 304L 鋼ではマルテンサイト相量とトリチウム侵入量に相関があること、316L 鋼ではトリチウムの侵入はごく表面に限られることが分かった。

5. 謝辞

本研究は、平成 26 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として行われた。関係各位に深く感謝いたします。

6. 引用文献

- (1) 岡田浩, 伊藤吾朗, 菅野幹宏 : 軽金属, **42**(1992), 112-120.
- (2) 斎藤英之, 飯島嘉明, 平野賢一 : 軽金属, **36**(1986), 286-291.

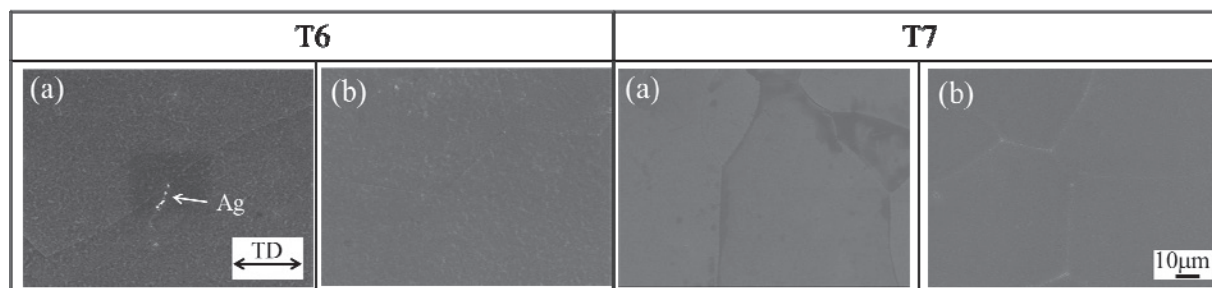


図1 Al-Zn-Mg 合金の TARG/SEM 像。(a)応力負荷材。(b)無応力材。TD:引張応力方向。

誘電泳動を用いた迅速で簡便な細胞表面抗原の識別

Simple and rapid discrimination of surface antigens on living cells with dielectrophoresis

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

これまで、我々は誘電泳動 (DEP) を用いて細胞や微粒子を配列化する手法の開発を行ってきた^{1,2}。近年では、粒子配列化技術と生体認識反応を組み合わせ、迅速で簡便な免疫測定法の開発を行った^{3,4}。この測定法では、免疫反応した微粒子の基板上への迅速な捕捉と未反応微粒子の自動的な分離を利用している。さらに、この手法を細胞の表面抗原の識別へと応用展開した⁵。ここでは、1つの DEP デバイスを用いて異なる位置に粒子配列体を形成させ、さらに、その配列パターンを変換する技術を応用している⁶。すなわち、配列パターンの変換工程に免疫反応を組み込むことにより、免疫捕捉される特定の表面抗原を発現する細胞と未発現細胞を極めて迅速に分離し、細胞母集団の中から特定の抗原を発現する細胞の存在率を計測した。また、単一細胞に発現する抗原量の定量のために、抗体および酵素を固定化した微粒子を特異的な抗原-抗体反応を利用して細胞に結合させ、細胞-微粒子複合体の誘電泳動挙動を調査するとともに、酵素活性を電気化学的に検出する手法の開発に取り組んだ。

2. 実験

下面にインジウムスズ酸化物 (ITO) 製の交互くし型マイクロバンドアレイ (IDA) 電極、上面に ITO 電極を用いて誘電泳動デバイスを作製した。下面の ITO-IDA 電極基板表面は、化学架橋法を用いて抗 CD33 抗体が固定化されている。CD33 抗原を発現している HL-60 細胞懸濁液 (400 mS m^{-1}) をデバイスに導入し、下面のバンド電極 a および b に同位相の交流電圧 (20 V_{pp} , 100 kHz) を印加し上面の ITO 電極を接地した。この状態を 1 分間保持した後、バンド b への電圧をゼロにした。細胞の挙動を顕微鏡下で観察し録画した。

3. 結果と考察

下面の ITO-IDA 電極に同位相の交流電圧を印加するとランダムに分散していた細胞は、n-DEP により 5 秒以内にバンド電極間ギャップへと移動した (図 1A および C)。これは、上下電極間に

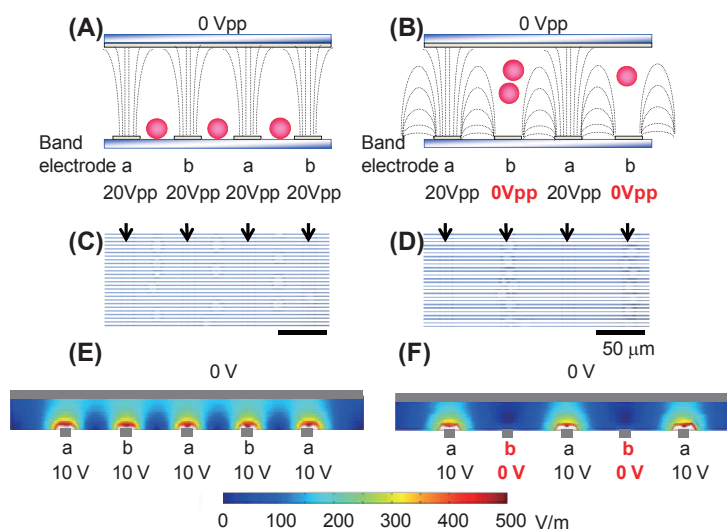


図 1. DEP デバイスに形成される電場. (A) バンド a と b に同交流電圧を印加し、上面 ITO 電極を接地した場合. (B) バンド a に交流電圧を印加し、上面 ITO 電極とバンド b を接地した場合. (C) 電場 A の場合の細胞配列体. (D) 電場 B の場合の細胞配列体. (E) および (F) デジタルシミュレーションにより得られたデバイス内に形成される電場.

