

令和5年度

# 共同研究成果報告書

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

- 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……1
- 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  
原子力機構 J-PARC センター 原田 正英……3
- 放射線照射による DNA 二本鎖切断に及ぼす抗酸化物質影響評価  
静岡大学 学術院理学領域 大矢 恭久……5
- マイクロ波照射による金属内包カーボンの構造変化  
旭川高専 物質化学工学科 小寺史浩……7
- 多機能触媒の開発による C1 から高付加価値化学品への転換  
富山大学 工学部 楊 国輝……9
- ペプチド核酸修飾マイクロロッドの調製とバイオセンサへの応用  
兵庫県立大学 大学院理学研究科 鈴木雅登……11
- 核物理実験用トリチウム標的の開発  
東北大学 理学研究科 三木謙二郎……14
- 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……16
- 高強度金属材料中の水素の微視的解析  
茨城大学 小林純也……18
- 低シリカ小細孔ゼオライトを用いた水素および水素同位体の分離における  
カチオン交換率の影響および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……21

2 波長光共鳴を使った選択的トリチウム分離・除去技術の開発

大阪大学 レーザー科学研究所 山ノ井航平……23

アルミニウム中の第二相内のトラップ水素分析

岩手大学 理工学部 清水一行……25

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……27

ジルコニウム中の水素の安定構造に関する研究

九州大学 応用力学研究所 大澤 一人……29

# 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、できる限り抑制できるようなコーティングが求められているが、既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で使用される薬剤による環境汚染が問題となっている。これまで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っておらず、改良を目指している。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、 $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  よりも  $\text{NH}_4^+$  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。本研究では申請者らが開発した上述コーティング剤とゼオライトの複合化を目指し、環境負荷の少ない塗料材料の開発を検討した (Fig. 1)。

## 2. 実験

本開発コーティング剤は、Fig. 2 に示すボトルブラシポリマー (BB), 架橋ポリマー (CLP), およびモルデナイト型天然ゼオライトを混合したものである。本ポリマー素材の鍵分子は、年単位での長期安定性を有する双性イオン型モノマーSBBAmである。BB/CLP と Zeolite を混合して基材上に塗布し、UV 架橋処理 ( $170 \text{ mW/cm}^2$ , 4 min) によりコーティング表面を作製した。本年度は、生体物質非応答性能を維持しつつ高いアンモニア捕捉量を有する表面の構築に向けて、Zeolite 混合量の最適条件の探索を実施した。生体物質非応答性は、細胞接着試験により評価し、アンモニア捕捉量は、表面に接触後の上清に残存するアンモニア量をサリチル酸法により定量した。

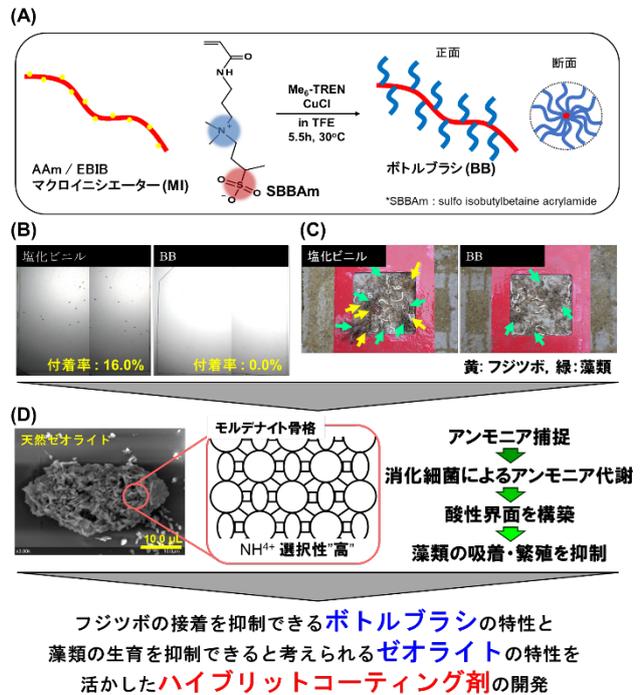


Fig. 1. 本研究課題の概略. (A) ポリマーコーティング剤の主成分であるボトルブラシポリマー (BB), (B) ポリマーコーティング剤を塗布した基板上でのキプリス幼生 (フジツボの幼体) の付着, (C) ポリマーコーティング剤を塗布した基板の海中浸漬後の表面, (D) モルデナイト型天然ゼオライト。

### 3. 結果と考察

BB/CLP 混合溶液に、種々の Zeolite 量を混合し、スピンコート法により PET シートに被覆した後、UV 照射による架橋処理を施した。種々の物性評価より、Zeolite 埋入ポリマー表面が構築できたと判断した。

各種 BB/CLP + Zeolite 被覆表面について、生体物質非応答性能評価およびアンモニア吸着評価を実施した。その結果、Zeolite 量が増加するに伴い、細胞接着数が増大し、生体物質非応答性能が低下していることが分かった (Fig. 3A; Orange, Yellow and green bars)。一方で、アンモニア吸着量は、Zeolite 含有量が多いほど増加する結果を得た (Fig. 3B; Orange, Yellow and green bars)。これらの結果から、Zeolite 含有により、アンモニア捕捉が可能であるが、Zeolite 表面の露出により、生体物質非応答性能が低下することが明らかになった。

そこで、ZCP により Zeolite を被覆することで改善できないか検討した。Zeolite を焼成 (180 °C, 12 h) し、ZCP 溶液に浸漬させた結果、ZCP で被覆された Zeolite (ZCP-Zeolite) を得ることができた。この ZCP-Zeolite を用い被覆表面を作製、細胞接着およびアンモニア捕捉評価を実施した結果、生体物質非応答性能の低下の抑制に成功したが、アンモニア吸着量が減少した (Fig. 3AB; light blue and dark blue bars)。これは、Zeolite の細孔開口部が閉塞したことに起因すると推察される。

### 4. まとめ

現時点で BB/CLP+Zeolite 被覆表面構築の最適条件を見出すことには至っていないが、今後の改善点について、BB/CLP+Zeolite 表面を形成させ、最表面に露出している Zeolite 表面のみ ZCP コーティングを施すことで、目的とする両特性を発揮する表面を構築できるのではという知見を得た。次年度は、最適な表面構築条件を見出し、海洋浸漬実験へと移行したいと考えている。

### 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。本研究を遂行するに当たり、SBBAm をご恵与いただきました大阪有機化学工業株式会社様、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, 講談社サイエンスフィク, p.214, 315, 318 (1991).  
 [2] Iyoki, K., and Wakihara, T., 37<sup>th</sup> Japan Zeolite Congress, A33, 2021, p 41 (2021).

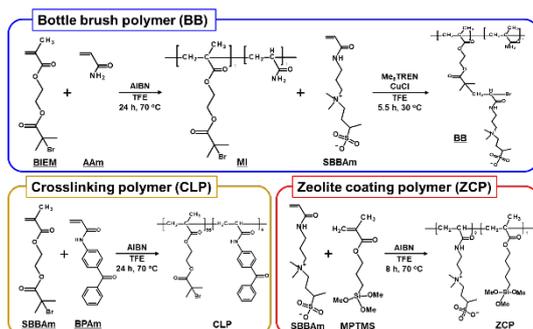


Fig. 2. ボトルブラシポリマー (BB), 架橋ポリマー (CLP), およびゼオライト被覆ポリマー (ZCP) の合成スキーム。

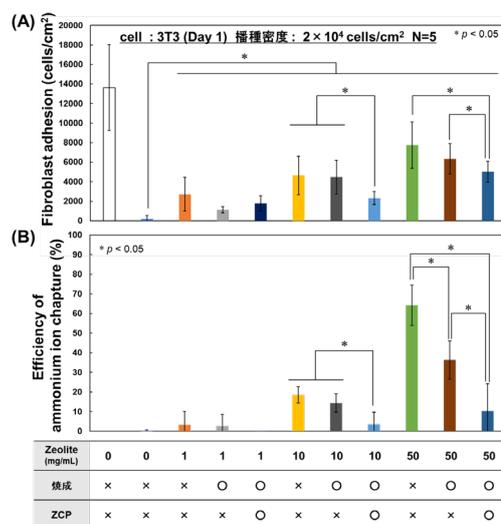


Fig. 3. BB/CLP と Zeolite を混合した被覆表面上への (A) 細胞接着および (B) アンモニア捕捉の定量評価。

## 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、河村 成肇

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、波多野雄治

#### 1. 緒言

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) では、3GeV 1MW (2024 年 2 月末時 : 0.88MW) の陽子ビームを水銀標的に照射し、核破碎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、核破碎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た。2019 年度から研究を進めてきた。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、及び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

アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化試験は、3 種類のアルミニウム合金 (A1050 (0.25170g、気相移行 : 0.24848g)、A5083 (0.37018g)、A6061 (0.24818g)) の試験片を用意し、100°C・7 時間、加熱脱気を行い、100°C・5torr・5 時間トリチウムガス中に暴露した。暴露した試験片は、純水で表面を洗浄したのち、所定量の純水 (約 80g) に沈めた。試験片を沈めた純水を定期的にサンプリングし、純水中に溶出するトリチウムを液体シンチレーションカウンターにて測定した。試験片の一つ (A1050) は、気相移行用として、空気中に保管した。図 1 に、トリチウム暴露装置を示す。図 2 には、純水に沈めた試料を示す。



図 1、トリチウム暴露装置



図 2、純水に沈めた試料

### 3. 結果と考察

結果を図3に示す。アルミニウム合金から純水中に移行するトリチウムは、60日程度で、飽和する（全量放出する）ことがわかり、それ以降、純水中に移行しないことがわかった。また、アルミニウム合金種による傾向の違いは、あまりないことも分かった。なお、空気への移行は、純水への移行と大きな違いはなかった。

### 4. まとめ

3種類のアルミニウム合金（A1050、A5083、A6061）において、純水へのトリチウム放出速度の定量化試験を行った。その結果、60日程度で、全量放出することを確認し、合金種の違いは見いださなかった。

2023年度末より、純Al、A1050、ステンレス304、ステンレス316L、Fe材によるとして、純水へのトリチウム放出速度の定量化試験を開始し、純水の移行量の測定を進めている（図4がその写真）。

### 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。

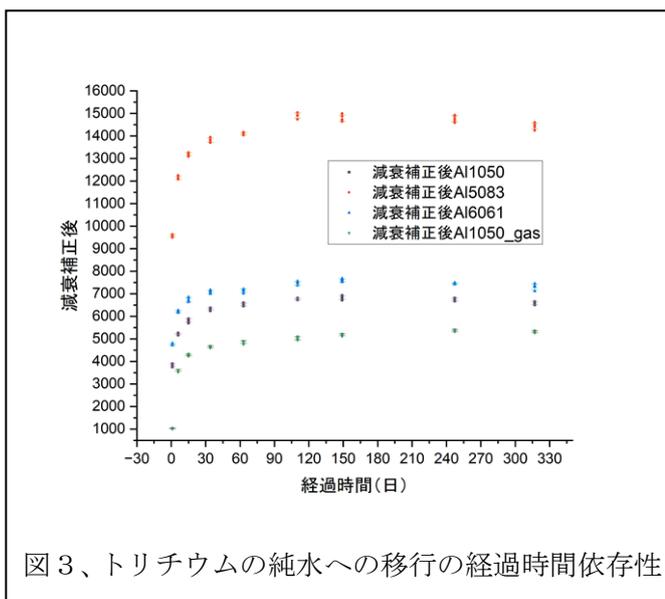


図3、トリチウムの純水への移行の経過時間依存性



図4、純水に沈めた純Al、A1050、ステンレス304、ステンレス316L、Fe材

# 放射線照射による DNA 二本鎖切断に及ぼす抗酸化物質影響評価

## Evaluation of antioxidant effects on radiation-induced DNA double-strand breaks.

静岡大学 学術院理学領域 大矢 恭久

静岡大学 大学院総合科学技術研究科 星野 柚香、三福寺 旭

静岡大学 理学部 三浦 剣士郎、奥村 慎吾、早川 歩

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野 雄治

同志社大学 生命医科学部 剣持貴弘

### 1. 緒言

福島第一原子力発電所事故以来、放射性汚染水による生体への放射線影響が問題視されている。DNA の二重鎖切断挙動評価は、放射線傷害を評価する上で重要な指標となる。低 LET 放射線である  $\beta$ 、 $\gamma$  線は DNA 損傷の要因として放射線誘起ラジカルによる間接作用が最も大きいと考えられ、 $\beta$ 、 $\gamma$  線でも放出エネルギーによって LET が大きく異なるため、DNA 二重鎖切断挙動は変化することが考えられる。抗酸化物質による DNA の二重鎖切断の影響を評価するため、本研究ではゲノムサイズの長鎖 DNA を用い、蛍光顕微鏡による DNA 一分子観察法によって画像解析することで、カフェインおよびビタミン防御挙動を明らかにした。

