

## 一般講演

9月10日(木)

2A01-2A11:A 会場

2B01-2B11:B 会場

## 2A01

### ノーベリウム(No)の化学実験に向けたアルカリ土類金属の硫酸バリウム共沈実験

(阪大院理<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>)○速水翔<sup>1</sup>、笠松良崇<sup>1</sup>、渡邊瑛介<sup>1</sup>、中西諒平<sup>1</sup>、東内克馬<sup>1</sup>、高宮幸一<sup>2</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

**【緒言】** ノーベリウム(No)は原子番号 102 番のアクチノイド元素である。ランタノイドやアメリシウム(Am)以降の重アクチノイドは水溶液中での安定価数がすべて+3 価であるのに対し、No のみが+2 価であり、2 族元素に類似しているという性質が報告されている。しかし、これまでの結果は塩化物イオンと No の反応に限られており[1]、その化学的性質を詳しく知るためには他の系での実験が必要であった。本研究グループでは過去に水酸化サマリウム共沈法を用いて水酸化物イオンと No の錯形成挙動を調べた[2]。その結果、No と比較対象のアルカリ土類金属で異なる化学的性質を示すことが初めて分かった。No のさらなる化学的性質の解明に向けて、本研究では硫酸イオンとの反応に着目し、硫酸アンモニウムを用いる硫酸バリウム共沈法を開発した。アルカリ土類金属の硫酸バリウム共沈ならびに沈殿挙動を調べ、No 実験の実験条件を決定した。

**【実験】** <sup>47</sup>Ca、<sup>85</sup>Sr、<sup>133</sup>Ba および <sup>226</sup>Ra を含む 0.01 M 塩酸溶液にキャリアとして塩化バリウム水溶液 10 μL を加え、硫酸アンモニウム溶液を加えて 5 分間攪拌し共沈を生成し、吸引ろ過を行った。得られた沈殿をメンブレンフィルターに捕集し、γ 線強度から沈殿収率を算出した。また、Ra の実験では Ba の添加量を様々に変えて実験を行い、α 線測定した際のピークの半値幅から最適な Ba 添加量を決定した。さらに、Sr と Ba についてはマクロ量の金属を用いて沈殿実験を行い、硫酸バリウム共沈との挙動の比較を行った。

**【結果・考察】** 硫酸バリウム共沈実験で観測された挙動はそれぞれの元素によって異なることがわかった。これは各元素の硫酸塩の溶解度積に応じたものとなっており、溶解度積が小さいほど共沈収率が高くなっている(図 1)。また、Sr では硫酸イオン濃度が大きくなると錯イオン形成を起こして沈殿が溶解し共沈収率が低下する傾向がみられた。マクロ量の沈殿挙動と硫酸バリウム共沈挙動を比較すると、概ね同じ挙動を取っていることがわかった。以上より、硫酸バリウム共沈実験により硫酸イオンと金属の錯形成を調べられることが確かめられた。Ra の沈殿試料の α 線測定では、添加する Ba 量に応じてピークの半値幅が増加することがわかった。添加量が多いと α 線ピークの半値幅が大きくなる点と、少ないと収率が下がる点を考慮して、最適な添加量は 10~20 μg であると結論付けた。これらの結果から、No の硫酸バリウム共沈実験に適した実験条件を決定し、比較データを得ることができた。

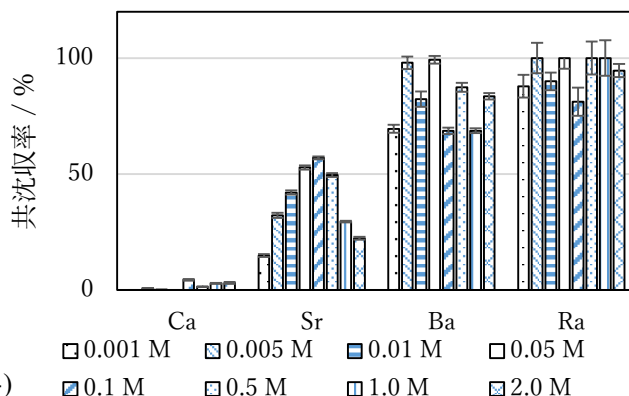


図 1：各元素の硫酸バリウム共沈の共沈収率

[1] R.J. Silva, et al., *J. Inorg. Chem.* **13**, 9, (1974)

[2] 二宮ら, 日本化学会 第 99 春季年会、2D4-46 (2019)

Coprecipitation experiment of alkaline earth elements with Barium sulfate, towards the experiment of element 102, No.