強電場が形成され、バンド電極間ギャップに弱電場領域が形成されるためである。ここで、バンド b に印加していた電圧をゼロに変換すると (図 1B), ほとんどすべての細胞がバンド b 上へと移動し 10 秒以内に異なる配列体を形成した (図 1D)。これは、バンド b と上面 ITO 電極間に形成されていた電場が消失するためである。よって、印加電圧制御で簡便に異なる細胞パターンを製作できることが示された。シミュレーションにより得られた電場パターン (図 1E および F) は、細胞の配列化の結果を支持しており、n-DEP を用いて異なる細胞配列体を形成できた。

そこで、下面の ITO-IDA 電極表面を抗体で修飾し特定の表面抗原を発現した細胞の捕捉を行った。抗 CD33 抗体を固定化した領域に細胞を配列 (図 2A) し、60 秒後にバンド b の電圧をゼロに変換した。一部の細胞はバンド b 上へと移動し、その他の細胞はギャップ領域に残った (図 1B)。一方、特異的に反応しない抗体を固定化した基板を用いると、ほとんどの細胞はバンド b 上へと移動した (図 1C)。すなわち、CD33 抗原を発現する細胞は、ギャップ領域における抗原-抗体反応により捕捉され、特定の表面抗原を発現する細胞を細胞母集団の中から識別し分離できることを示した。20 V_{pp} で 60 秒間細胞を集積化した場合、約 70% の細胞捕捉率であった。

4. まとめ

細胞母集団の中から、特定の表面抗原を発現した細胞の存在量を迅速で簡便に計測できることを示した。ギャップ領域への配列化と免疫反応に 60 秒、未反応の細胞をバンド b 上への排除に 30 秒と極めて迅速に細胞識別が可能である。この手法は、細胞への蛍光標識等のラベリングを一切必要としない簡便な方法である。

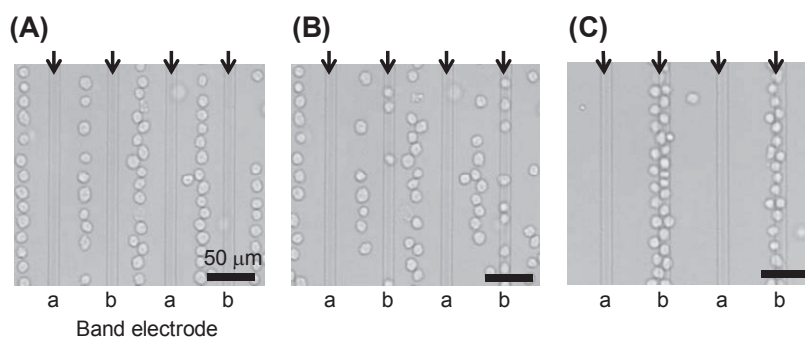


図 2. n-DEP によって配列化された細胞の顕微鏡写真。(A) 図 1A の電場パターンで形成した細胞パターン。(B) および (C) パターン A を形成後、バンド b への印加電圧をゼロに変換してから 30 秒後の顕微鏡写真。(B) 下面 ITO-IDA 電極を抗 CD33 抗体で修飾した場合。(C) 下面 ITO-IDA 電極を抗マウス IgG 抗体で修飾した場合。

5. 謝辞

本研究は、平成 26 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) M. Suzuki, T. Yasukawa, Y. Mase, D. Oyamatsu, H. Shiku and T. Matsue, *Langmuir*, **20**, (2004) 11005.
- (2) M. Suzuki, T. Yasukawa, H. Shiku and T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, (2008) 1043.
- (3) H. J. Lee, T. Yasukawa, H. Shiku and T. Matsue, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 1000 (2008).
- (4) J. Ramón-Azcón, T. Yasukawa and F. Mizutani, *Anal. Chem.*, **83**, (2011) 1053.
- (5) H. Hatanaka, T. Yasukawa and F. Mizutani, *Anal. Chem.*, **83**, (2011) 7207.
- (6) T. Yasukawa, Y. Yoshida, H. Hatanaka and F. Mizutani, *J. Robot. Mechatron.*, **25**, (2013) 650.

LSC/MC 手法の開発による ^3H 計測の高精度化と他の β 核種への応用
Development of LSC/MC method for a high precision ^3H measurement and the
application to the other beta nuclides

富山高等専門学校 電子情報工学科 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・ β 線や α 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 Geant4¹⁾を用いて、LSCでの β 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。本年度は、昨年度開発した日立アロカ製 LSB-5100のLSC装置をモデル化したシミュレーションを用いて、C14の波高分布の解析に加えてH3への展開とクエンチング効果について評価した結果を報告する。

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装置をシミュレーションで構築し、C14およびH3の β 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C14またはH3を一様に発生させ、その崩壊で生じた β 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²⁾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.Birks³⁾やB.Ravat⁴⁾らのモデル式を適用してクエンチングの度合いを考慮した。シミュレーションに関するより詳細な説明は、昨年度の報告書を参照していただきたい。

3. 結果と考察

昨年度の研究から、C14の波高分布は測定値を再現可能なことが確認されており、本年度はH3への展開とクエンチング効果を含む波高分布の比較を行った。図1にH3のクエンチング無条件での波高分布の比較を示す。シミュレーションにより測定値が再現できていることが確認できる。

クエンチング効果は、Geant4ではJ.B.Birksらの経験式に基づき線エネルギー付与値(dE/dX)によりシンチレーション発光数を抑制する計算方法が組み込まれているが、昨年度の研究では測定