### 2. 実験

T4 バクテリオファージ DNA (T4 GT7: 166 kbp) をマイクロチューブ中のトリチウム水 (10 MBq/cc) に加え、DNA を 0.76  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$  を 3  $\mu\text{l}$  加えた。ここにカフェインおよびビタミン C (アスコルビン酸) を 5.0  $\mu\text{M}$  加えた試料を 5 Gy、17 Gy および 25 Gy の  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線 ( $5.0 \times 10^{-1}$  Gy/h) による放射線照射を行った。放射線照射後、トリス塩酸緩液 (pH 7.5, 200 mM) 15  $\mu\text{L}$ 、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール 12

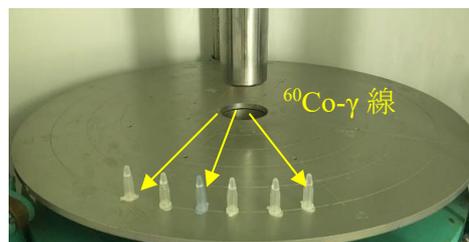


図 1  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線照射装置

$\mu\text{L}$ 、YOYO-1 (10  $\mu\text{M}$ ) 3.0  $\mu\text{L}$  を DNA 溶液と混合した。ポリ-L-リシン溶液 (0.05 %) 15  $\mu\text{L}$  で成膜したガラス皿表面に混合溶液 10  $\mu\text{L}$  を滴下し、マイクロピペットで引き延ばす形で DNA を張り付けた。最後に蛍光顕微鏡を用いて DNA を観察し、その長さを測定、DNA 平均長さを算出することでカフェインおよびビタミン C の同濃度における各線量の DNA 切断回数を比較した。また電子スピン法 (ESR) を用いて、DNA 二重鎖切断の要因となる放射線照射した各溶液によるフリーラジカルの測定を行った。

### 3. 結果と考察

図 2 は、それぞれの溶液に  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  線照射した際の DNA 切断回数をまとめたグラフである。低線量時ではカフェインとビタミン C の添加によって、DNA 二重鎖切断が抑制された。また高照射線量時、カフェインの添加により DNA 二重鎖切断を大きく低減することができた。しかし、ビタミン C は何も入れないときと比較し、切断回数が増加した。これよりビタミン C による

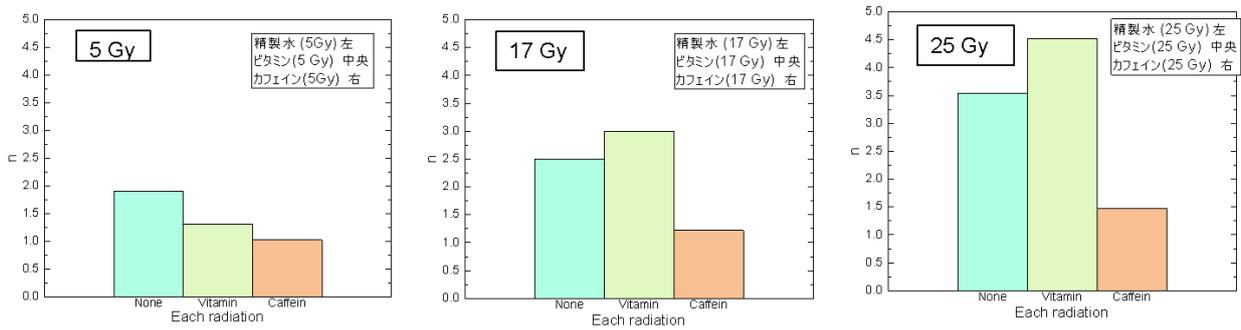


図2  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射によるDNA二重鎖切断回数の抗酸化作用効果

DNA 切断影響が寄与していると考えられる。

図3に $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射した各溶液のESRスペクトルの結果を示す。どの溶液および照射線量においても、フリーラジカルのピークは見られなかった。照射後、液体窒素でクエンチしているが、ラジカルの寿命が短いため、測定できなかった可能性が考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射によるDNA二重鎖切断に及ぼすカフェインとビタミンCの影響を明らかにした。 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射によるDNA二重鎖切断について、低線量ではビタミンCとカフェインの添加によりDNA二重鎖切断を低減できることが確認された。しかし、ビタミンCでは照射線量が増加すると切断回数が増加したことから、ビタミンCがDNAを切断している可能性が示唆された。

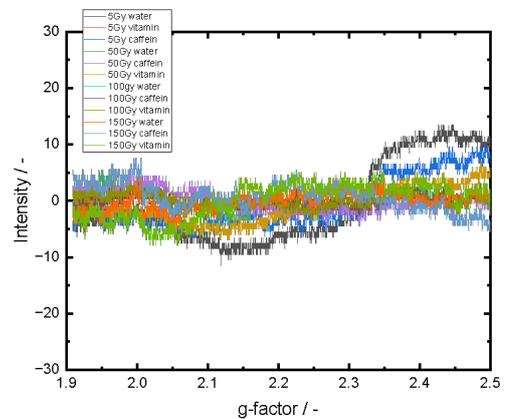


図3  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射後の各溶液のESRスペクトル

#### 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。

#### 6. 引用文献

- 1) 農林水産省、2015、「カフェインの過剰摂取について」、農林水産省ホームページ (2024年3月27日取得、[カフェインの過剰摂取について：農林水産省 \(maff.go.jp\)](https://www.affrc.go.jp/))

# マイクロ波照射による金属内包カーボンの構造変化 Structural Change of Metal@Carbon 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<sup>1,2)</sup>。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、またその 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 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 照射による電極応答について評価した。本年度は、マイクロ波照射時間が 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 Ni@DLC は、多角バレル PCVD 法にて合成した。合成した Ni@DLC を FE-SEM にて観察した。この Ni@DLC に MW (2.45GHz) を 1~30 min 照射し、ラマン分光法により解析した。また、MW を照射した Ni@DLC 粉末をカーボンペース電極 ( $\Phi=1.6\text{mm}$ , BAS 製) に加工し、酸性溶液中の  $H^+$ 還元反応の測定に供した。

## 3. 結果と考察

合成した Ni@DLC の FE-SEM 像を Fig.1 に示した。多角バレル PCVD による Ni 粉末表面への DLC の生成が確認された。この Ni@DLC に MW を照射すると、わずかな時間で Ni@DLC は赤熱した。このことから Ni@DLC は、MW 吸収能が非常に高いと考えられた。

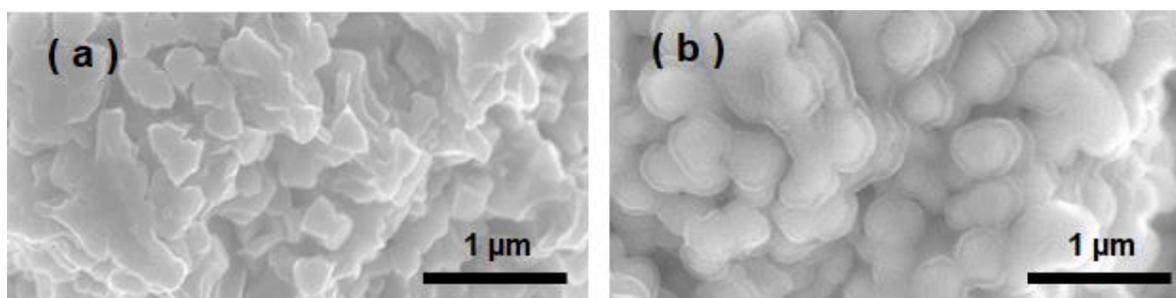


Fig.1 FE-SEM images of Ni@DLC by polygonal barrel plasma CVD. (a) Ni powder before treatment, (b) Ni powder after treatment.

Fig.2 は、任意時間マイクロ波を照射した Ni@DLC のラマンスペクトルである。Fig.2 のブランクは DLC の典型的なスペクトルであった。1550  $\text{cm}^{-1}$  付近の G バンドは  $\text{sp}^2$  結合、1350  $\text{cm}^{-1}$  付近の D バンドは  $\text{sp}^3$  結合の振動に各々由来し、G/D 比は、結晶構造の乱れを表す指標となる。

Fig.2 から、マイクロ波を照射すると、5 分までは G/D 比が向上し、それ以降は低下する傾向が見られた。15 分照射以降は、D バンドのピークが著しく増加し、グラファイトの単位格子である六員環構造の崩れ、および積層状態がより無秩序に変化したと推察される。

Fig.3 は、任意時間マイクロ波を照射した Ni@DLC による 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  におけるサイクリックボルタモグラムである。負方向に電位を掃引すると、いずれの場合にもプロトン還元に基づく水素発生反応 (HER) が観察された。

HER のオンセット電位を比較したところ、MW 照射時間が短いほどより正であった。また、固定電位 (-0.8V) の電流値を比較すると、照射時間が短いほどより高い値を示した。

#### 4. まとめ

MWメタン分解法により得られた Ni@OLC のモデル化合物として、多角パレル PCVD 法により合成した Ni@DLC に着目し、MW照射による構造変化を評価した。その結果、MW照射により、シェル DLC の構造に変化が確認された。また、MW照射時間による Ni@DLC のプロトン還元反応への影響が観察された。現在、構造変化と電極反応の関係について鋭意解析中である。

#### 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).

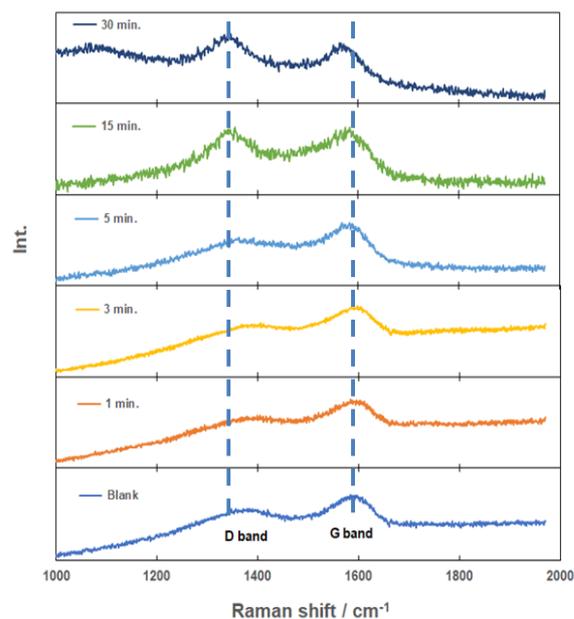


Fig.2 Raman spectra of Ni@DLC irradiated with microwave for arbitrary time.

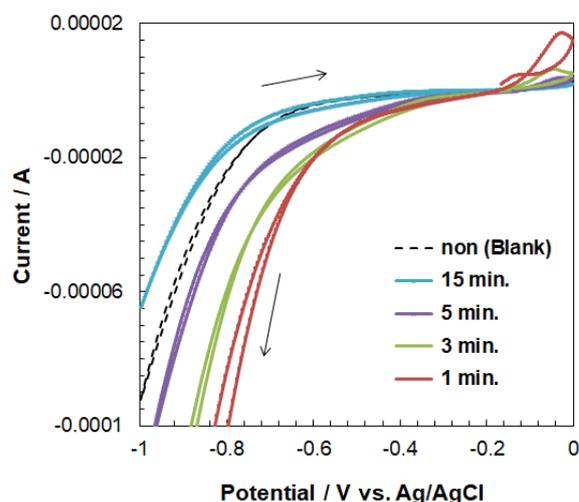


Fig.3 Cyclic voltammograms at Ni@DLC irradiated with microwave for arbitrary time in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ . SR = 50 mV/s.