HAYAMI S., KASAMATSU Y., WATANABE E., NAKANISHI R., TONAI K., TAKAMIYA K., SHINOHARA A.

(原子力機構<sup>1</sup>, 茨城大学<sup>2</sup>, PSI<sup>3</sup>, 大阪大<sup>4</sup>, 新潟大<sup>5</sup>, 筑波大<sup>6</sup>, 徳島大<sup>7</sup>)

○佐藤哲也<sup>1,2</sup>, Nadine M. Chiera<sup>1,3</sup>, 富塚知博<sup>1</sup>, 床井健運<sup>4</sup>, 鈴木颯人<sup>1,2</sup>, 伊藤由太<sup>1</sup>, 浅井雅人<sup>1</sup>, 白井香里<sup>1,5</sup>, 井上浩樹<sup>5</sup>, 安達サディア<sup>6</sup>, 柏原歩那<sup>6</sup>, 牧井宏之<sup>1</sup>, 廣瀬健太郎<sup>1</sup>, 西尾勝久<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>1</sup>, 渡邊瑛介<sup>4</sup>, 阪間 稔<sup>7</sup>, 後藤真一<sup>5</sup>

原子番号が 100 を超える超重元素領域では、強い相対論効果の化学的性質への影響に興味をもたられている。我々は、105 番元素ドブニウム(Db)の化学的性質を明らかにするため、5 族元素オキシ塩化物を対象にオンライン等温ガスクロマトグラフ実験をおこなった。

装置は、反応室、分離カラム（等温カラム）およびガスジェット槽から構成され、核反応槽に直結されている（図 1）。核反応によって合成された核反応生成物は、キャリアガス流により反応室に輸送され、反応ガス  $N_2/SOCl_2$ （酸素濃度 1%）との反応により、揮発性化合物へと変換される。生成した揮発性化合物は、揮発性に応じた効率で一定温度に保たれた分離カラムを通過し、カラム末端に到達したのち、He/KCl ガスジェット搬送法により搬送・捕集される。これを放射線測定することで、分離カラム温度に対する収量変化として等温ガスクロマトグラフ挙動を観測することができる。

実験は原子力機構タンデム加速器実験施設で行った。Db の同族元素である Nb および Ta の短寿命核種  $^{88}Nb$ （半減期  $T_{1/2} = 14.5$  分）および  $^{170}Ta$  ( $T_{1/2} = 6.76$  分)を用いて、それぞれの等温ガスクロマトグラフ挙動から、石英表面における Nb および Ta オキシ塩化物の吸着エンタルピー ( $\Delta H_{ads}$ ) を求めた[1, 2]。さらに同一の実験条件下で、 $^{262}Db$  ( $T_{1/2} = 33.8$  秒)の挙動をしらべ、Db オキシ塩化物の  $\Delta H_{ads}$  を得た。Nb および Ta の  $\Delta H_{ads}$  と比較したところ、5 族元素の揮発性が、 $Nb > Ta \geq Db$  となることを実験的に明らかにすることができた。

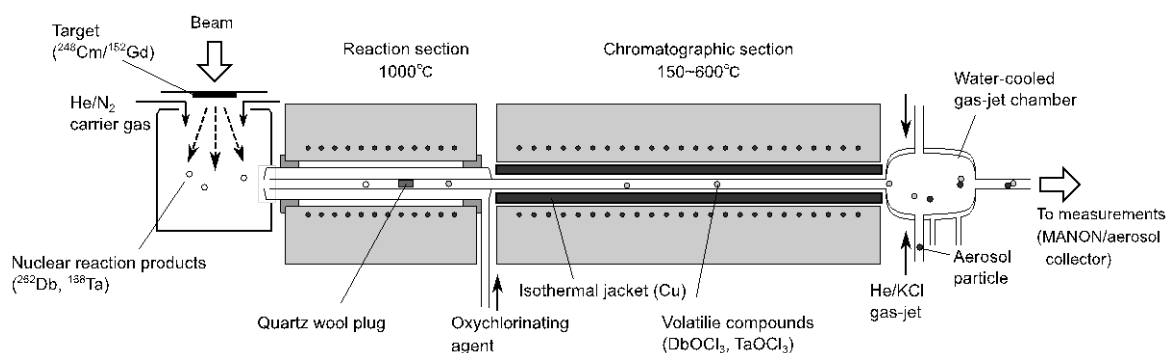


図 1. 標的槽直結型オンライン等温ガスクロマトグラフ装置

<sup>1</sup>N. M. Chiera et al., *Inorg. Chim. Acta*, 486 (2019) 361-366.