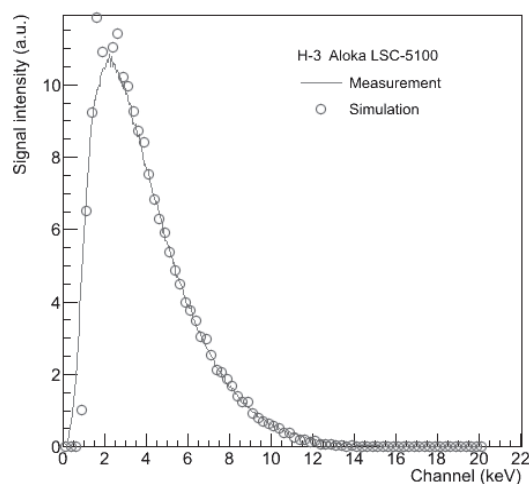


図1 H3の波高分布の比較

波高分布との一致が見られなかった。そこで、B.Ravat らによるモデル式を採用し、測定値を比較的よく再現できることを確認した³⁾。このモデルでは、クエンチング効果によりシンチレーション光の発光光子数が一律に減少する。

H3 と C14 のベータ線信号の計数効率を、外部標準線源法によるクエンチング指標(ESCR)のそれぞれの値において、シミュレーション値と測定値で比較した結果を図 2 に示す。計数効率と ESCR 値との相関を定性的に再現できている。絶対値としては ESCR 値 1 以上の領域において、C14 は測定値に対しての差は 10%以内であるが、H3 では 30%~40%大きな計数効率となった。

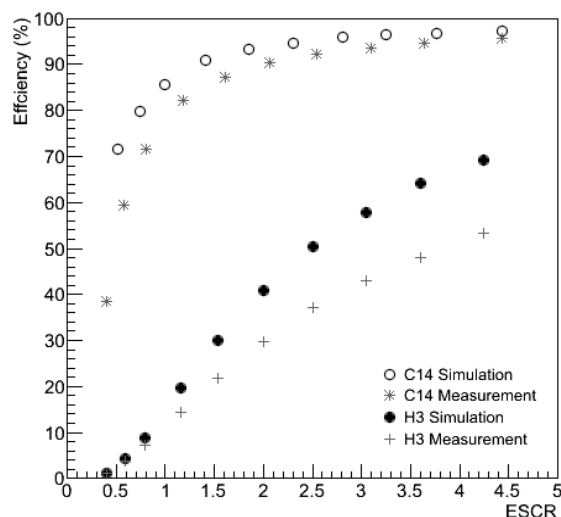


図 2 計数効率の比較

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、C14 と H3 の出力波高分布と計数効率を計算した。クエンチング効果無しの場合での波高分布が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、B.Ravat らによるモデル式を適用することにより、波高分布の再現が可能であることを確認した。計数効率は、クエンチング指標の違いによる定性的な変化を再現することはできたが、絶対量としての見積値が測定値と H3 の場合で 30%~40%異なる結果となった。解析を進めることにより、新たなクエンチング計算法のモデル構築するための重要な成果と考えることができる。今後、クエンチング条件下での高精度放射能定量に役立つと考えられる。

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, HRC2014-09)。

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
- (4) B.Ravat et al., Model and simulation of quenching effects on the shape of a tritium β^- in a liquid scintillation counting, Comp. Phys. Comm. 127, (2000) 261-267.
- (5) T.Aso et al., Validation of Beta Ray Scintillation Spectra in Liquid Scintillation Counter using Geant4 Simulation, IEEE Nuclear Science Symposium, Conference Record N04-03 (2014) pp.1-3.

不定比欠損モデルに基づく水素透過膜のデザイン
 Innovative design of hydrogen permeable membrane
 based on nonstoichiometric lattice defect model.

滋賀県立大学 工学部 宮村弘*、B.ジャヤデワン
 東京大学工学部 徳満和人、森田一樹
 富山大学水素同位体科学研究センター 原正憲

1. 緒言

B2 構造を有する AlFe、AlCo、AlNi 化合物は、組成が化学量論比(1:1)から Al 側にずれると、アンチサイト原子を生成するのではなく、不定比に応じて原子欠損（空孔）が導入されることが知られている。我々はこれら不定比性から生じる空孔が水素貯蔵サイトとなる可能性について電解チャージ法を用いて調べており、昨年度の研究において、FeAl において顕著な水素の吸蔵・放出が見られたことを報告した。本年は引き続き、この水素吸蔵量について定量的に評価することを試み、また透過膜としての可能性を、電気化学的透過法を用いた拡散測定によって検討した。

2. 実験

面積 10mm×10mm、厚み 1.0mm 以下の板状に切り出した $\text{Al}_{50+x}\text{Fe}_{50-x}$ ($x = -2, 0, 2, 4$) 合金を電極とし、3M の KOH を用い、ポテンシオガルバナスタット（北斗電工：HA-151）を用いて 1A で 2 時間以上、充電による水素チャージを行ない、電流オフ後（レスト時）の水素放出挙動を観察した。また、放出した水素を上方水上置換により捕集して体積を求め、吸蔵量を評価した。

3. 結果と考察

$x \leq 0$ の場合はほとんど水素放出が見られないが、 $x \geq 2$ の場合はレスト直後から水素が気泡となって放出された。初回の気泡の発生は時間の経過とともに弱くなるが、少なくとも 2 時間以上持続し、水上置換で捕集した気体の体積は 3cc～5cc に達した。しかしながら、放出は繰り返し可能であるにもかかわらず、2 回目以降の放出量は 0.5～1cc 程度にまで急激に減少し、1cc 以下となった。このことから、合金電極から放出される水素は、構造空孔にトラップされているものと、B2 型 FeAl 化合物以外のアルミリッチ相の溶解によるものの両方の可能性が考えられる。Fig. 1 に、チャージ終了 5 分後の電極の気泡放出状況を示す。そこで、電極溶解の可能性を調べるために、充放電後の断面組織観察および EDX による元素分析を行なった。Fig. 2 に、 $x=2$ の合金 ($\text{Al}_{52}\text{Fe}_{48}$) 電極充放電後の表面組織を示す。金属光沢を有し、酸化物等は特に観察されず、また双晶境界のような直線的な粒界が観測されることから、水素の出入りがあったことが示唆される。