## 多機能触媒の開発による C1 から高付加価値化学品への転換

### Developing multifunctional catalysts for C1 conversion to value-added chemicals

富山大学 工学部 楊 国輝\*、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 田口 明、阿部 孝之

#### 1. 緒言

C1 炭素種は一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>) などを含んでいる。様々な炭素資源 (天然ガス、バイオマスなど) から C1 炭素種を経由して高価な C2+ 化学品 (ジメチルエーテル、酢酸メチルなど) への転換は炭素資源リサイクルにおいて重要な過程である。C1 炭素種から C2+ への効率転換を実現するため、高活性又は多機能触媒のデザイン及びダイレクト転換できるルートの開発はこの問題解決に不可欠な要素である。本研究では様々な炭素資源から生成された CO<sub>x</sub> (CO と CO<sub>2</sub>) を原料とし、メタノール、酢酸メチル (基礎化学品) やエタノール (基礎化学品、燃料および消毒剤原料) への新規合成ルートを開拓してきた。特に鍵となる最も重要な一環であるジエチルエーテル (Dimethyl ether: DME) のカルボニル化反応に焦点を当て、多種のカルボニル化反応用ゼオライト触媒を開発し、その触媒構造と反応性能を検討した<sup>1)</sup>。この度、新規に開発された P1 ゼオライト触媒は、カルボニル化反応において高い活性と生成物選択性を示し、C1 炭素種から直接的に C2+ の高付加価値化学品へ転換することが可能にした<sup>2)</sup>。

#### 2. 実験

Na-P1 は有機テンプレート剤を使用せずに水熱合成された。ナトリウムアルミネートと水酸化ナトリウムを水に溶かし、SiO<sub>2</sub> コロイドを加えて、特定組成をもつゲルを調製した。130 度で 3 日間攪拌および水熱処理した後、生成物はろ過し、洗浄してから 120 度で一晩乾燥させ、最後に 550 度で焼成することで Na-P1 が得られた。次に、80 度でアンモニウム硝酸溶液とイオン交換して H-P1 を合成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や OH 含有量が変化させて、異なる組成を有する H 型ゼオライト (P1-1.0Al、P1-1.1Al、P1-1.2Al) も合成した。DME のカルボニル化反応において、触媒の性能を評価した。50 mg の触媒を反応器に充填し、パージした後、5 vol.% DME/92 vol.% CO/3 vol.% Ar の反応ガスを 4 MPa まで流入させた。ガズ状の生成物はオンラインの GC で分析し、液体生成物は氷トラップで回収してオフラインの GC で分析した。

#### 3. 結果と考察

XRD の分析により、まず合成されたゼオライトの P1 結晶構造を確認した。分析結果から P1-1.0Al サンプルの特徴的なピークが見られた。また、アルミニウム含有量の減少に伴い微量の不純物も検出され、P1 と MOR 間で結晶構造変換の可能性が示唆された。図 1 には、H-P1 ゼオライト触媒を用いた DME のカルボニル化反応性能が示されている。8-MR 構造を有する P1 ゼオライトは高いカルボニル化反応活性を示した。P1-1.0Al は、反応開始から 1 時間後に DME の転化率が 36% に達し、その後 6 時間で 19% まで減少した。一方、酢酸メチル (MA) の選択性は 93% を維持した。活性低下になる原因は、8-MR チャンネル内にコークスが堆積したことである。P1-1.1Al と P1-1.2Al の初期 DME 転化率がそれぞれ 22.8% と 15.8% で、6 時間後には 11.12% と 6.93% に

低下した。NH<sub>3</sub>-TPD 分析によると、アルミニウム含有量の増加はゼオライトの外表面酸性点を高め、副反応を促進し、結果的には DME 転化率が低下した。しかし、P1-1.0Al の MA 収率は 0.05 g/g<sub>cat</sub>・h に達成し、他のゼオライトと比較すると、P1 はより優れたカルボニル化性能を示唆した。

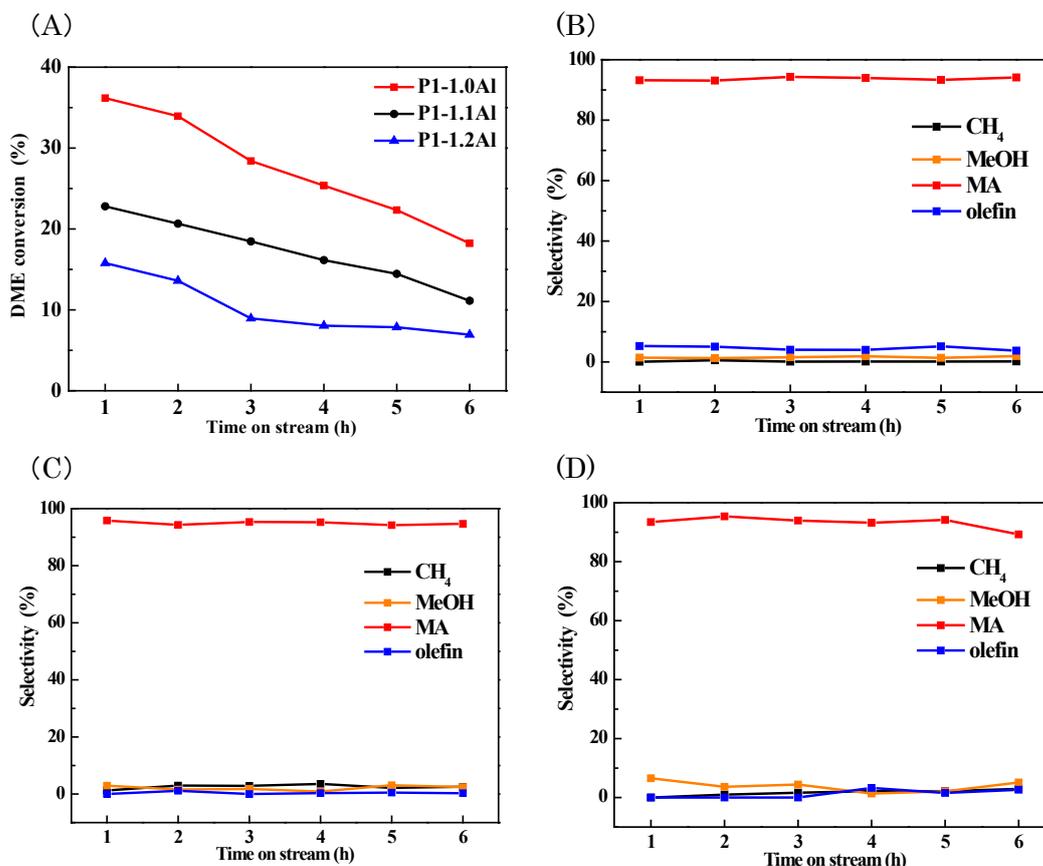


図1 異なる SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を有する P1 ゼオライトの DME カルボニル化性能: (A)DME の転化率及び(B)P1-1.0Al、(C)P1-1.1Al、(D)P1-1.2Al における生成物の選択率。

#### 4. まとめ

本研究では、C1 から DME カルボニル化反応を経由して MA に転化できる有望な P1 ゼオライトを発見し、その優れた触媒性能と反応メカニズムを明らかにした。さらに、有機テンプレート剤を使用せずに P1 ゼオライトの合成も達成し、持続可能かつコスト効果的なグリーン触媒反応への新たな選択肢となった。

#### 5. 謝辞

日本学術振興会、富山大学水素研センターらのご支援、ご協力に心より感謝申し上げます。

#### 6. 引用文献

- (1) J. Yao, Y. He, Y. Zeng, X. Feng, J. Fan, S. Komiyama, X. Yong, W. Zhang, T. Zhao, Z. Guo, X. Peng, G. Yang, N. Tsubaki, *Nature Communications*, **13** (2022) 935.
- (2) J. Fan, J. Yao, X. Feng, C. Wang, Y. Shi, H. Feng, W. Gao, Y. He, X. Guo, S. Yasuda, G. Yang, N. Tsubaki, *Chem & Bio Engineering*, **1** (2024), 141.



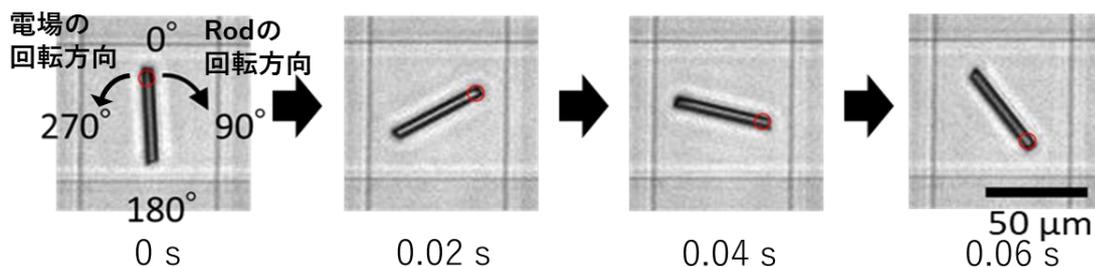


Figure 2. Si-Rod の電気回転を示す連続顕微鏡写真 (印加電圧 10 V<sub>pp</sub>, 印加周波数 100 kHz)

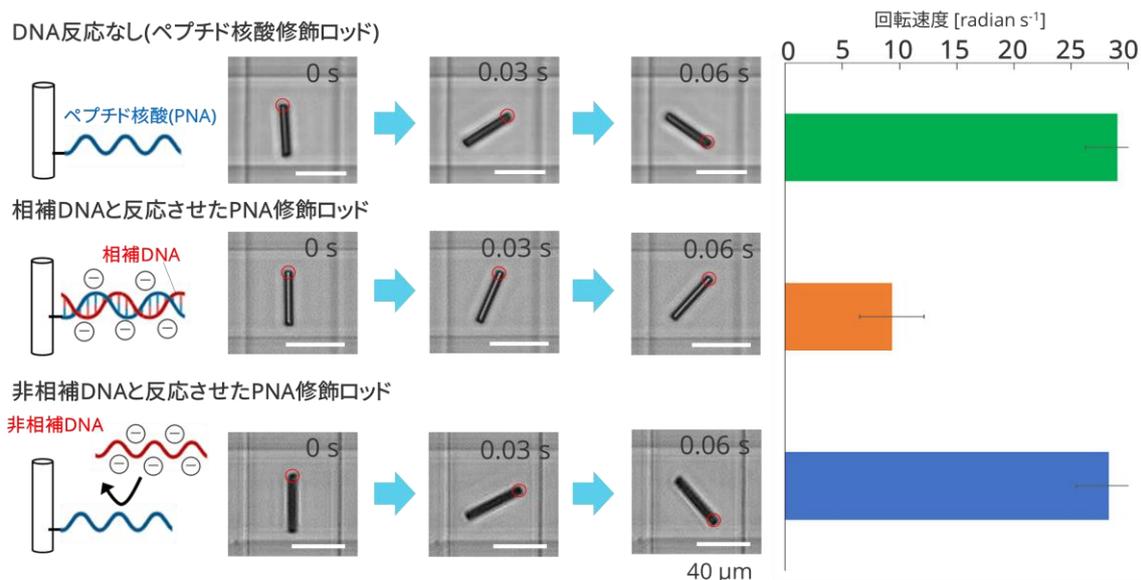
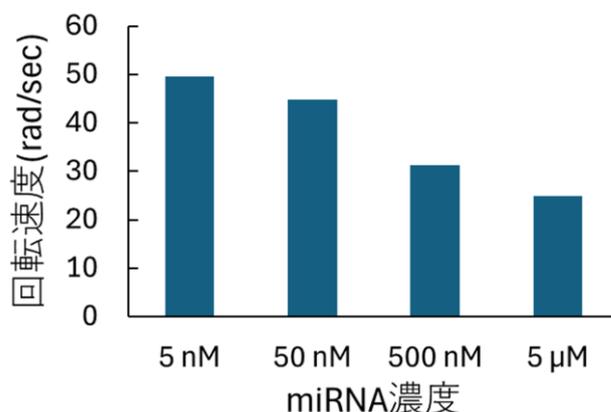


Figure 3. PNA が表面に修飾された Si-Rod の電気回転速度. PNA と相補的な DNA と反応させたときだけ回転速度が減少した.

せた Si-Rod の電気回転速度を測定した. 相補 DNA との反応により回転速度が大きく減少した (Fig. 3). これは PNA と DNA の結合により Rod の表面導電率が増加したためである. 一方、非相補 DNA を加えた場合回転速度に変化は認められなかった. この結果は、非相補的な DNA は Si-Rod 表面に捕捉されなかったと考えられる. 以上より、PNA を介した標的 DNA の Si-Rod 表面への結合を電気回転速度として検出できることが明らかになった. 本手法は PNA と結合した標的 DNA への標識操作することなく、標的 DNA を検出でき簡便である.

