

重水素透過によるナノ構造多層反応膜上での元素変換反応

Transmutation Reactions Induced by Deuterium Permeation through Nano-structured Multilayer Thin Film



鶴我 薫典^{*1}
Shigenori Tsuruga

牟田 研二^{*2}
Kenji Muta

田中 豊^{*3}
Yutaka Tanaka

嶋津 正^{*4}
Tadashi Shimazu

藤森 浩二^{*5}
Koji Fujimori

西田 健彦^{*6}
Takehiko Nishida

新元素変換は、当社独自のナノ構造多層反応膜(以後、反応膜)を使った簡便かつ低エネルギーで元素を変換できる方法である。これまでに、セシウム(Cs)からプラセオジウム(Pr)、バリウム(Ba)からサマリウム(Sm)、ストロンチウム(Sr)からモリブデン(Mo)への変換等を観測している。この技術が確立されれば、放射性セシウムなどを無害な非放射性元素に変換する、放射性廃棄物の無害化処理の分野で将来、社会に貢献することが期待される。

1. はじめに

既報⁽¹⁾にて、当社はパラジウム(Pd)と酸化カルシウム(CaO)から構成される独自の反応膜に元素を添加し、これに重水素(D₂)ガスを透過させると添加した元素が別の元素に変換していく現象を見出したことを報告している。以来、当社では、本現象の存在を裏付けるための実験データの取得を行いつつ、変換反応により得られる収量の増大も図ってきた。一方、国内の研究機関を中心に当社手法の再現実験が行われ、Cs から Pr への変換を確認している⁽¹⁾⁽²⁾。また、企業では、近年、(株)豊田中央研究所が当社の再現試験に成功したことを報告しており⁽³⁾、本現象に対する注目が年々高まりつつある。

通常、元素変換を引き起こすためには、原子炉や加速器など非常に大掛かりな装置が必要であるため、D₂ガスを透過させるだけで元素変換が起きる本手法は、大きな技術的・社会的貢献が期待できる。本稿では、この現象の概要および最近の研究結果について紹介する。

2. D₂ガス透過による元素変換

当社では、図1に示すように、PdとCaOを交互に積層したナノ構造を有する反応膜上に、変換対象となる元素(例えば、Cs, Baなど)を添加し、反応膜の元素を添加した側にD₂ガスを充填し、反対側をポンプで真空排気することでD₂ガスを反応膜中に透過させる非常にシンプルな手法により、反応膜上に添加した元素が時間とともに減少し、始めは存在しなかった元素が検出されるようになる新しい元素変換の現象を見出している。

元素変換に必要な反応膜は次のようにして作成する(図2)。Pd基板(25mm×25mm×0.1mm)をアセトンで超音波洗浄後、真空中(<10⁻⁵Pa)、900℃で10時間加熱する。室温まで冷却後、不

*1 技術統括本部総合研究所電気・応用物理研究部 主席チーム統括 工博

*2 技術統括本部総合研究所電気・応用物理研究部 主席研究員

*3 技術統括本部総合研究所主席プロジェクト統括 技術士(原子力・放射線部門)

*4 エネルギー・環境ドメイン原子力事業部新型炉・燃料サイクル設計部 課長

*5 エネルギー・環境ドメイン原子力事業部プロジェクト部 グループ長

*6 技術統括本部総合研究所電気・応用物理研究部 部長

純物を除去するために、表面を王水(濃塩酸と濃硝酸とを 3:1 の体積比で混合してできる橙赤色の液体)でエッチング処理した上で、スパッタリング法により CaO(厚さ 2nm)と Pd(厚さ 20nm)を交互に5層積層する(ただし、最表面の Pd 層は 40nm)。次に、電着やイオン注入により、反応膜に変換対象となる元素(例えば, Cs)を添加する。