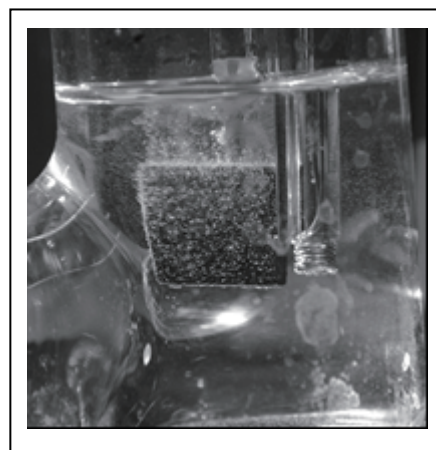


Fig. 1 電解によって 2 時間充電した $\text{Al}_{52}\text{Fe}_{48}$ 合金電極の、水素放出開始 5 分後の発泡状況

Fig.3 に、 $x=4$ の合金 ($\text{Al}_{54}\text{Fe}_{46}$) 電極の充放電後の断面組織を示す。合金は Al 濃度の異なる複数の相から構成されており、Al リッチな相は、充放電によって電極表面から溶解していることが判る。本合金における気泡の発生が、吸蔵された水素であることの確証を得るためには、水素透過が観測されなくてはならない。そこで、Pd をめっきした円板電極を用いて電解実験を行った。透過下流側で電界チャージを少し行って下流側の表面を活性化させたのち、電解チャージを行なったが、現在のところ透過は観測できていない。現段階においては、充電後に電極から放出された泡について、空孔トラップによるものと合金溶解によるものの割合を決定することは困難である。

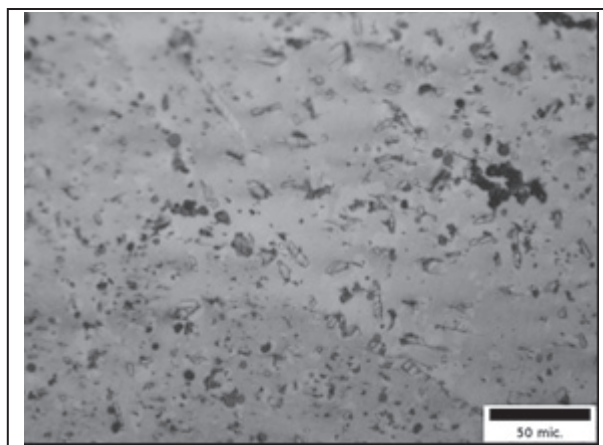


Fig.2 充放電（2回）後の電極表面の組織（光学顕微鏡）

透過下流側で電界チャージを少し行って下流側の表面を活性化させたのち、電解チャージを行なったが、現在のところ透過は観測できていない。現段階においては、充電後に電極から放出された泡について、空孔トラップによるものと合金溶解によるものの割合を決定することは困難である。

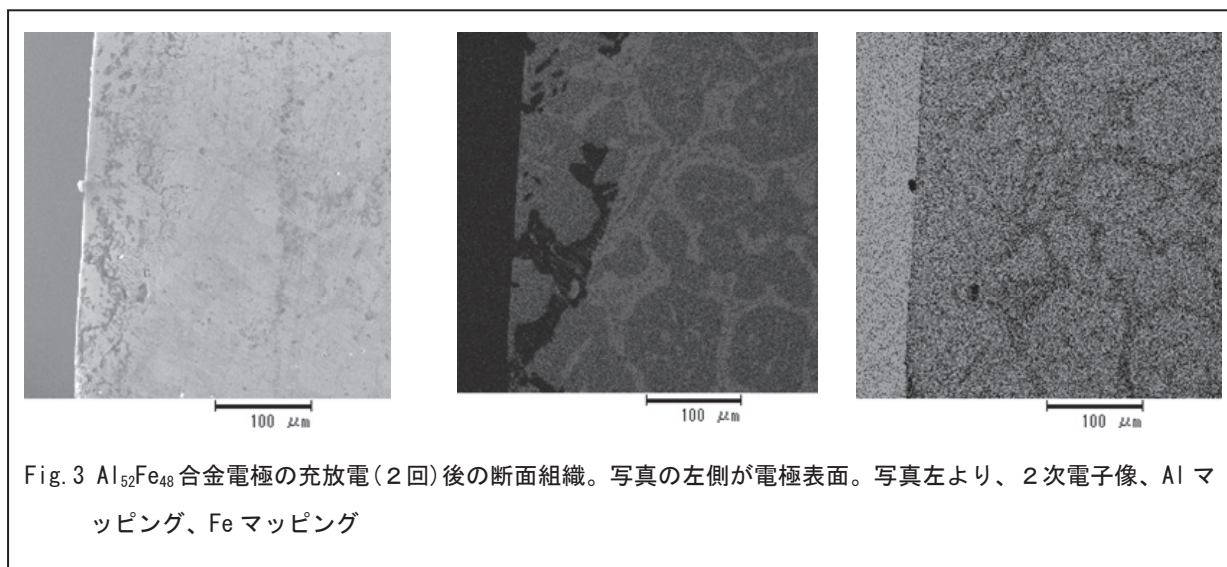


Fig.3 $\text{Al}_{52}\text{Fe}_{48}$ 合金電極の充放電（2回）後の断面組織。写真の左側が電極表面。写真左より、2次電子像、Al マッピング、Fe マッピング