本手法をすい臓がん患者の血中バイオマーカーとして期待されるマイクロ RNA (miRNA-10b) の検出に応用した. miRNA-10b と相補的な PNA を Si-Rod 表面上に固定化した後、種々濃度の miRNA-10b を加えて 60 分間反応させた. 各 miRNA-10 濃度における Si-Rod の回転速度を評価した (Figure 4). miRNA-10b の濃度に依存して回転速度が減少した (10 V<sub>pp</sub>, 80 kHz). これは、PNA を介して Si-Rod に固定化された miRNA-10b の量が増加し、それに伴い表面導電率が増加して回転速度が減少したと考えられる. 一方、miRNA-10b と一塩基だけ配列が異なる miRNA-10a (5'-UACCCUGUAGAUCGAAUUUGUG-3') を反応させても回転速度の減少は見られなかった. これらの結果より PNA を認識素子として用いた Si-Rod の電気回転計測によって相補的な DNA や RNA を標識することなく選択的に検出できることが示された.



**Figure 4.** miRNA-10b の濃度と miRNA-10 と相補的な PNA が固定された Si-RNA の電気回転速度（印加電圧 10 Vpp, 80 kHz）.

#### 4. まとめ

本研究では、Si-Rod 表面の導電性の増加を電気回転速度の減少として検出できることを示し、その回転速度の減少を利用した新規のバイオセンサの提案に成功した。この成功は認識材料として電荷を持たない PNA を選択した点にある。電荷をもたない PNA の Si-Rod 表面への結合は電気回転速度に影響を与えない。PNA を介して電荷をもつ一本鎖 DNA や RNA が Si-Rod 表面に捕捉された時に初めて電気回転速度が減少した。この特徴を利用してすい臓がん患者の血中バイオマーカーとして期待されるマイクロ RNA の検出にも成功した。今後は Si-Rod 表面の導電性と回転速度の連関の解明のために、バレルスパッタを用いて Si-Rod 表面を金属で皮膜しその電気回転特性の評価を進める予定である。

#### 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により遂行された。助成に対し、深く感謝申し上げます。

## 核物理実験用トリチウム標的の開発

### Development of tritium target for nuclear reaction study

東北大学 理学研究科 三木謙二郎\*、浦山廉

東京大学 理学系研究科 今井伸明

理化学研究所 仁科センター 上坂友洋

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治、原正憲

## 1. 緒言

本研究では、高線量のトリチウムを活用し原子核物理学の新たな基礎研究を展開している。特に、中性子数・陽子数に不均衡のある原子核の研究が近年重要になっており、トリチウム原子核(中性子数2、陽子数1)の中性子過剰性を利用することでユニークな研究を展開できる。

本プロジェクトの中心課題の一つが、多中性子系の探索であり、本稿ではこの実験について報告する。天然の原子核がほぼ同数の中性子と陽子から構成されることが知られているが、近年の研究では、そういった常識を超えた中性子のみから成る原子核系に注目が集まっている。実際、宇宙には中性子を主成分とする巨大な中性子星が存在することが知られており、そうした天体同士の衝突がプラチナ等の重元素の生成源となっていることも示唆されている。その一方で、中性子が数個から成る多中性子系が(準)安定状態を形成できるのか否かについては、意見が分かれている状況である。そのような状況の中で、2016年<sup>①</sup>、2022年<sup>②</sup>に四中中性子系の励起エネルギースペクトルにピーク構造が発見されたことで、これまで以上に多中性子研究が注目されている。こうしたピーク構造が中性子数に依らず多中性子系に普遍的に出現するものなのか、それとも特定の中性子数でのみ発現するものなのかをまずは明らかにしてゆくことが大切である。

これまでの研究では、二中中性子系、四中中性子系にピーク構造が出現することが明らかとなっている。しかし、それらの間にある三中中性子系については、曖昧なまま手つかずの状態にあった。そこで我々の研究では、三中中性子系について定量的な議論を可能とする初めての実験データを提供することを目的とした。具体的には、トリチウム原子核同士を衝突させて電荷を一つ入れ替えることで三中中性子系を生成する。これを、 ${}^3\text{H}({}^3\text{H}, {}^3\text{He})3\text{n}$  反応と記す。この実験では、トリチウム標的にトリチウムビームを照射して実験をおこなう。トリチウムビームは理化学研究所 RI ビームファクトリー施設(理研 RIBF)において生成実績があったものの、トリチウム標的は新規に開発する必要があった。三中中性子系生成という希少な事象を観測するためには、大量のトリチウムを標的として用意する必要があり、非常に挑戦的な研究である。

## 2. 実験

2020年度までに実際に高線量トリチウム標的の開発に成功し、2021年度に実際に理研 RIBF でビーム実験を遂行した。標的の開発では、事前の重水素での製作手法の最適化を経た上で、水素研グローブボックス環境を利用してトリチウム量 1.6 TBq、トリチウム厚約  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  の Ti- ${}^3\text{H}$  標的の製作に成功している。この厚さは Ti- ${}^3\text{H}$  標的としては史上最高厚である。2021年の理研 RIBF での実験では、この標的に対してトリチウム原子核ビームを照射して三中中性子系の観測を試みた。以上がこれまでの経緯である。

本年度は、主にこれまでに取得した実験データの解析と論文誌への投稿を行った。特に、実験装置の全域での較正を完成させた上で、Ti-<sup>3</sup>H 標的を用いて得られたスペクトルから種々のバックグラウンドの減算処理を施し、最終的に三中性子系の励起エネルギースペクトルを決定することに成功した。

### 3. 結果と考察

これまでに実施した Ti-<sup>3</sup>H 標的の開発については、重水素を用いた製作条件の最適化、不純物存在下での標的製作の検証、トリチウムを用いた標的の実作という一連の内容を整理し、論文<sup>(3)</sup>として出版した。

三中性子系の探索実験についても、得られた成果を纏め物理系の論文誌への投稿を済ませた段階である。本項執筆時は未だ出版前である為、最終結果をここに示すことはできないが、実際のスペクトルの一例を図1に示す。赤線が Ti-<sup>3</sup>H 標的、黒線が Ti 標的によって得られたスペクトルである。前者は、明らかに後者とは異なり、増分やピーク構造を有する。図中左部の2つのピーク構造については、同位体不純物として存在している軽水素とトリチウムのベータ崩壊に由来するヘリウム3に起因するバックグラウンドであることが明らかとなっている。その一方で、励起エネルギー  $\sim 0$  MeV の領域にある増分については、主目的の三中性子系の寄与であると特定することができた。最終的には、適切なバックグラウンド処理を施した上で、<sup>3</sup>H(<sup>3</sup>H,<sup>3</sup>He)<sup>3</sup>n 反応のスペクトルを、実験室系散乱角度 0-4 度の範囲で決定することに成功している。投稿中の論文誌にはこれらの成果と解釈について纏めている。

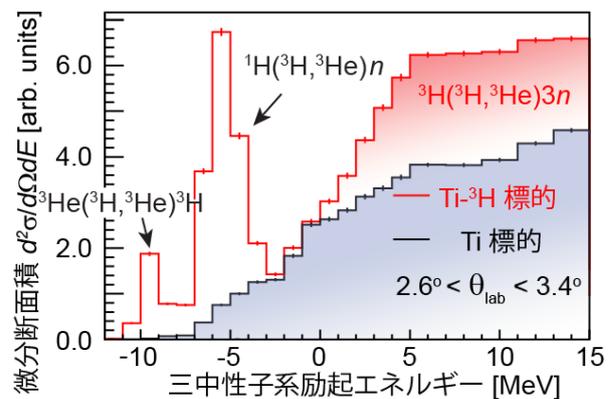


図1 実験で得られた(<sup>3</sup>H,<sup>3</sup>He)スペクトルの一例。赤線が Ti-<sup>3</sup>H 標的、黒線が Ti 標的(バックグラウンド測定)についての結果である。

### 4. まとめ

三中性子系の探索実験をはじめとした中性子過剰原子核の研究の為に、トリチウム量 1.6 TBq を有する Ti-<sup>3</sup>H 標的を新たに開発した。この標的を用いて三中性子系の探索実験を理研 RIBF にて遂行した。データ解析も含めて完了し、最終結果を論文誌に投稿している段階である。

### 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下で実施しました。ここに深く御礼申し上げます。

### 6. 引用文献

- (1) K. Kisamori, S. Shimoura et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 052501 (2016).
- (2) M. Duer et al., *Nature* **606**, 678 (2022).
- (3) K. Miki, Y. Utsuki, M. Hara, Y. Hatano, N. Imai et al., *Nucl. Inst. Meth. A* **1056** (2023) 168583.

## 黒鉛中での水素同位体の拡散

### Diffusion of hydrogen isotopes 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 牧村俊助

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治 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材料との核反応により生じる様々な 2 次粒子を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 (MLF) 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。

陽子線照射による炭素の核破砕反応で生成するトリチウムは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。トリチウムは MLF のビーム強度 (1MW) では年間 0.5TBq が生成されると見積もられる。1MW 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、その大半は標的中に留まると考えられる。また、標的は 10 年程度の寿命を目指した設計であるため、数 TBq のトリチウムを内包した使用済み標的が今後発生する。したがって、保管状態 (空气中、室温) でのトリチウムの拡散・放出挙動の理解は、使用済み標的の長期保管の観点で重要である。本研究は黒鉛表面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。

#### 2. 実験

2019 年にトリチウムイオンを照射した黒鉛 IG430U 試料 1 体と 2021 年に照射した IG430U 試料 2 体を水に浸漬し、その水を定期サンプリングして液体シンチレータで放出されたトリチウム量を測定する手法を継続して行った (図 1)。照射後すぐに電離箱内 (空気雰囲気) に設置した試料については照射量は約 0.1MBq で、トリチウムの放出率は約 0.5Bq/day (5ppm/day) となった。一方、照射後に電離箱に入れずに水中含浸させた試料からの放出は止まっているように見える。試料により浸漬後数日の放出量には大きな開きがあり、電離箱を経由した方が初期放出は少なく、空气中での放出が考えられるが定量的な理解には至っていない。

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る。そこで、水素研の保有するイオンガン (AGIC-3, AVC 社) を用いて 3 keV 重水素イオンビームを黒鉛 IG430 に注入し、若狭湾エネルギー研究センターに移送して二次イオン質量分析器 (IMS-6F, アメテック社) を用いて侵入深さを計測した。図 2 は、重水素イオン照射済み黒鉛試料に 40 keV の Cs イオンを打ち込んで放出された二次イオン強度の深さ分布である。強度は炭素 12 イオンの収量で規格化してある。横軸の生データは Cs イオンの照射時間であり深さに比例する。表面触診型段差計 (ET4000A, 小坂研究所) を用いたイオンスパッタ深さの測定から、照射時間を深さに校正した。黒い点線は TRIM (TRansportation of Ion in Material) コードを用いて計算された飛程である。重水素イオンピーク位置は飛程の計算値より深い位置にピークを持っている。比較のために未照射試料の二次イオン質量分析測定も行い、重

水素イオン収量が非常に少ないこと及び水素イオン収量に変化が無いことが確認された。

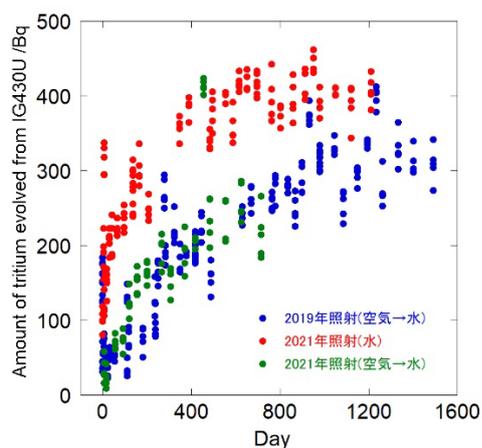


図1 水中に浸漬した試料の測定結果

2019年照射試料（青）は約150日電離箱（空気）中に保管後に水中に浸漬、2021年照射試料2体は照射直後から水中に浸漬したもの（赤）と約500日電離箱（空気）中に保管後に水中に浸漬したもの（緑）。水を定期的にサンプリングし、液体シンチレータにより、水中のトリチウム量を同定