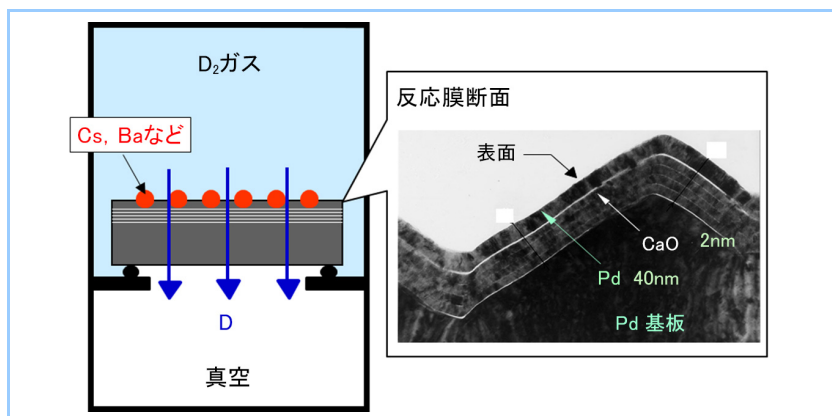


図1 D₂ガス透過による元素変換方法の模式図

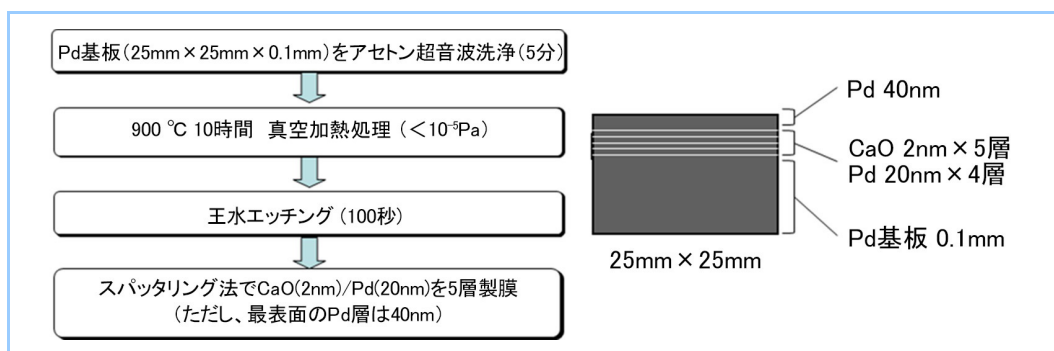


図2 反応膜の作成方法

このようにして作成した反応膜を真空容器内に設置し、D₂ガスを100時間程度透過させた場合、時間と共にCsが減少し、代わりにPrが増加することを、容器内に設置したX線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectrometry)を用いて観測している。また、クロスチェックとして、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)でもPrの存在を確認している(これら分析結果の詳細については、既報⁽¹⁾⁽⁵⁾を参照)。

このように、D₂ガスを用い、真空容器内で反応を行う手法(以後、ガス透過法)を用いることで、反応系外からの不純物を極めて少なくでき、反応による生成物を高精度に分析できる利点がある。そこで、このガス透過法を用いて変換現象の解明を中心とした研究を実施した。その例として、国立研究開発法人理化学研究所の大型放射光施設 SPring-8 で実施した変換反応のその場計測試験の結果について示す。本試験では、Cs から Pr への変換の裏づけデータを取得するために、SPring-8 の放射光を活用し、蛍光X線分析(XRF: X-ray fluorescence)による変換過程のその場計測を試みた。図3は、試験装置の模式図である。シンクロトロン放射によるX線(5.97keV)をBe窓を介して反応容器に導入し、反応膜に照射した。また、照射したX線の強度は、 10^{12} – 10^{13} photons/secであり、検出器によりCs-L線およびPr-L線を計測した。本装置により、D₂ガス透過開始から終了までXRFによるその場計測を実施した。D₂ガス透過前とD₂ガス透過後に得られたXRFスペクトルを図4に示す。計測は図中の写真で示す領域で実施した。D₂ガス透過により、Csのピークが減少し、Prのピークが増大しており、CsからPrへの変換をその場計測することに成功した。しかし、Csの減少量およびPrの増大量には反応膜表面で分布があり、変換現象が反応膜上のある局所的な部位で起っているものと推測される。