<sup>2</sup>N. M. Chiera et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **320** (2019) 633-642.

On-line Isothermal Gas Chromatographic Behavior of Oxychlorides of Group-5 Elements, Nb, Ta, and Db  
SATO, T. K., CHIERA, N. M., TOMITSUKA, T., TOKOI, T., SUZUKI, H., ITO, Y., ASAI, M., TSUKADA, K., SHIRAI, K., INOUE, H., ADACHI, S., KASHIHARA, A., MAKII, H., HIROSE, K., NISHIO, K., WATANABE, E., SAKAMA, M., GOTO, S., NAGAME, Y.

HF/HNO<sub>3</sub>系における Db の陰イオン交換挙動

(筑波大院人間<sup>1</sup>、筑波大院数理<sup>2</sup>、阪大放射線機構<sup>3</sup>、原子力機構先端研<sup>4</sup>、理研仁科セ<sup>5</sup>、阪大院理<sup>6</sup>、筑波大数理物質系<sup>7</sup>)○加藤瑞穂<sup>1</sup>、安達サディア<sup>2</sup>、豊嶋厚史<sup>3</sup>、塚田和明<sup>4</sup>、浅井雅人<sup>4</sup>、羽場宏光<sup>5</sup>、横北卓也<sup>5</sup>、小森有希子<sup>5</sup>、重河優大<sup>5</sup>、Wang Yang<sup>5</sup>、森大輝<sup>5</sup>、柏原歩那<sup>2</sup>、中島朗久<sup>2</sup>、鈴木雄介<sup>2</sup>、西塚魁人<sup>2</sup>、床井健運<sup>6</sup>、末木啓介<sup>7</sup>

【緒言】これまで、超アクチノイド元素である 105 番元素 Db のフッ化物錯体に関し、HF 系及び HF/HNO<sub>3</sub>系における陰イオン交換樹脂への吸着挙動が調べられてきた[1, 2]。Db の分配係数( $K_d$ )は、同族元素である Nb、Ta 及び擬同族元素の Pa と比較して Ta>Nb>Db>Pa という順列であることが示されたが、その化学種までは分かっていない。最近、我々は HF/HNO<sub>3</sub>溶液系において HF 濃度の増加に伴う Nb の  $K_d$  値の急激な増加、化学種の変化を確認した[3, 4]。本研究では、Db フッ化物錯体の化学種決定に向け、HF/1.0 M HNO<sub>3</sub>水溶液中での <sup>88g</sup>Nb、<sup>170</sup>Ta 及び <sup>262</sup>Db のオンライン陰イオン交換実験を行った。

【実験】HF/1.0 M HNO<sub>3</sub>水溶液における <sup>88g</sup>Nb ( $T_{1/2}=14.5$  min)、<sup>170</sup>Ta ( $T_{1/2}=6.67$  min)、及び <sup>262</sup>Db ( $T_{1/2}=34$  s)のオンライン陰イオン交換実験を行った。<sup>88g</sup>Nb、<sup>170</sup>Ta、<sup>262</sup>Db は、理化学研究所 K70 AVF サイクロトロンを用いて、それぞれ <sup>nat</sup>Ge(<sup>19</sup>F, xn)<sup>88g</sup>Nb、<sup>nat</sup>Gd(<sup>19</sup>F, xn)<sup>170</sup>Ta、<sup>248</sup>Cm(<sup>19</sup>F, 5n)<sup>262</sup>Db 反応により製造した。これらの核反応生成物は He/KCl ガスジェットで化学室まで搬送した。迅速化学分離装置(ARCA)に生成物を導入し、<sup>88g</sup>Nb、<sup>170</sup>Ta は 4.4-14.5 M HF/1.0 M HNO<sub>3</sub> に、<sup>262</sup>Db は 14.5 M HF/1.0 M HNO<sub>3</sub> にそれぞれ溶解した。この溶液を、陰イオン交換樹脂(三菱化学 MCI GEL CA08Y)で充填したカラム( $\phi$  1.6 mm×7 mm)に 1 mL min<sup>-1</sup>で流し、溶離した。<sup>88g</sup>Nb、<sup>170</sup>Ta は得られたフラクションの放射能を Ge 半導体検出器で測定し、溶離曲線を取得した。この溶離曲線から分配係数( $K_d$ )を算出した。<sup>262</sup>Db は、一定量の溶液をカラムに流した後、第二溶液を流し、それらを Ta 皿に捕集して蒸発乾固させた。自動  $\alpha$  線計測装置を用いて  $\alpha$  線測定を行った後、試料の  $\gamma$  線を Ge 半導体検出器で測定した。