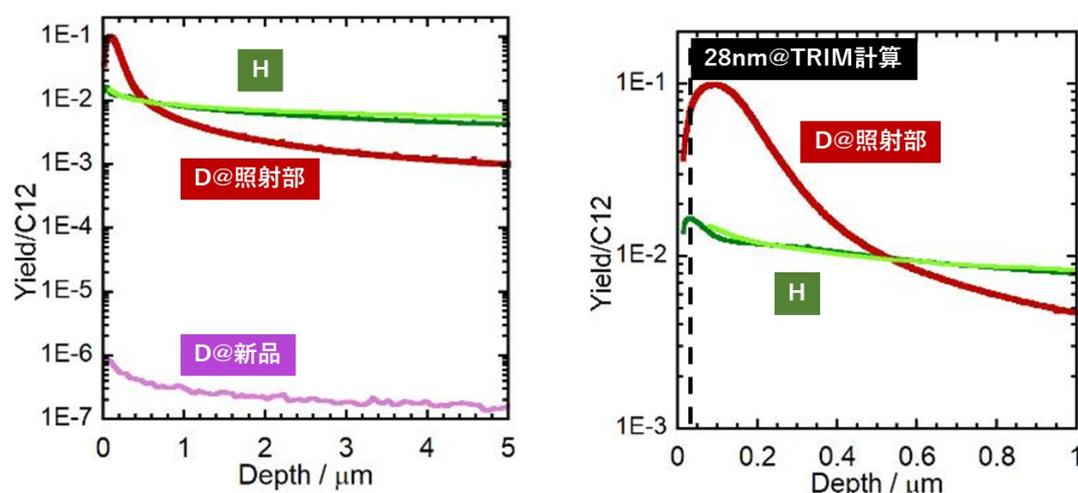


図2 黒鉛（IG430U）試料のSIMS測定結果。右は表面付近の拡大図。

### 3. 結果と考察

上記測定から、重水素イオンの注入初期分布の情報が得られた。重水素イオンの深さ方向分布が計算よりも広がっており、結晶粒界での拡散によるものか重水素ガスの入り込みなのかは不明である。今後は重水素ガスに暴露させたが照射していない試料を用いたSIMS測定や、水素イオン注入試料を用いて同様の二次イオン質量分析測定を行い、計算との比較によってトリチウムイオン注入深さを導出する予定である。

### 4. まとめ

トリチウム照射試料の水中浸漬による測定で5ppm/dayの拡散が確認されている。拡散速度の導出には照射試料表面近傍のトリチウム濃度を知る必要があり、SIMSによる重水素照射試料の詳細な測定とシミュレーションとの比較により、これを決定する予定である。

### 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。特に重水素照射に関し赤丸先生に感謝いたします。

## 高強度金属材料中の水素の微視的解析

### Microscopic analysis of hydrogen in high strength metals

新居浜工業高等専門学校 真中俊明、茨城大学 伊藤吾朗、小林純也\*  
富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治

#### 1. 緒言

構造用材料では、材質によりごく微量 ( $\leq 10\text{ppm}$ ) の水素で延性が低下する水素脆化が起こることが知られている。構造物の大型化や車両軽量化には使用される金属材料の高強度化が必要であるが、高強度金属材料は使用環境から侵入する水素に起因した破壊に鋭敏であり、水素脆化の防止が必須となる。また、最近のカーボンニュートラル実現に関係して、エネルギー源として二酸化炭素を排出しない水素を利用する動きが活発となっている。そのために材料中での水素挙動解析が重要である。

本研究では、基礎的観点からの純鉄<sup>1)</sup>や、高強度アルミニウム合金である Al-Zn-Mg 系合金<sup>2)</sup>、水素溶解度・拡散係数の大きく異なるフェライト・オーステナイト相から構成される二相ステンレス鋼<sup>3)</sup>、低合金 TRIP 鋼等<sup>4)</sup>の各種高強度金属材料について、水素のトラップサイトや移動挙動をトリチウムオートラジオグラフィ(TAR)により解明することを最終目的とし、今年度は Al-5.8Zn-2.4Mg 合金(単位は mass%)について高温の水蒸気環境において、金属元素と水蒸気との反応により侵入する水素の存在位置を調査した。

#### 2. 実験方法

Cold 実験として、供試材の Al-5.8Zn-2.4Mg 合金短冊状試片を 470°C で 1h 溶体化処理、水焼入れ、120°C で 24h の時効、表面研磨、エッチングの後、表面に 0.2%耐力 ( $\sigma_{0.2}$ ) の 40% の引張応力 ( $\sigma$ ) が加かるように曲げ変形を与え、120°C の飽和水蒸気中に 3h 暴露し、表面を光学顕微鏡で観察した。また  $\sigma = 0.3\sigma_{0.2}$  として同条件で水蒸気暴露した試片について、板幅方向に垂直で板幅中央部の断面を切出し、研磨・エッチング後、同様に観察した。その結果、引張応力が最大となる試験片表面では板幅方向に、板幅中央部断面でも板厚方向に、粒界割れが貫通していたが、 $\sigma = 0.3\sigma_{0.2}$  では板幅方向の端部では割れが板厚方向に貫通していないことを目視で確認できた。

そこで Hot 実験として、 $\sigma = 0.3\sigma_{0.2}$  とした試料を 2 枚用意し、18 MBq/mL のトリチウム水を密閉容器中で 120°C で飽和する量 (0.1mL) を測り採り、120°C で 3h 暴露した。その後、除荷し、表面観察用の 1 枚はそのまま表面に、断面観察用の 1 枚は、試料の板幅方向に垂直な断面を #80～#2000 まで湿式研磨後、コロイダルシリカを含む懸濁液を用いてバフ研磨した後にこの面に、暗室内でともに水で 4 倍に希釈した原子核研究用写真乳剤 (Ilford L4) の層をワイヤーループ法により塗膜した。そして遮光処理し液体窒素中に投入し、14d 露光した後、フジ SPD による現像、フジスーパーフジフィックスによる定着、流水中での洗浄、自然乾燥を経て、光学顕微鏡による亀裂概観の撮影、電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM) による Ag 粒子の探索を行った。

#### 3. 結果と考察

Hot 実験における表面の一部および断面の観察結果をそれぞれ図 1、図 2 に示す。Cold 実験結

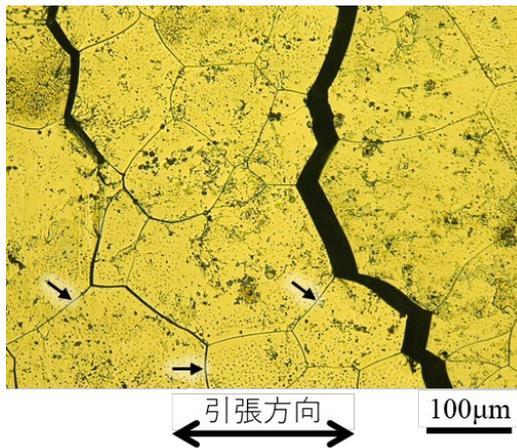


図 1  $\sigma = 0.3\sigma_{0.2}$  の応力を負荷し 120°C の飽和トリチウム水蒸気中に 3h 暴露した試料の表面光学顕微鏡組織

果と同様に、表面では板幅方向に粒界割れ主亀裂が貫通していたが、図 1 に矢印で示したように副亀裂が停止している箇所が見られた（試料は予めエッチングにより粒界が現出されている）。亀裂となった箇所ではトリチウムが放出されると推定されるが、その前方でまだ閉じている箇所ではトリチウムが粒界に偏析している像を TAR で捉えられる可能性があると考えられた。図 2 の断面では、観察位置が幅方向の端部に近いため、主亀裂も完全には貫通しておらず、また表面と同様に停止している副亀裂も存在する。したがって矢印で示したそれらの前方では、表面と同様に TAR でトリチウムの偏析を捉えられる可能性があると考えられた。

そこで SEM により TAR 像を観察し、トリチウムの存在を示す Ag 粒子の存在位置を調査した。図 3(a) は断面の中程度の倍率の二次電子像である。エッチングしていないにもかかわらず粒界（図中で GB と記載）が認められ、わずかに粒界亀裂が開いていることが示唆される。この図の中央の粒界が一部閉じている四角で囲った箇所を拡大したのが同図(b)であり、亀裂の開閉の境目にある矢印で示した粒子をエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析した結果が同図(c)である。これより粒子周辺から生じたと思われる試料成分である Al、Zn、Mg、乳剤成分の N の他に、わずかながら Ag が検出され、この箇所にトリチウムが存在したことが分かる。しかし図 1 および図 2 からトリチウムの偏析が予想された粒界、および粒内について、232 点について EDX 分析したが、Ag が検出されたのは図 3 に示した 1 例のみであった。この原因として、試料を密閉容器から取出し、大気環境下で曲げ変形負荷治具から取外した直後に、亀裂前方に存在していたトリチウムが大気中に脱離してしまうことが考えられた。

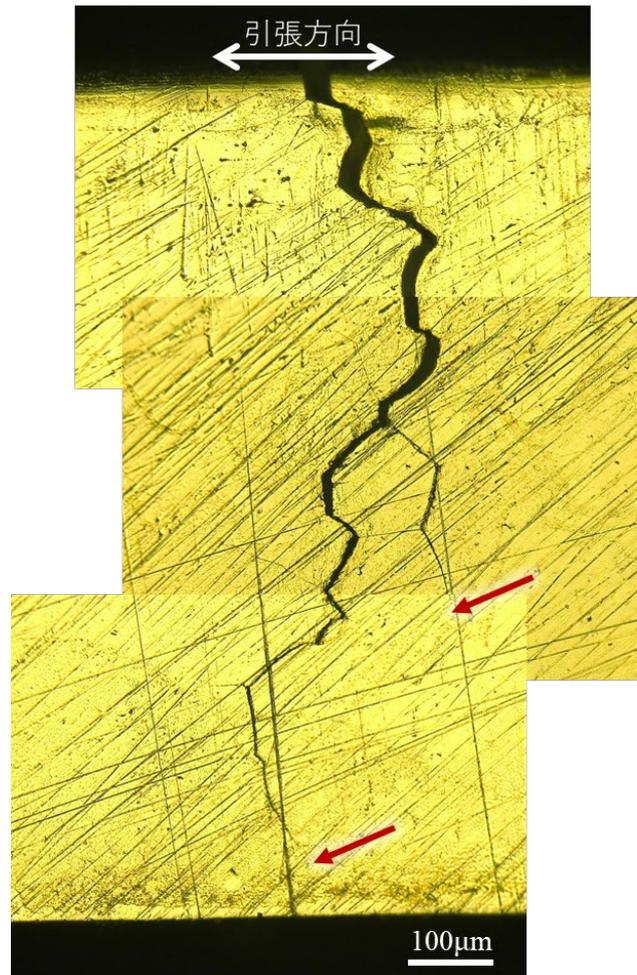


図 2 図 1 と同じ条件で調製した断面試料の光学顕微鏡組織

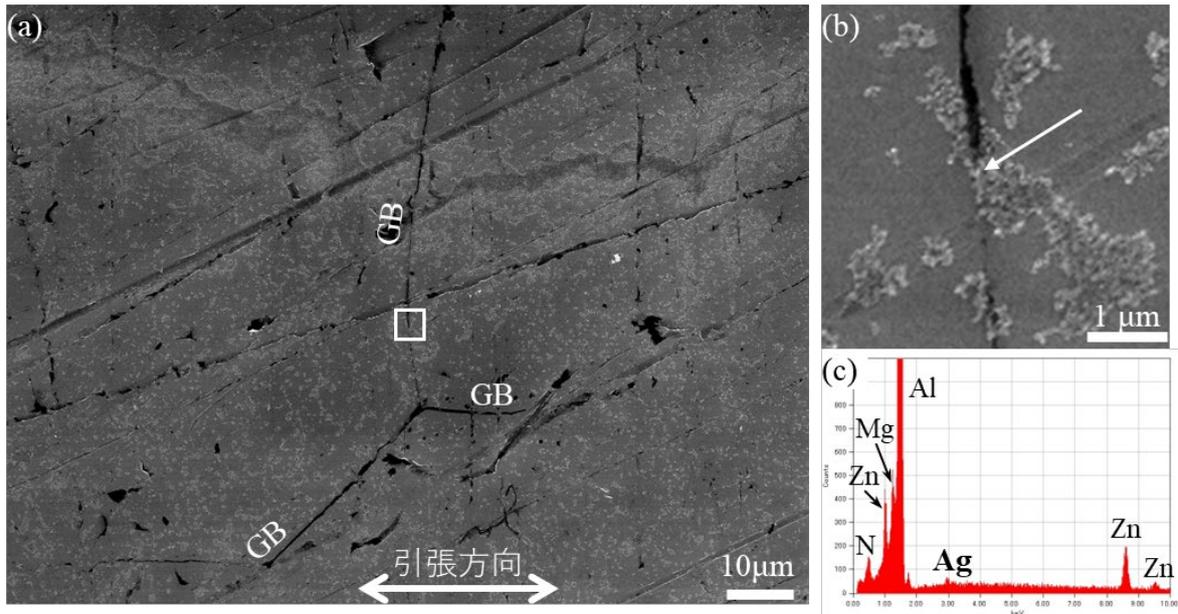


図3 断面試料の TAR/SEM 像(a)、(a)の中央部の四角領域の拡大像(b)、(b)に矢印で示した粒子の EDX 分析結果(c)

#### 4. まとめ

Al-Zn-Mg 合金の粒界に偏析する水素を TAR により可視化するため、Cold 実験として高温飽和水蒸気環境に応力負荷しながら曝露して、割れが発生しかつ貫通しない条件を見出した。そして Hot 実験として割れ先端へ TAR を適用した結果、1 例のみであったが、亀裂前方の閉じている粒界へのトリチウムの存在が確認された。トリチウムが検出された例が少なかった原因として、大気中で除荷した直後に、トリチウムが大気中に脱離してしまうことが考えられた。

#### 5. 謝辞

本研究を行うにあたり、トリチウムの取扱い等に全面的に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関係各位に厚く御礼申し上げます。

#### 6. 引用文献

- (1) T. Manaka, G. Itoh, J. Kobayashi, S. Kuramoto and Y. Hatano: ISIJ Intern., **64** (2024) 655.
- (2) 伊藤吾朗, 倉本繁, 小林純也: 軽金属, **73** (2023) 554.
- (3) Z. Ghorani, G. Itoh and A. Yousefi: ISIJ Intern., **61** (2021) 1272.
- (4) J. Kobayashi, R. Sakata, N. Kakefuda, G. Itoh, T. Hojo: ISIJ Intern., **61** (2021) 1315.