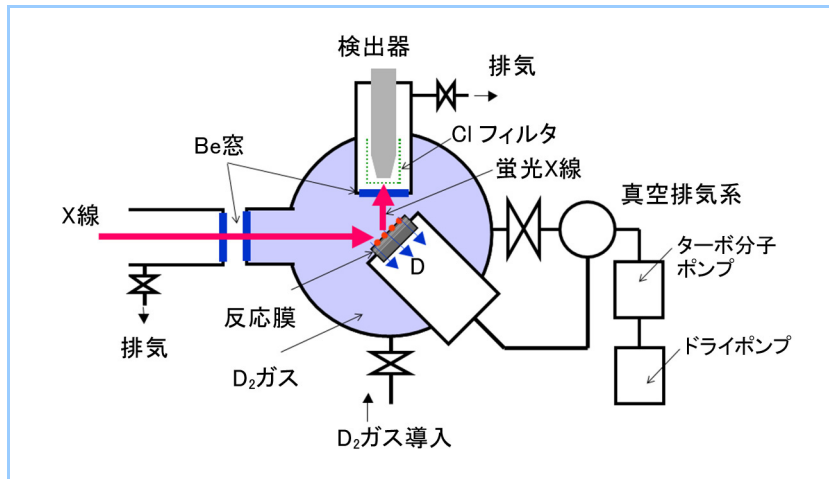


図3 SPring-8 でのその場計測に用いた試験装置の模式図

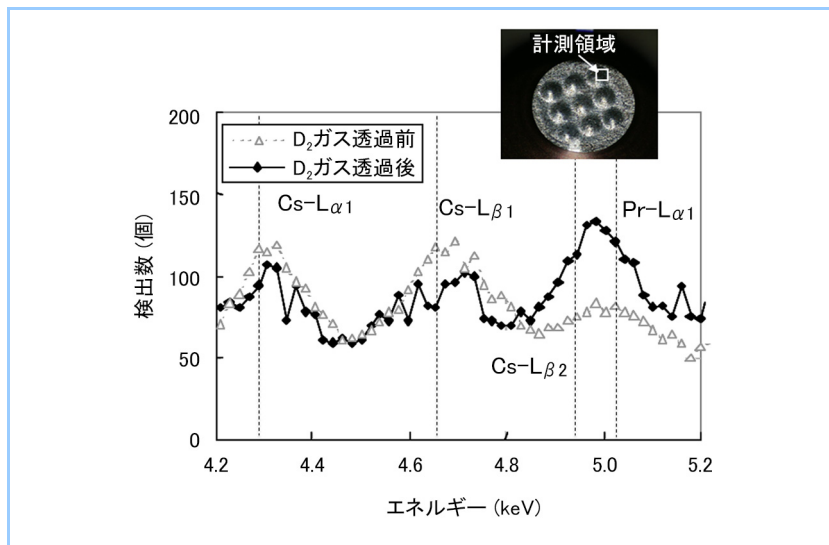


図4 XRF による Cs から Pr への変換のその場計測結果

3. 変換現象の特徴

次に、反応膜のどこで反応が起きているかを明確にするために、XPS による深さ方向分析を行った結果を図5に示す。Cs はイオン注入により反応膜表面に添加されている。D₂ガスが透過する前の反応膜は、Cs が表面から深さ方向に少しずつ減少する分布を取っており、図には示さないが、Pr は検出されない。一方、D₂ガス透過後は、表面から10nm 付近までCs が減少し、代わりにPr が検出されている。従って、現在の実験条件では、表面から約10nm 以下の領域で変換現象が起きていると考えられる。

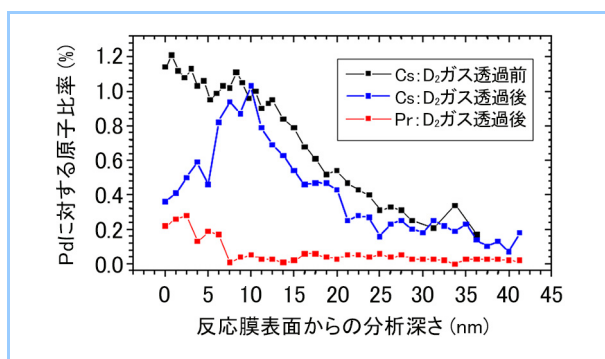


図5 XPS による Cs と Pr の深さ方向分析結果

反応膜表面からの分析深さ0nm は反応膜表面に相当する。

Cs 以外の元素を用いた変換試験では、表1に示す Ba から Sm, Sr から Mo への変換と考えられる現象も確認している。Ba から Sm の変換では6つ, Sr から Mo への変換では4つの D が反応に関与していると推定される。また、これまでに変換が観測されている元素は、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの電気陰性度が低い元素が多く、化学的性質が本現象に影響している可能性がある。