4. 発表等

1. 徳満、森田、宮村、ジャヤデワン、原、松山；日本金属学会九州支部 合同学術講演会（2014年6月）
2. 徳満、森田、宮村、ジャヤデワン、原、松山；日本金属学会東北支部 講演会
3. 宮村、徳満、森田、ジャヤデワン、原；日本金属学会 2015年春期大会（2015年3月）

プラスチックシンチレータを用いたトリチウム測定-表面改質の効果

Effect of a treatment of plastic scintillator for tritium measurement

お茶の水女子大学 大学院人間文化創成科学研究科 古田悦子*、岩崎紀子

富山大学 水素同位体科学研究センター 田口明

1. 緒言

低エネルギー純ベータ線放出核種であるトリチウム ($E_{\max}=18.6$ keV)は、宇宙線により環境中に存在し、原発事故時には環境への放出により増加した。トリチウムには、同位体置換反応を起こす特徴が有るため、大量の存在は健康に影響すると考えられ、平素からの測定が望まれている。一般的に、環境中の微量トリチウムの測定には、測定効率の高い液体シンチレーションカウンター (LSC) が用いられている。しかし、測定後に放射性の有機廃液が発生することが問題である。この環境負荷を避ける方法として、液体シンチレータに代えてプラスチックシンチレータを用いる方法を推進してきた¹⁾。トリチウム以外では有効であったものの、トリチウムに対する測定効率は高くはなかった。そこで、PS 表面の親水化を試みたところ、測定効率が改善された²⁾。ここでは、種々の親水化方法の検討、その持続性の確認、さらに、一定の測定効率を得るまでに必要な時間の短縮のために乾燥材を用いることを試みた。その結果を報告する。

2. 実験

PS シート (サンゴバン、BC-400) は 0.5mm 厚であり、既存の LSC 用ガラスバイアルに斜めに入る大きさ (45 mm×13 mm) に切った。この表面に、大気圧プラズマ処理、Ar ガスを用いた誘電体バリア放電プラズマ (DBDP) 処理、もしくはフッ素ガス加工 (F-加工: 高松帝酸 F 技術支援センター) を行った。また、F-加工後に冷凍庫 (-20 度) で保存した PS を用いて、表面処理効果の持続性を検討した。トリチウム試料 (約 500 Bq/5 μ L 水溶液) は ^3H -methionine 水溶液、 ^3H -未知試料 (空气中で安定: ARC) もしくは HTO (トリチウム水: Moravek) を用いた。測定効率 (Eff. (%)) の測定は、PS 上に ^3H -methionine 水溶液を滴下後、室温にて乾燥させた後に、あるいは HTO 水を滴下後、速やかにもう 1 枚の PS を重ねて測定試料とした。これら測定試料を LSC 用ガラスバイアルに入れ、キャップをした後、Perkin Elmer 製 Tri-Carb3110TR を用いて、Eff. (%) を測定した。ここで Eff. は、cpm/dpm×100 とした。また、乾燥材として、市販のシリカゲル (和光純薬) を用いた。

3. 結果と考察

図 1 は、DBDP 処理を行った PS 面の液滴の様子と接触角を表した。2 枚の PS で試料を挟んだ場合、その接触面積は 8 倍以上に広がった。接触角については、F 加工でも同様に平均 76 度が 60 度になり、表面親水化が確認出来た。大気圧プラズマ処理も含め、これ以上の改善は見られなかった。低エネルギーのトリチウムでは、接触面積が増加すれば測定効率が增加すると考えられる。実際、 ^3H -未知試料に対し、2 分間の DBDP 処理で、LSC と同等の 48% 程度の Eff. が得られた。また、F 加工を一括 100 枚行い、表面処理効果の経時変化を検討した (表 1)。冷凍庫で 180

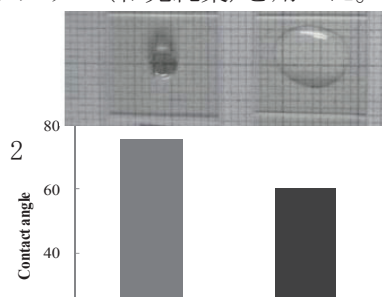


図 1 PS 表面の 5 μ L 液滴とその接触角: a) 未処理、b) DBD プラズマ処理 1 分

日(6ヶ月)保管したPSのEff.は46.0%が得られ、処理直後とほぼ変化無く、表面処理効果が持続していることが確認出来た。

DBDP処理を行ったPSについて、Eff.の経時変化を観察した(図2)。PS-DBDP1枚(■)は、試料作成3時間後、約21%(Eff.)に達し、30時間経過後もほぼ変化はなかった。この値は未処理PS(□)の8%と比較して大幅に向上している。また、PS-DBDP2枚(●)の試料においては26%と、Eff.のさらなる向上が確認された。一方、各試料とも、安定したEff.が得られるまでに過渡期が認められた。そこで、LSC様ガラスバイアル内に乾燥材を導入し、過渡期の短縮を試みた。その結果、図2に示すように、PS-DBDP1枚(■)、2枚(●)とも、試料調製1時間後の測定開始直後から高いEff.が得られ、過渡期の短縮に効果が得られた。また、過渡期の短縮は未処理PS(○)でも確認出来た。このことから、過渡期の短縮にはPS表面から速やかに水分除去することが望ましいことが伺える。なお、ここで用いたシリカゲルは数%程度のトリチウムを吸収していることが認められ、この脱トリチウムが新たな課題となる。

経過日数	測定効率 (%, 平均)	標準偏差
16日	47.0	1.6
28日	46.2	3.2
55日	51.9	0.4
89日	51.6	2.1
120日	48.7	2.1
180日	46.0	0.6
LS	46.6	0.2