【結果と考察】Nb、Ta の  $K_d$  値は、バッチ法の結果を再現し、イオン交換反応が十分に平衡に到達していることがわかった。また、バッチ法と同様に、Nb の急激な  $K_d$  値上昇、すなわち化学種の変化が確認された(図 1)。 $K_d$  値が増加した濃度範囲で Db の  $K_d$  値変化を調べることで、その化学種を推論できると考えられる。また、<sup>262</sup>Db の 14.5M HF/1.0 M HNO<sub>3</sub>での陰イオン交換実験を 350 回行った。<sup>262</sup>Db の  $\alpha$  イベントを第一フラクション、第二フラクションにそれぞれ 3 カウント、2 カウント観測した。Db の  $K_d$  値は約 40 mL g<sup>-1</sup>と推定される。実験結果の詳細と化学種の考察は当日の発表で報告する。

【参考文献】[1] Tsukada et al., *Radiochim. Acta.*, **97**, 83-89 (2009). [2] Kasamatsu et al., *Chem. Lett.*, **38**, 1084-1085 (2009). [3] 豊嶋ら、第 59 回放射化学討論会 1B05 (2015). [4] 安達ら、第 63 回放射化学討論会 P17(2019).

Anion-exchange behavior of Db in HF/HNO<sub>3</sub> solution

KATO, M., ADACHI, S., TOYOSHIMA, A., TSUKADA, K., ASAI, M., HABA, H., YOKOKITA, T., KOMORI, Y., SHIGEKAWA, Y., WANG, Y., MORI, D., KASHIHARA, A., NAKAJIMA, A., SUZUKI, Y., NISHIZUKA, K., TOKOI, K., SUEKI, K.

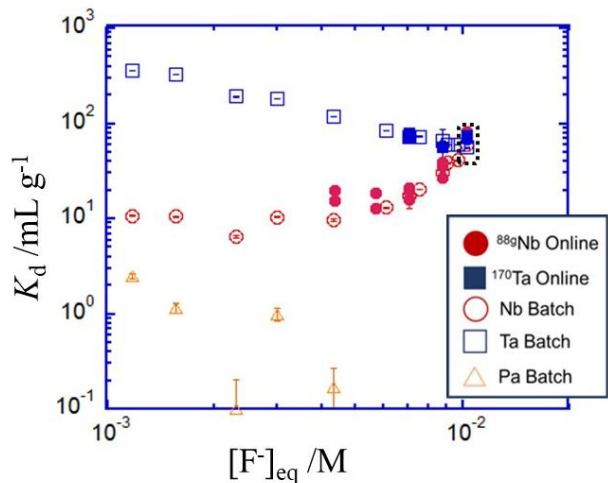


図 1. HF/1.0 M HNO<sub>3</sub> 溶液中での Nb、Ta、Pa の  $K_d$  値。点線は Db の  $K_d$  推定値

## 硫酸系における Rf の陰イオン交換：分配係数の硫酸濃度依存性

(理研仁科セ<sup>1</sup>、阪大院理<sup>2</sup>、阪大理<sup>3</sup>)○横北卓也<sup>1</sup>、笠松良崇<sup>2</sup>、渡邊瑛介<sup>2</sup>、小森有希子<sup>1</sup>、重河優大<sup>1</sup>、森大輝<sup>1</sup>、王洋<sup>1</sup>、二宮秀美<sup>2</sup>、速水翔<sup>2</sup>、東内克馬<sup>3</sup>、ゴーシュコースタブ<sup>1</sup>、篠原厚<sup>2</sup>、羽場宏光<sup>1</sup>

【緒言】超重金属の錯形成定数や化学種の議論を行うためには、化学平衡下における実験データの取得が必要である。これを達成するため、我々の研究グループは、分配反応の時間依存性を調べ、超重金属に対して化学平衡到達を観測することが可能なバッチ型固液抽出装置 (AMBER) を用いた実験を行ってきた<sup>1,2</sup>。最近、我々は、Rf の硫酸塩錯体を調べるため、硫酸系における Rf の陰イオン交換実験を行っている<sup>3</sup>。0.11 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で Rf の分配係数 ( $K_d$ ) を取得した結果 ( $K_d < 15 \text{ mL g}^{-1}$ )、Rf がこの硫酸濃度で陰イオン錯体を形成しない、または、陰イオン錯体を形成しているけれども、カウンターイオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) が樹脂の吸着サイトに優先的に吸着しているという 2 つの可能性が示唆された。そこで、今回、カウンターイオン濃度がより低い 0.060 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含め、複数の硫酸濃度において、Rf の  $K_d$  値を取得した。