表1 観測されている変換現象の例

元素	想定される反応ルート
Cs	$^{133}_{55}\text{Cs} \rightarrow ^{141}_{59}\text{Pr}$
Ba	$^{137}_{56}\text{Ba} \rightarrow ^{149}_{62}\text{Sm}$ $^{138}_{56}\text{Ba} \rightarrow ^{150}_{62}\text{Sm}$
Sr	$^{88}_{38}\text{Sr} \rightarrow ^{96}_{42}\text{Mo}$

4. 電気化学的手法による変換

このようにガス透過法により変換現象を解明するための実験データの取得に重点を置いて研究を進めてきたが、近年は実用化を見据えて反応収量の増大を目的とした研究にも取り組んでいる。これまでの研究結果から、反応膜表面近傍の重水素密度が反応収量増大のキーパラメータの1つであると考えられる。この仮定に基づき、電気分解により反応膜表面近傍の重水素密度を高める手法(電気化学的手法)を用いることで、反応収量の増大を図った。図6に、従来のガス透過法と電気化学的手法の比較を示す。反応膜を陰極とし、対向する陽極(白金)との間に、重水(D₂O)の分解のしきい値以上の電圧を印加することでD₂Oを電気分解してDを発生させ、反応膜を透過させた。電気分解を100時間程度継続した後、XPSやICP-MS等により生成物の分析を行った。なお、反応膜は従来のガス透過法と同じものを電気化学的手法でも用いている。図7に、電気分解前後の反応膜表面のXPSによる分析結果を示す。電気分解前にはピークは観察されなかったが、電気分解後にはPrと考えられるピークが観察され、ガス透過法と同様に電気化学的手法においても、CsからPrへの変換が起こっていると考えられる。

電気化学的手法では、電気分解時の電流密度を増やすことで、反応膜表面で発生するDの発生量を増加することが可能である。図8にICP-MSにより求めた、反応収量(反応膜1cm², 反応時間1week 当たりの収量)を電気分解時の電流密度に対してプロットした結果を示す。電流密度が増加するに従い、反応収量が増大する傾向を示し、従来のガス透過法では0.01 μg/cm²/week程度であった反応収量が、最大で約2桁向上する結果が得られた⁽⁶⁾。しかし、現状、反応収量は実験条件によって大きく変動しており、反応安定性の制御が今後の課題である。