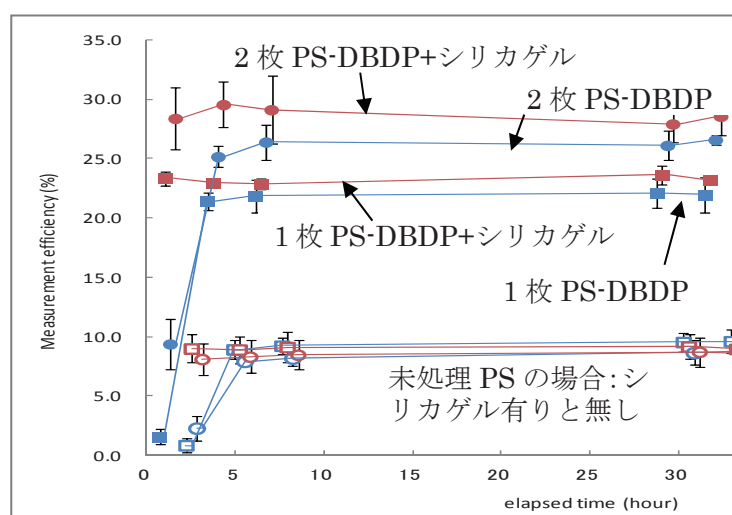


図2 ^3H -未知試料の測定効率の時間変化と吸湿剤効果

4. まとめ

既存の液体シンチレーションカウンターを用いた測定の際に、液体シンチレータに代えて、プラスチックシンチレータ(PS)を用い、その表面を親水性に改質することが、トリチウム水を除いて、高い測定効率を得るために有効であった。試料に水分が存在する時点ではその測定効率は低く、水分を早めに取り除くための吸湿材の利用は有効ではあったが、数%のトリチウムの吸収が認められた。

5. 引用文献

- (1) Identification of beta nuclides measured by using plastic scintillator and liquid scintillation counter.
: E. Furuta et al., Radiocarbon, LSC 2008, 19-26 (2009)
- (2) Measurement of tritiated water with high efficiency by using LSC with plastic scintillator
: E. Furuta, et al., *J Applied Radiation and Isotopes*, 93, 13-17 (2014)

環境水中トリチウム濃度に関する研究

Study of tritium concentration in environmental water samples

核融合科学研究所 ヘリカル研究部 赤田尚史*

総合研究大学院大学 物理科学研究科 池本憲弘

富山大学 水素同位体科学研究センター 鳥養祐二

1. 緒言

地球上におけるトリチウム存在量（平衡存在量）は、宇宙線によるトリチウム生成量と放射壊変による減少とのバランスにより決まる。過去の大気圏内核実験等によりそのバランスは大きく乱されたものの、近年は定常状態程度まで戻ったとされている。日本では、これまでに各地で環境中トリチウム濃度が調査されていたが、現在では原子力施設周辺におけるモニタリングだけが継続され、一般環境での観測結果はごくわずかである。富山県内のデータとしては、これまでに1980年代の降水や降雪、7大河川、地下水を対象にいくつかのデータが報告されている^{1,2)}。しかし、近年の測定結果についての報告は無い。大陸からの季節風の影響を強く受ける富山県では、日本の他地域に比べて環境水中トリチウム濃度が高くなる可能性もある。本研究では、日本の環境水中トリチウム濃度のバックグラウンド濃度を明らかにするという観点から、現在の富山市内河川のトリチウム濃度測定を行うと共に、過去に報告されているデータとの比較・検討を行った。

2. 実験

本研究では、富山市内の常願寺川、熊野川、神通川、井田川、そして富山市の隣である射水市の新堀川の5河川を調査対象とした。河川水の採水は、2014年8月と2015年1月に行った。海水の混入を予防するために、比較的上流で試料を採取した。採取した河川水は、実験室に持ち帰り、pHと電気伝導度の測定を行った後、ろ過・蒸留した。その後、固体高分子膜電解濃縮装置（トリピュア、ペルメレック電極）を用いて電解濃縮操作を行った。濃縮後、再度蒸留した試料水をポリバイアル内で同量のシンチレーター（Ultima Gold LLT, パーキンエルマー）と十分混合し（65mL）、測定用試料とした。トリチウム分析は、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター（LB-5, Aloka）を用いて行った。測定時間は1500分であり、その時の検出下限値は0.24 Bq/Lであった。

3. 結果と考察

図1に、試料採取地点と測定結果を示す。河川水中トリチウム濃度は0.43~0.59 Bq/Lの範囲で、平均 0.48 ± 0.06 Bq/Lであった。本調査では、夏季と冬季に採水したが、各河川では季節による大きな違いは認められなかった。また、河川間での差異も小さい傾向にあった。日本における近年の環境トリチウム濃度は、原子力規制庁が