**低シリカ小細孔ゼオライトを用いた水素および水素同位体の分離に  
おけるカチオン交換率の影響およびゼオライト膜の調製条件の検討**  
**Influence of ion-exchanged cation ratio of small pore and low Si/Al zeolite on the  
separation of hydrogen and hydrogen isotope and preparation of low silica zeolite  
membrane**

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

水素および水素同位体の分離は、核融合炉燃料サイクルにおける重水素、トリチウムの分離、精製の他、医療、製薬に向けた廉価な重水素生産や、今後大量に生産、消費される「水素社会」の水素ガスから重水素、トリチウム成分の分離、回収などへの応用が期待される。既存の水素同位体の分離方法として、深冷蒸留法、GS (Girdler-Sulfide) 法、水素吸蔵合金や透過膜の利用が知られている。しかし、極低温や有毒・腐食性ガス、ウランの使用、金属材料の寿命等に課題があり、より温和かつ簡便な分離技術の開発が求められている。そこで、規則的な細孔構造を有し、吸着剤や分離膜等に利用され、低シリカでかつ、小細孔ゼオライトを用いて、水素同位体の分離を試み、カチオン交換率の影響および膜化条件について検討した。今回は、特に小細孔ゼオライトであるCHA型ゼオライト膜 (CHA膜) の合成について、膜合成時の廃棄物を減量し、環境負荷が少ないドライゲルコンバージョン (DGC) 法によるCHA膜の合成を試みた。

## 2. 実験

実験方法は、Si・Al源としてFAU、有機構造規定剤としてN,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムヒドロキシド(TMAdaOH)、硬化剤として水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した。SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: TMAdaOH: NaOH: H<sub>2</sub>O = 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、60°Cで8時間攪拌させた。その後、テフロン内筒を有するオートクレーブ内に水性ゲル混合物を導入し、静置条件下160°C、5日間水熱処理し、得られた生成物を種結晶とした。Dip-coatingによりアルミナ支持体に種結晶を担持させた後、種結晶と同じ組成の合成ゲルを塗布した。2g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120~160°Cで5日間水蒸気処理することにより、CHA膜を合成した。

## 3. 結果と考察

まず、CHA膜の合成における種結晶の塗布量の影響を検討した。その結果、種結晶の塗布量と粒径から支持体に塗布する割合 (塗布率) を算出したところ、塗布率が100%以下ではCHA膜は形成されず、塗布率が109%の場合、一部緻密なCHA膜の形成が確認された。そのため、種結晶の被覆率の増加とともにCHA膜の形成量は増加したが、均一なCHA膜は形成されなかった (Fig. 1)。そこで、種結晶塗布支持体の乾燥温度及び支持体の細孔径の影響を検討した。乾燥温度を室温から60°Cに変更した結果、CHA膜の形成に成功したが、緻密性は低かった (Fig. 2)。また、種結晶塗布率を225%前後と固定し、支持体の細孔径の影響を検討した結果、支持体の細孔径(0.3 μm)

が、種結晶の平均粒径(約 0.8  $\mu\text{m}$ )より小さい場合、緻密性の高い CHA 膜の合成に成功した。SEM 像より、得られた膜は、平均膜厚 4.4  $\mu\text{m}$  であったが、表面にクラックの生成が確認された。

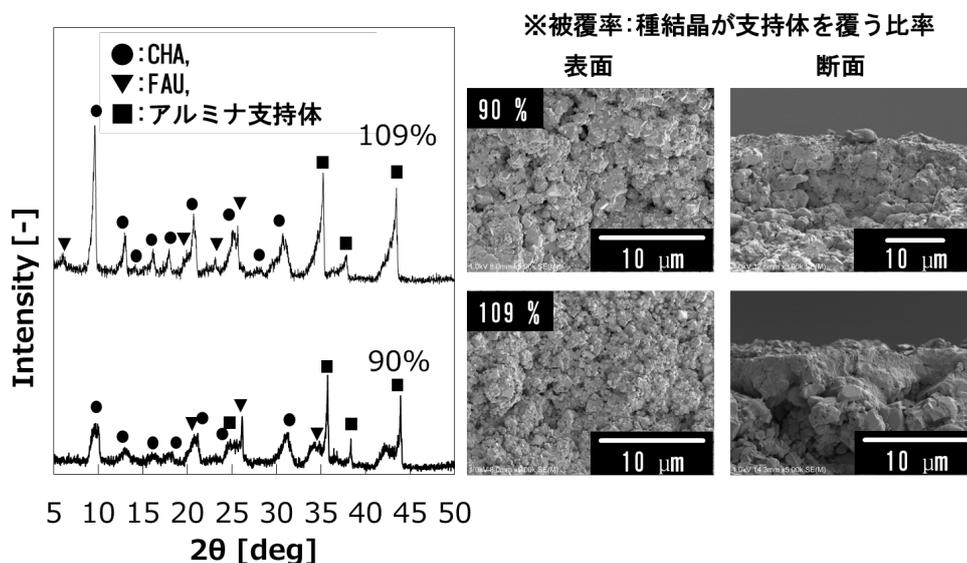


Fig. 1 CHA ゼオライト膜の合成における被覆率の影響

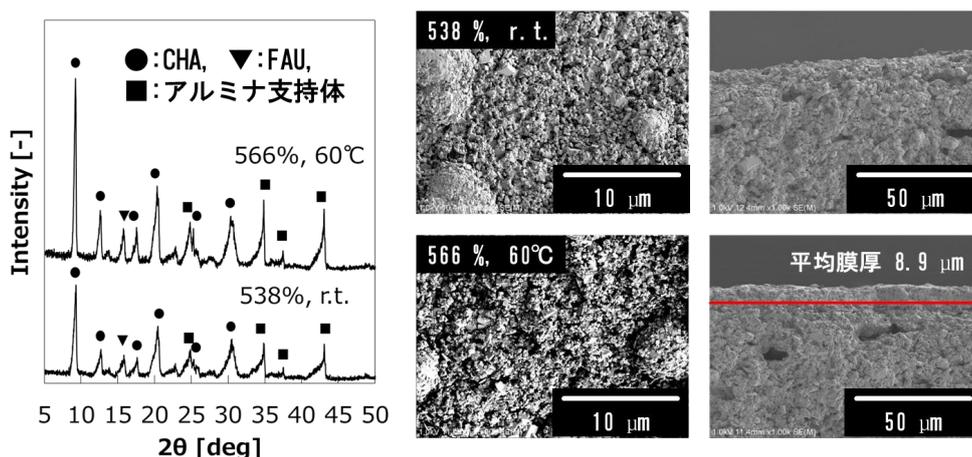


Fig. 2 CHA ゼオライト膜の合成における種結晶塗布後の乾燥温度の影響

#### 4. まとめ

本研究により、DGC 法を用いて CHA 膜の合成について検討した結果、以下のことが明らかとなった。種結晶の塗布率の増加により、均一な膜層形成が可能であり、種結晶塗布後の乾燥温度を 60°C にし、種結晶と支持体が強く結合させることにより、種結晶を表面に均一に担持することがわかった。また、種結晶より小さな細孔径を持つ支持体を用いることで、種結晶が支持体内部に入り込まないため、支持体表面で均一な種結晶塗布が可能であり、緻密な CHA 膜の形成が可能で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。

## 2 波長光共鳴を使った選択的トリチウム分離・除去技術の開発

### Selective separation of tritium from tritiated water using resonant excitation

大阪大学 レーザー科学研究所 山ノ井航平\*、猿倉信彦

福井大学遠赤外領域開発研究センター 谷正彦、古屋岳、北原英明

富山大学理学部 小林かおり

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究所 波多野雄治

### 1. 緒言

トリチウムを含有した水からの効率的トリチウムの分離は、東日本大震災の被災地復興および原子力技術の安全な利用の観点から大事な課題である。本提案では近年のレーザー技術の進歩や分光学的知見の拡大を積極的に取り込み、従来のレーザー技術だけでは不十分であった選択的分離法の原理実証と、分離係数やコスト検証を可能とする予備実験装置の製作を通しての要素技術の開発を推進することが目的である。既存の方法は、本質的に「低トリチウム濃度の大量トリチウム水」を「高トリチウム濃度の少量トリチウム水」に減容するものであり、燃料としての再利用や高濃度トリチウム水の管理が難しい。研究代表者らは、Fig.1 に示すようにレーザーを用いた選択的なトリチウム水からのトリチウム分離技術を提案し、特許を申請している。トリチウム水は、大容量の  $H_2O$  中にわずかに HTO が存在する物質であり、化学的性質がほとんど同じために分離が困難である。水分子( $H_2O$ )の分子振動は赤外線領域で光吸収として現れる。HTO の場合には OH の振動吸収と OT の振動吸収はそれぞれ  $3656\text{ cm}^{-1}$  と  $2299\text{ cm}^{-1}$  に現れる。 $2299\text{ cm}^{-1}$  の光を照射することで、OT の振動状態のみを励起することができる。さらに、OT 振動が励起された状態で光エネルギーの高い深紫外の光を照射すると電子励起が起これ、分子結合が切断される。これにより HTO から選択的に T を分離することが可能である。分離された原子状の T を、他の分子と反応させて捕捉することで別の物質へと変換し回収することができる。

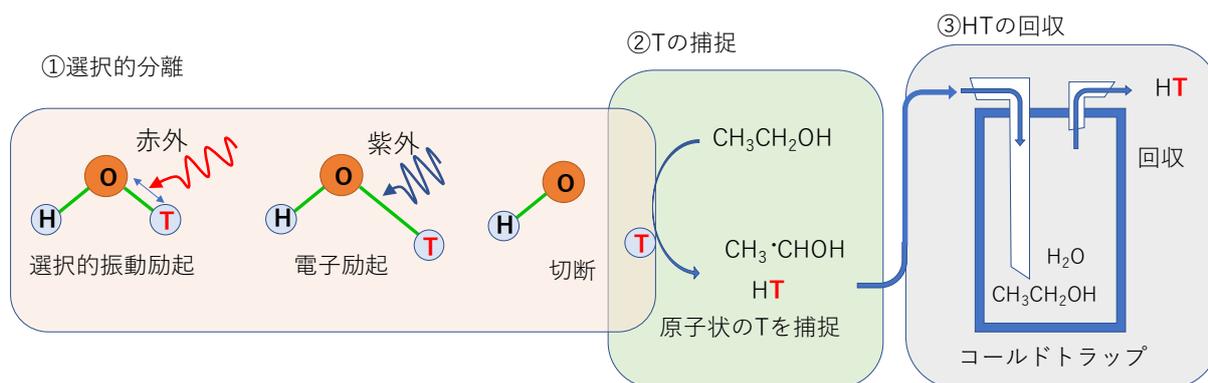


Fig.1 2波長光共鳴を使った選択的トリチウム分離・除去技術の概要図

### 2. 実験

本年度は、分離に関して用いるべき赤外光の波長について議論を進めた。放射性汚染水ではトリチウムは水(HTO)の形態であるため、沸点である  $100^{\circ}\text{C}$  でのスペクトル線の形状も考慮して、シミュレートし、軽水と干渉しない振動モードの検討を行った。さらに、これまでの実験データから基準振動の振動数と非調和定数を求め、任意の振動準位について計算できる基礎データを得