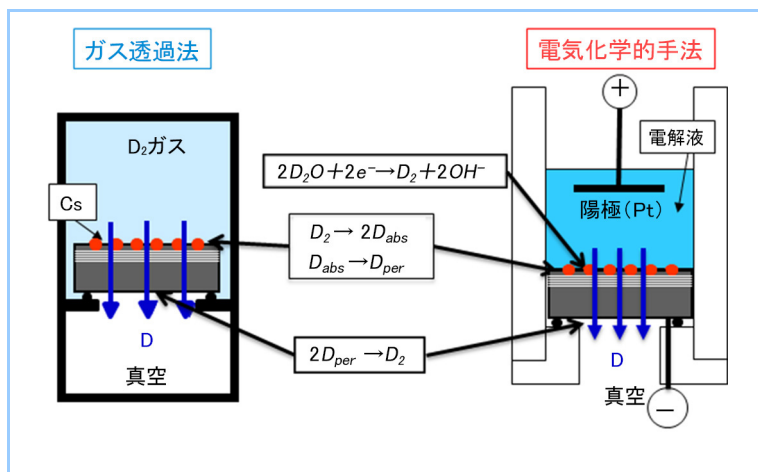


図6 従来のガス透過法と電気化学的手法の比較

電解液には、D₂Oに硝酸セシウム(CsNO₃)を溶解した溶液を用いた。

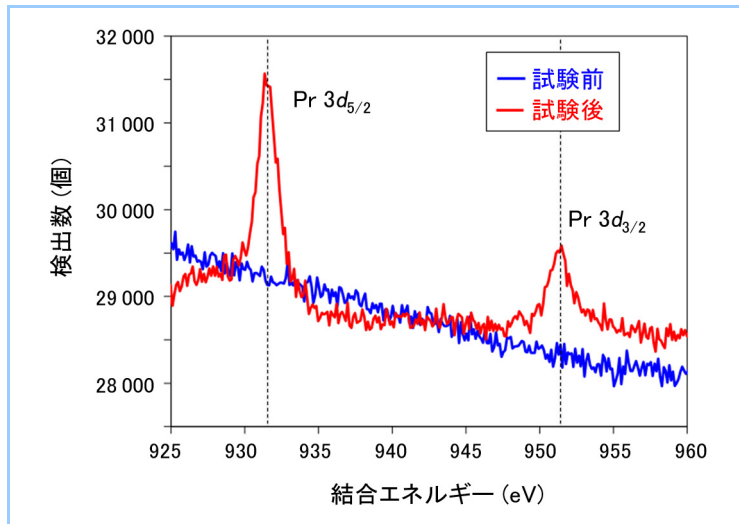


図7 電気化学的手法導入時の反応膜のXPS分析結果

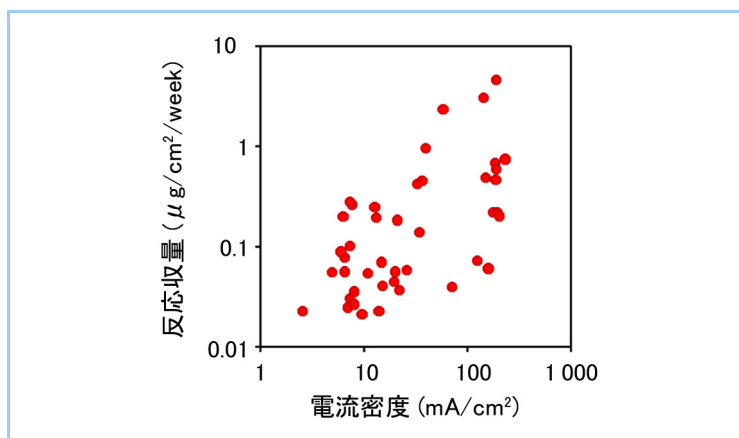


図8 電流密度と反応収量の関係

5. まとめ

以上述べたように、反応収量の増大など実用化に向けて進展はあるものの、反応の原理を含め本現象の本質はまだ明らかになっていない。しかし、放射性廃棄物処理への展開など、従来にない革新的な新技術になる可能性があり、引き続き現象の解明を行いつつ、実用化に向けた研究を推進していきたい。

なお、東北大学 岩村特任教授、伊藤客員准教授には、当社在籍中より本研究の推進に多大なるご貢献を頂いており、感謝致します。

参考文献

- (1) 岩村康弘ほか、重水素透過によるパラジウム多層膜上での元素変換の観測、三菱重工技報、Vol.42 No.1 (2005) p.50～51
- (2) Higashiyama, T. et al., In Proceedings of 10th International Conference on Condensed Matter Nuclear Science (eds Hagelstein, P. H. et al.), Condensed Matter Nuclear Science, World Scientific, New Jersey (2006) p.447-454.
- (3) Yamada, H. et al., Proceedings of 12th International Conference on Condensed Matter Nuclear Science (eds Takahashi, A. et al.), Condensed Matter Nuclear Science, World Scientific, New Jersey (2006) p.196-205.
- (4) Hioki, T. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 107301.
- (5) Iwamura, Y. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4642.
- (6) Iwamura, Y. et al., J. Condens. Matter Nucl. Sci., 13 (2014) 242-252.