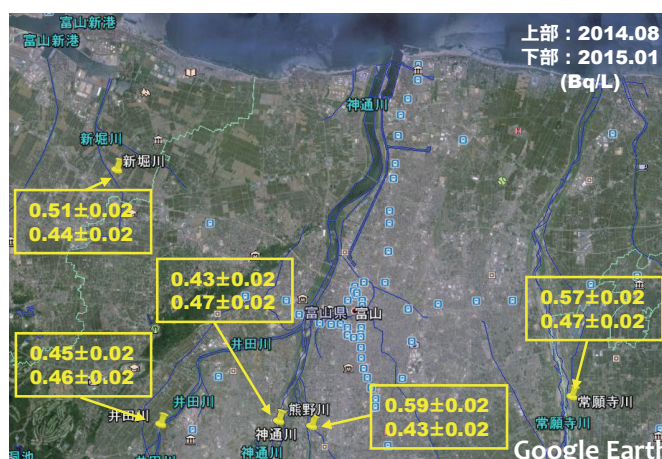


図1 河川水採取地点とトリチウム濃度

関係省庁や47都道府県等の協力を得て「日本の環境放射能と放射線」データベースとして公開している³⁾。このデータベースより、近年の千葉市における降水中トリチウム濃度は(2013年7月~2014年6月)、0.11~0.51 Bq/Lの範囲で平均 0.30 ± 0.13 Bq/Lと報告されている。本調査で得られた結果は、千葉市における降水中トリチウム濃度³⁾とおおよそ同程度であった。図2に、日本における環境トリチウム濃度の推移と富山における環境水中トリチウム濃度を示す。東京と千葉の降水中データは、「日本の環境放射能と放射線」データベースと(独)放射線医学総合研究所のデータベースより引用した^{3,4)}。富山の降水としては、1981年5月から1983年10月にかけて富山大学において月毎に得たデータを、河川水データとしては1980年4月から1983年2月にかけて得られたデータを用いた^{1,2)}。また、本調査で得られたデータについては平均値(±標準偏差)として示した。この結果から、1980年代の富山における降水および河川水中トリチウム濃度も千葉の降水中トリチウム濃度レベルと同程度であることがわかる。また、長期的にみると、富山の河川水中トリチウム濃度の減少傾向は、千葉の降水中トリチウム濃度と類似した傾向にあることがわかる。本調査で得られたデータは年度内の10データのみであり、これらのデータだけでバックグラウンド濃度とその変動を議論することは難しい。今後、データを蓄積することで、近年の富山における環境水中トリチウム濃度レベルを明らかにすると共に、日本のバックグラウンドデータを求める際に活用したい。

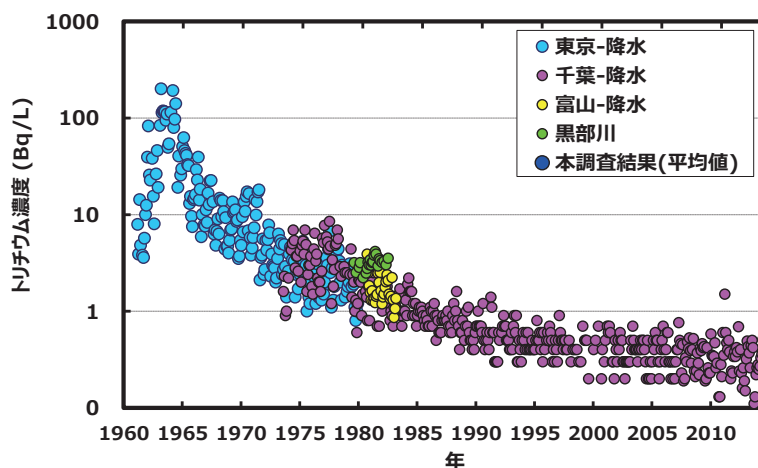


図2 日本の降水中トリチウム濃度の推移と富山における観測結果との比較

4. まとめ

富山市内の河川水中トリチウム濃度について調査した結果、その濃度レベルは $0.43 \sim 0.59$ Bq/Lの範囲で、平均 0.48 ± 0.06 Bq/Lであった。また、環境トリチウムデータベースと比較した結果、河川水中トリチウム濃度の減少傾向は、千葉における降水の傾向と同様であった。今後データを蓄積し、濃度レベルとその減少傾向について詳細を明らかにしていきたい。

5. 謝辞

富山大学水素同位体科学研究センターの関係者の方々には様々な面で協力いただいた。

6. 引用文献

- (1) 佐竹洋, 木津暢彦, 水谷義彦, 富山大学トリチウム科学センター報告, 4 (1984) 67.
- (2) 佐竹洋, 地球化学, 20 (1986) 90.
- (3) URL, (http://www.kankyo-hoshano.go.jp/kl_db/servlet/com_s_index)
- (4) URL, (<http://www.nirs.go.jp/db/anzen/db/AnzenkenkyuDB.php>)

多角バレルスパッタリング法によるナノ微粒子上への金属触媒および 金属酸化物触媒の修飾と水の酸化および還元触媒活性の検討

Modification of metal or metal oxide catalyst onto nano-particles by the polygonal barrel-sputtering method and investigation on its catalytic activities for water oxidation and reduction

金沢大学 理工研究域 桑原貴之*、中村謙太

富山大学 水素同位体科学研究センター 阿部孝之

1. 緒言

水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)では、図1で示される陽極で起こる酸化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, 1.23 V vs. SHE)の過電圧が大きく、律速段階となることから、高活性な水の酸化触媒を開発することが重要である。酸化イリジウム(IrO_2)などの金属酸化物が高い水の酸化触媒活性を示すことが知られており、実用性を考えた場合、触媒活性の高さに加え、少量で広い活性面を有する触媒の開発が要求される。本研究室では、これまでに IrO_2 や酸化コバルトを修飾した触媒電極を作製し、その水の酸化触媒活性について報告してきた。^{1,2)} 本研究では、 IrO_2 などの金属酸化物

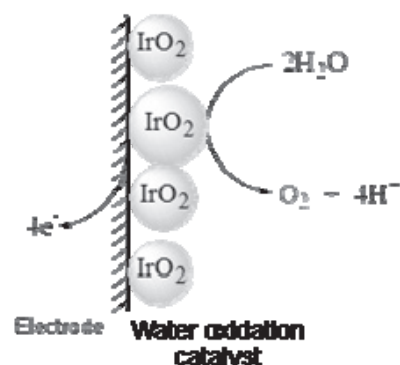


図1 電気化学的水の酸化反応のイメージ図

を多角バレルスパッタリング法によりカーボンなどの微粒子担体に均一修飾させた新規水の酸化触媒を創製し、低い過電圧で水素生成が可能な水電解システムの開発を目的としている。本年度は、簡便な電着法により IrO_2 修飾電極を作製し、その電気化学触媒について評価を行った。³⁾