た。

### 3. 結果と考察

Fig. 2 にトリチウム水(HTO)の赤外スペクトルシミュレーションと回転まで分離した $\nu_1$ 振動モードの様子トリチウム水と軽水の振動エネルギー準位を示す。本結果をもって、レーザーの波長選定を実施しており、現実的な赤外レーザーとして光パラメトリック発振器(OPO)の機器を選定した。

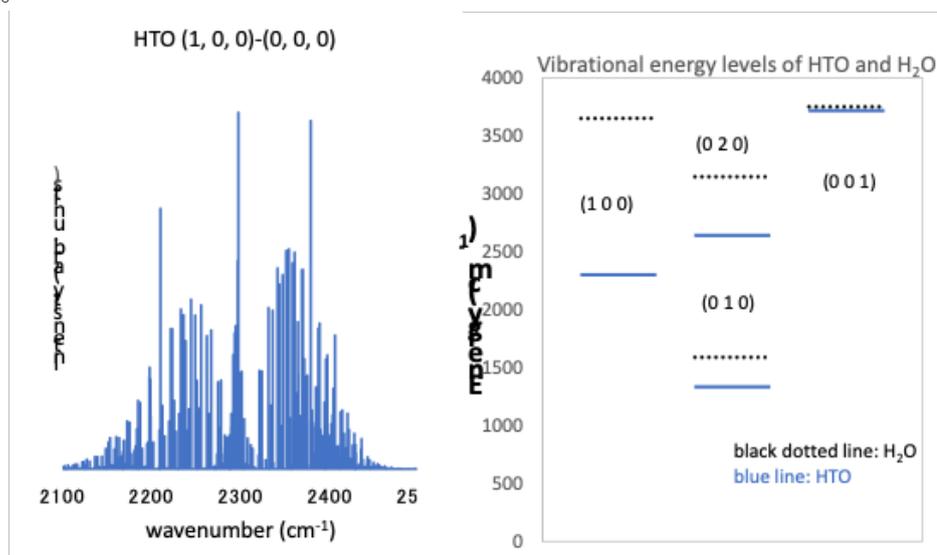


Fig. 2 (左) トリチウム水(HTO)の赤外スペクトルシミュレーション 回転まで分離した $\nu_1$ 振動モードの様子 (右) トリチウム水と軽水の振動エネルギー準位

### 4. まとめ

革新的なトリチウム水分離除去技術開発に向けて、トリチウム水 (HTO) および重水素水 (HDO) の振動準位計算による赤外吸収スペクトルを取得した。適切な光を用いることで、分離効率が向上することが期待できる。今後、HTO からのトリチウムの分離、もしくはHDO からの重水素の分離実験を進める予定である。実験において課題となるのが分離したトリチウムもしくは重水素の検出であり、検出が容易なトリチウムを用いた実験を想定している。

### 5. 引用文献

- (1) H. akagi, H. Fukazawa, K. Yokoyama, A. Yokoyama. *J. Phys. Chem.*, **123** (2005) 184305.
- (2) H. K. Rae, *ACS Conference Series*, 1978, American Chemical Society, USA.
- (3) S. Fukada, H. Fujiwara, *Journal of Chromatography A*, **898** (2000) 125–131.

# アルミニウム中の第二相内のトラップ水素分析

## Trapped hydrogen analysis in second phases in aluminum

岩手大学 理工学部 清水一行\*、富山大学 都市デザイン学部 西村克彦

富山大学 研究推進機構 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<sup>1,2)</sup>。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  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  および  $Al_6Mn$  を用いた。これらの金属間化合物は、第二相粒子としてアルミニウム中で  $0.5 \text{ eV/atom}$  以上の水素トラップエネルギーをもつことを既に第一原理計算により明らかにしている<sup>1,2)</sup>。本研究では、 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  および  $Al_6Mn$  が水素をトラップすることを示すため、バルク材を用いた。アーク炉にて  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  および  $Al_6Mn$  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

図 1 に 8 時間の重水素照射後の  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  の昇温脱離分析結果を示す。350°C 以上では、 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  自身が蒸発するため、この温度を最大加熱温度とした。50~350°C までの広い温度範囲で水素を放出していることが分かる。昇温速度 3 K/min では、130~150°C および 310°C にブロードな水素放出ピークが観察され、このピークは昇温速度の増加に伴い高温側へシフトしていた。ガウス関数を用いてピークを分離後、Kissinger プロットにより水素の脱離エネルギーを見積もったところ (図 2)、

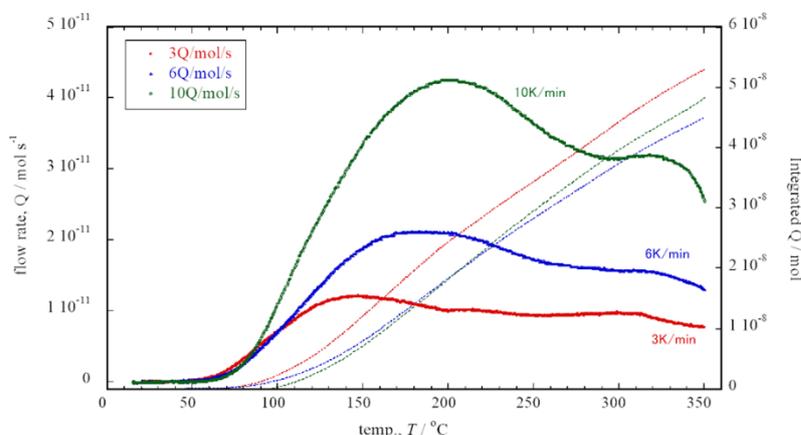


図 1 昇温速度 3, 6, and 10 K/min における D 照射後の  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  の水素放出曲線

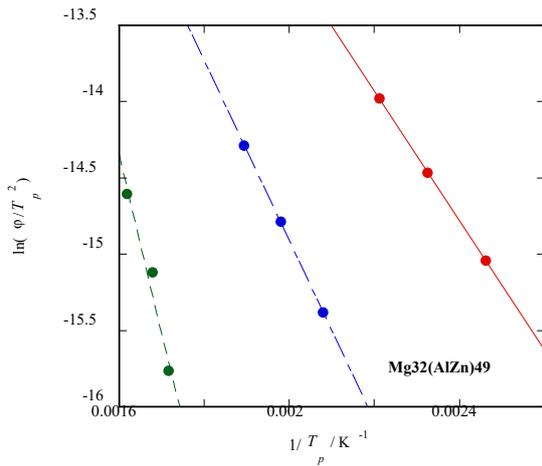


図 2  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  の Kissinger プロット

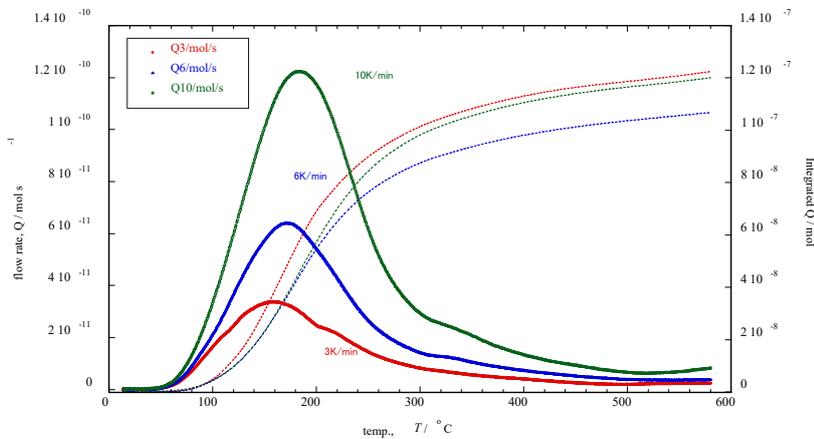


図 3 昇温速度 3, 6, and 10 K/min における D 照射後の  $\text{Al}_6\text{Mn}$  の水素放出曲線

は  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  および  $\text{Al}_6\text{Mn}$  の水素拡散解析を実施する必要がある、今後の課題となっている。加えて、D 照射により侵入する水素の深さについても不透明であり、今後の系統的な調査により明らかにしたい。

#### 4. まとめ

本研究では、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  および  $\text{Al}_6\text{Mn}$  の水素トラップを昇温脱離分析により調査した。これら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).
- (2) Y. Xu, H. Toda, K. Shimizu, Y. Wang, B. Gault, W. Li, K. Hirayama, H. Fujihara, X. Jin, A. Takeuchi, M. Uesugi, Acta Mater. 236 (2022) 118110.

低温側および高温側の水素脱離エネルギーは、それぞれ、35.3 および 96.9 kJ/mol であった。図 3 に 8 時間の重水素照射後の  $\text{Al}_6\text{Mn}$  の昇温脱離分析結果を示す。 $\text{Al}_6\text{Mn}$  では、100-200°C のブロードなピークが、3 つの昇温速度で現れた。 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  と同様に脱離エネルギーを見積もると、57.3 kJ/mol であった。

以上の結果は、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  および  $\text{Al}_6\text{Mn}$  は強い水素トラップサイトをもつという第一原理計算と整合する。これらの金属

間化合物における水素トラップの実験実証は、学術的・産業的に価値があると自負できる。但し、現時点において、昇温脱離分析で得られた脱離エネルギーと、計算で得られたトラップエネルギーを定量的に結びつけられていない。昇温脱離分析で得られる脱離エネルギーは、水素拡散の活性化エネルギーと水素のトラップエネルギーの和として定義される。そのため、脱離エネルギーの解釈に

# 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 Analysis of electrochemical hydrogenation of aromatic organic molecules by using differential electrochemical mass spectroscopy

富山県立大学 工学部 脇坂 暢\*、松本 洸希

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(有機ハイドライド法)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た。電極触媒の種類や状態、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)フィルムを介して電極上で生成した気体または揮発性物質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を行う<sup>1</sup>。近年、CO<sub>2</sub>電解還元の研究において DEMS による反応機構の解析が盛んに行われている。

筆者らは、DEMS 技術を電解水素化反応の解析に応用するため、DEMS 用セルの設計や真空系への取り込み膜の検討をこれまで重ねてきた。CO<sub>2</sub>の電解還元生成物に比べて本研究で扱う芳香族炭化水素の水素化物は大きいため、真空系への安定的な取り込みは困難である。スパッタはプラスチック類にも金属コーティングが可能である。そこで本研究では、細孔径 0.1 μm を持つ PTFE ろ膜に電極材料(Pt-Ru 合金)を直接スパッタし、ギャップなしで電解生成物を真空系に取り込むことを検討した。

## 2. 実験

PTFE ろ膜(細孔 0.1 μm、φ13 mm×厚さ 80μm)への電極触媒の直接スパッタは、富山大学水素同位体科学研究センターの多角バレルスパッタ装置を用いて行った。PTFE ろ膜を装置内に貼り付け、Ar ガスを 9 Pa 導入し、高周波出力を 100 W、Pt と Ru を同時に 1 時間スパッタした。スパッタ終了後、走査電子顕微鏡(SEM)を用いてろ膜表面の観察、エネルギー分散型蛍光 X 線分析(EDXRF)を用いて元素分析を行った。図 1 はスパッタ前後の PTFE ろ膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。スパッタ前は PTFE 繊維が海綿状に観察されているが、スパッタ後は最表面にある繊維に Pt-Ru が付着している様子が観察された。

図 2 に設計・作製した DEMS 用セルの写真と模式図を示す。調製した電極スパッタろ膜(+非スパッタろ膜 4 枚)は、Ti 集電極板と 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 Ag/AgCl を採用した。作製した装置の評価には、芳香族炭化水素であるトルエンの電解飽和水素化反応(生成物メチルシクロヘキサン)を利用した<sup>2</sup>。