2. 実験

pH 13 に調整した 2 mM Na_2IrCl_6 水溶液を 80 °C に加熱し、加水分解・縮合反応を進行させることで IrO_2 コロイドを調製した。⁴⁾ この溶液を pH 2 に調整して電着溶液とした。銀-塩化銀電極を参照極、白金箔を対極、FTO 電極を作用極として定電位電着(印加電位: 1.2 V vs. Ag/AgCl)を行った。 IrO_2 を析出させた電極を、150 °C で1時間熱処理し、修飾電極とした。この修飾電極を作用極、0.05 M リン酸イオンを含む KNO_3 水溶液を電解液とし、掃引速度を 0.5 mVs^{-1} としたりニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって触媒電極の特性を評価した。また、種々pHの水の理論酸化電位よりも更に 0.4V の過電圧を印加して2時間の定電位電解を行った後、発生した気体の一部からガスクロマトグラフィーにより酸素発生量を測定した。

3. 結果と考察

この IrO_2 修飾 FTO 電極の LSV 測定によって得られた電流-酸素発生過電圧曲線を図2に示す。リン酸イオンを含まない電解質水溶液中で測定した場合、図2実線に示されるように、水の酸化の理論電位 0.618 V vs. Ag/AgCl(横軸の0Vと定義した)よりも約0.4V以上過電圧を印加することにより、酸素発生に由来する水の酸化触媒電流が観察された。一方、電解質中にリン酸イオンを含む場合、図2の太線に示されるように、過電圧 0.2 V 以上から水の酸化触媒電流の立ち上がり

観察され、さらに過電圧 0.35 V 付近に酸化ピークが観測された。このピーク電流値はリン酸イオン濃度の増加に伴って増加することから、リン酸の添加によって水の酸化触媒活性が向上することが分かった。次に、設定電位を理論酸化電位+0.4(V vs. Ag/AgCl)とした2時間の定電位電解により発生した酸素量と pH の関係を図3に示す。リン酸イオンを含まない場合、中性領域ではほとんど酸素発生が観測されず、水の酸化はほとんど起こらなかった。一方、リン酸イオンを含む場合、いずれの pH 条件においても酸素発生が観察され、酸素発生量は pH 7 で最大となった。この触媒活性の向上は、リン酸イオンが IrO₂ 表面に吸着し、Ir の高酸化状態を形成しやすくしているためだと考えられる。電解液中に含まれるリン酸イオンに着目し、どのイオン種が触媒活性に影響を及ぼすかを調べた結果、リン酸の pK_a と電解液 pH の関係より、pH7 付近の中性領域では、HPO₄²⁻種が多く存在しているの見積もられ、この HPO₄²⁻が他のイオン種に比べて Ir に対する吸着力が大きいことが示唆された。また、pH12 より塩基性側での酸素発生は、過去の研究より、水酸化物イオン(OH⁻)濃度の増加に伴って、OH⁻の酸化(4OH⁻ → O₂ + 2H₂O + 4e⁻)が起こっていることが考えられる。²⁾

4. まとめ

本年度は、簡便な電着法により IrO₂ 修飾電極を作製し、その電気化学触媒について評価を行った。用いた電解質の種類および pH 条件によって、水の酸化触媒活性が変化し、pH 7 の条件で最も高い酸素発生量を得た。また、電解質水溶液にリン酸を添加した場合、添加しない場合に比べて、約 0.2 V 過電圧が減少し、より高い触媒活性を示すことを見出した。

5. 謝辞

本研究は平成 26 年度富山大学 HRC 一般共同研究の一環として実施されました。関係者各位に感謝致します。

6. 引用文献

- (1) T. Kuwabara, M. Yagi et al., *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 3774.
- (2) T. Kuwabara, K. Nakamura, K. Takahashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, 740, 14-20.
- (3) 中村謙太, 桑原貴之他, 2014 年電気化学秋季大会講演要旨集 (2014 年, 2H-05)
- (4) Y. Zhao, T. E. Mallouk et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (2011) 402.

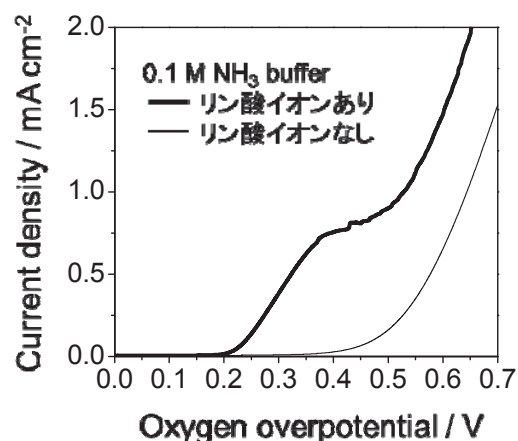


図2 IrO₂ 修飾電極の酸素過電圧と水の酸化触媒電流の関係 (掃引速度 0.5 mV s⁻¹)

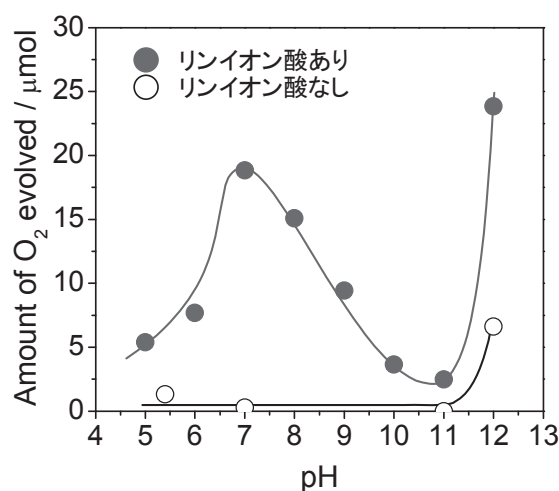


図3 2hの電解によって得られた酸素発生量の pH 依存性