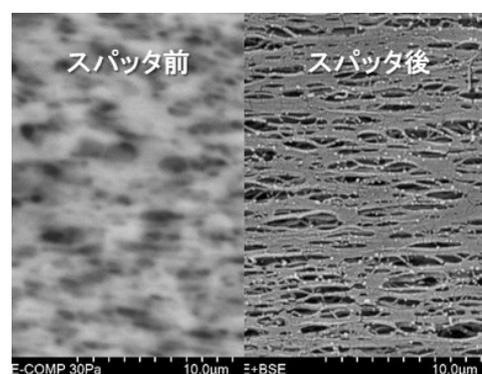


図 1 スパッタ前後の PTFE ろ膜。

### 3. 結果と考察

作製した電極スパッタ PTFE ろ膜を用いて、トルエン飽和 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中におけるトルエンの電解水素化反応のリアルタイム測定を行った。図 3 にサイクリックボルタンメトリーと同時に測定したトルエンとその水素化物であるメチルシクロヘキサン(MCH)のシグナルのプロットを示す。還元電流の立ち上がりとともにトルエンが減少する一方で、MCH が増加する様子が観察された。電位を折り返すとトルエンと MCH のシグナル強度が元に戻る様子が観察された。この結果は生成物の分析だけでなく、拡散層内の濃度プロファイルも分析可能であることを示している。

### 4. まとめ

本研究では、常温で気体の分子より大きな芳香族有機分子も検出可能な DEMS 装置の開発を行った。トルエンの電解水素化反応において、目的の生成物である MCH のリアルタイム検出に成功した。今後は、本装置を用いてマイクロエマルション反応場における脱塩素電解などの反応機構を詳細に解析する。

### 5. 謝辞

PTFE ろ膜への Pt-Ru 直接スパッタでは井上光浩博士にセットアップをご協力いただいた。ここに感謝の意を表す。

### 6. 引用文献

- (1) 延与三知夫「電気化学質量分析法：DEMS 法」表面技術, 43(5), 446-450(1992).
- (2) M. Wakisaka and M. Kunitake, “Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution”, *Electrochemistry Communications*, 64, 5-8 (2016).

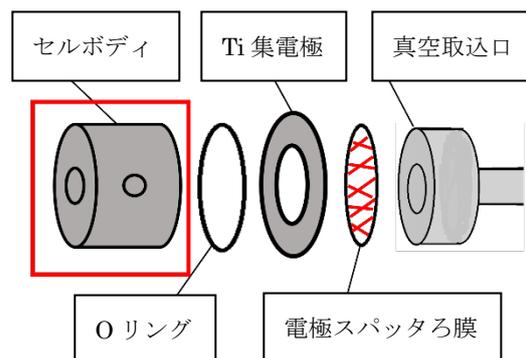
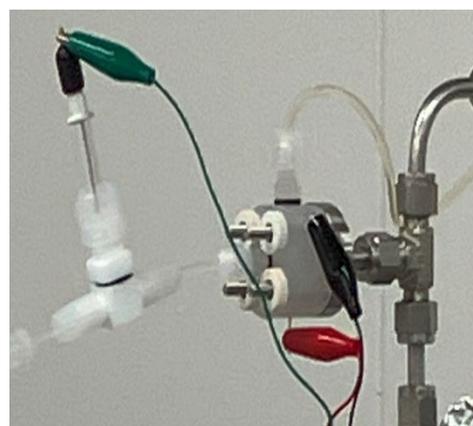


図 2 設計・作製した DEMS 用セル。

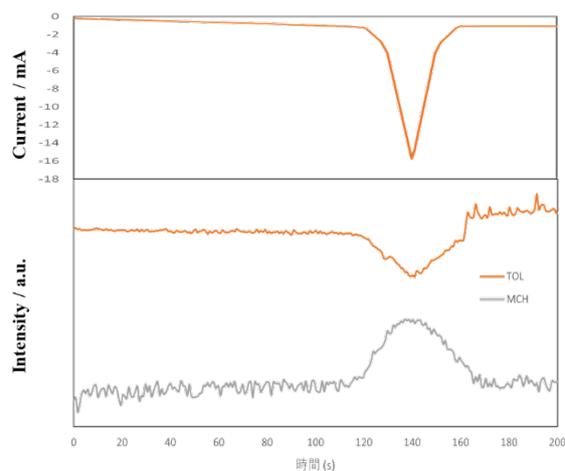


図 3 DEMS 測定結果。電解電流とトルエンとメチルシクロヘキサンの MS シグナル強度の時間変化。

# ジルコニウム中の水素の安定構造に関する研究 Study on stable structure of hydrogen in zirconium

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 波多野雄治

## 1. はじめに

ジルコニウム (Zr) は熱中性子の捕獲断面積が小さい、耐腐食性に優れているなどの理由のために原子炉の核燃料被覆管材料として使われている。ところが、冷却水と反応して水素を発生することで内部に水素化物が形成され材料強度が低下する点が問題とされている。また、Zr は HCP 構造をしており水素化物はその(0001)面上(底面)に蓄積されることも知られている。そこで、燃料被覆管を作成する時に結晶方向を揃える(ビルガー式圧延法)ことで水素化物の蓄積する面を制御し、被覆管の破断が起こりにくくする方式が採用されている。ところが、核燃料の膨張圧力によって水素化物の蓄積する面方位が変化することも報告されている。本研究では第一原理計算を使い、Zr 格子中に固溶した水素の位置、および水素が複数個集まって塊を作った場合の安定な構造、さらに応力による安定構造の変化などを調べ応力下における Zr 中の水素の挙動を研究した。本研究は Zr 中に水素化物が蓄積する素過程の究明に関連していると考えている。

## 2. 計算方法

計算は第一原理計算の汎用コードである VASP を使った。計算で使った HCP 格子の大きさは  $6 \times 6 \times 4 \times 2 = 288$  個の Zr 原子を使った。平面波の cut-off エネルギーは 350eV とした。計算では HCP 格子の中に 1 つまたは複数個の水素を導入し、最も安定な構造を探索した。また、VASP では直接外部応力を加える機能がないので、代わりに弾性定数に基づいて計算した応力と同等のひずみを HCP 格子に加えて境界を固定する方法をとった。

## 3. 計算結果と考察

水素 1 個を Zr の HCP 格子に導入した時の最も安定な位置を探索した。主な格子間原子の位置としては原子 4 個で囲まれた四面体中心、原子 6 個で囲まれた八面体中心が知られている。Zr 中の水素はエネルギー計算をすると図 1 のように四面体中心が最も安定であった。水素が 2 個導入された場合の配置は様々な可能性がある。しかし、水素同士が離れているよりも、近くにある方が安定である。その中でも図 2 のように Zr を挟んで  $\langle 0001 \rangle$  方向に並んだ配置が最も安定であった。しかしながら、(0001)面に堆積する水素化物とは異なり、この場合は底面に垂直な方向に並ぶという正反対の結果が得られた。

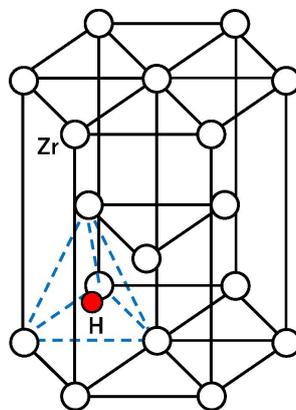


図 1 Zr 格子中の水素

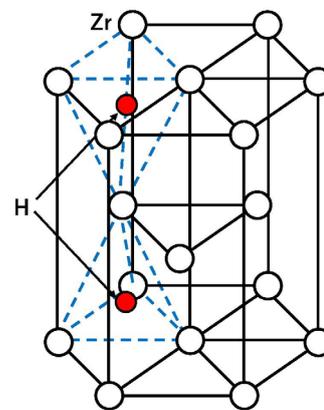


図 2 水素 2 個の安定構造

次に、Zr 格子中に水素が 3 個以上導入された場合の安定構造を計算した。特に、図 2 で示した H-Zr-H の構造は極めて安定であることから、複数個の水素の場合はこのユニットを単位として安定構造が組み立てられることがわかった。図 3 に 4 個の水素の最安定構造(a)、およびそれに次ぐ準安定構造(b)~(d)を示す。どれも H-Zr-H のユニットを 2 組含んでいる。その他の水素の配置に関して検討をしたが安定なものは見つからなかった。さらに、水素 6 個を導入した場合も H-Zr-H のユニットが安定で(0001)面上に並ぶことがわかった。水素を 4 個導入した Zr 格子に <1000>方向にひずみ場を加えた時の(a)~(d)のエネルギー準位を図 4 に示す。ひずみが約 1.5%で (a)と(b)のエネルギー準位が逆転する。この計算結果から次のような示唆が得られる。燃料被覆管中に堆積する水素化物とこの計算の水素では規模の点で全然違っている。しかし、このような小規模な計算でも H-Zr-H のユニットは(0001)面上の配置が安定であること、ひずみ場によってエネルギー準位の入れ換えも起こることが示された。

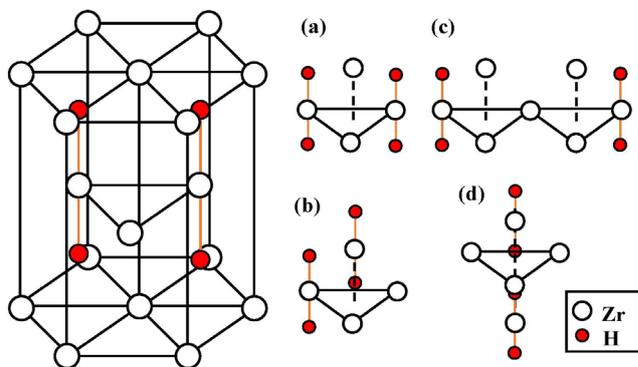


図 3 水素 4 個の最安定構造(a)と準安定構造(b)~(d)

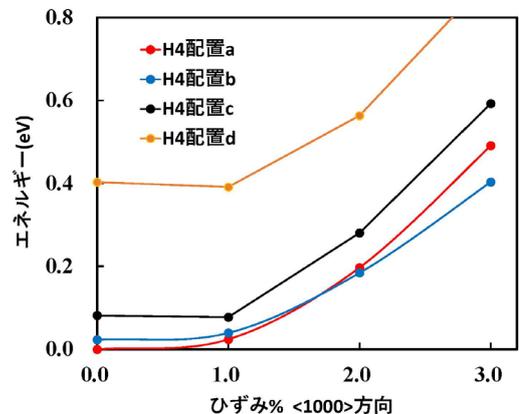


図 4 ひずみ場中のエネルギー準位の変化

本研究で予想される安定な H-Zr-H のユニットの存在が実験的に観測可能性か考えてみた。熱平衡状態を仮定する。格子間原子としての単独水素よりも H-Zr-H のユニットの方が 0.125eV 安定である。一方で単独の水素はエントロピーを稼ぐことができる。そこで、エネルギー  $E$ 、配置のエントロピー  $S$ 、温度  $T$  として自由エネルギー  $F=E-ST$  を計算した。単独水素と H-Zr-H ユニットの存在比を図 5 に示す。低温では H-Zr-H の存在割合は高いが、低温では水素の溶解度も小さい。実験的に観察するためにはその点に配慮して工夫する必要がある。

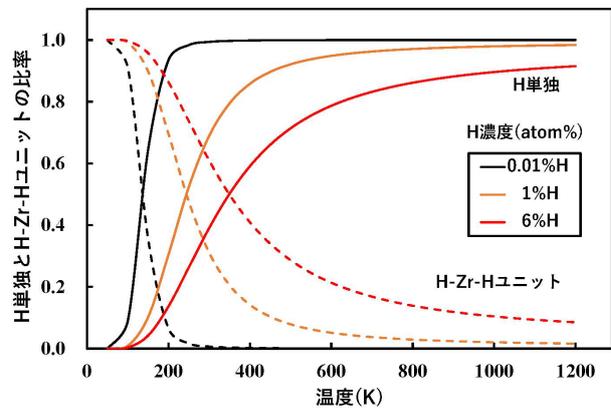


図 5 有限温度  $T(K)$ での H と H-Zr-H の量。水素は  $T=850K$  で固溶限 6%となる。

#### 4. まとめ

ジルコニウム中の水素の安定構造を第一原理計算で研究した。水素は四面体中心が安定であり、Zr 原子を挟んだ H-Zr-H のユニットが極めて安定である。それ以上水素がある場合もこのユニットを単位として安定構造をつくる。この H-ZrH のユニットは(0001)底面上に並ぶのが安定であるが、ひずみ場中ではその他の面上が安定になる。以上のことは実験ともよく対応している。