【実験】<sup>261</sup>Rf 及び <sup>169</sup>Hf は、理化学研究所 AVF サイクロトロンを利用し、<sup>248</sup>Cm(<sup>18</sup>O,5n)<sup>261</sup>Rf 及び <sup>nat</sup>Gd(<sup>18</sup>O,xn)<sup>169</sup>Hf 反応にて製造した。これらの核反応生成物は、He/KCl ガスジェット搬送システムにて、化学実験室に迅速搬送し、AMBER の溶液化部に捕集した。捕集した核反応生成物は 0.060–0.48 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶解し、陰イオン交換樹脂を含む化学反応容器に送液した。10、30、90 秒間振とうした後、空圧により化学反応容器から溶液のみを溶出させ、その溶液を Ta 皿に捕集した。その後、自動  $\alpha$  粒子計測装置を用いて、<sup>261</sup>Rf の  $\alpha$  スペクトロメトリーを行った。測定後の試料は、Ge 検出器を用いて、<sup>169</sup>Hf の  $\gamma$  線測定を行った。また、溶液の標準放射能を調べるため、樹脂を使用せずに同様の操作を行う比較実験も行った。 $K_d$  値は、 $K_d = (A_c - A_s)V / A_s w$  ( $A_c$ : 標準放射能;  $A_s$ : 液相の放射能;  $V$ : 溶液体積;  $w$ : 樹脂量) という式を用いて算出した。

【結果・考察】上記の実験を 482 回行い、<sup>261</sup>Rf 及び <sup>257</sup>No の  $\alpha$  イベントを 73 カウント観測した。0.060 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> における Rf の  $K_d$  値の振とう時間依存性を調べたところ、 $K_d$  値は、振とう時間によらず低い値 ( $K_d < 25 \text{ mL g}^{-1}$ ) となった。このことは、今回の条件で、Rf が陰イオン交換樹脂へほとんど吸着しないことを示している。また、0.060–0.48 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度範囲で Rf の  $K_d$  値を取得したところ、これらの  $K_d$  値は硫酸濃度によらず、低いまま ( $K_d < 30 \text{ mL g}^{-1}$ ) であった。この傾向は、擬似同族元素の Th と同じであった。Th は、低濃度の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中では、陰イオン錯体を形成しないことが知られているため<sup>4</sup>、Rf も同様に陰イオン錯体を形成していないことが予測される。また、 $K_d$  値の順序が、Zr > Hf  $\gg$  Rf であることから、Rf は同族元素の Zr と Hf に比べて硫酸との錯形成反応が進行しにくいと示唆される。

## 【参考文献】

- (1) Y. Kasamatsu, J. Nucl. Radiochem. Sci. **18**, 24 (2018).
- (2) T. Yokokita et al., Dalton Trans. **45**, 18827 (2016).
- (3) 横北卓也 他, 日本放射化学会第 63 回討論会(2019), 1A08 (2019).
- (4) D. Langmuir and J. S. Herman, Geochim. Cosmochim. Acta **44**, 1753 (1980).

Anion exchange of Rf in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration dependence of distribution coefficients  
YOKOKITA, T., KASAMATSU, Y., WATANABE, E., KOMORI, Y., SHIGEKAWA, Y., MORI, D., WANG, Y., NINOMIYA, H., HAYAMI, S., TONAI, K., GHOSH, K., SHINOHARA, A., HABA, H.

【緒言】 大型二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) はミクロンサイズのウラン粒子 1 個に対する精密な同位体比分析において空間分解能 1  $\mu\text{m}$  以下の高い能力を発揮する。しかし、ウラン粒子の同定を行う自動測定 (APM) は精密分析と比較して広いビーム径の一次イオンビームで広い領域を走査する必要がある。そのため精密分析ほどの空間分解能を保てず、近接する複数の粒子を一つの粒子として検出することで誤った結果を含む問題 (粒子のミキシング) があった。そこで既知の同位体比を持つ複数の標準ウラン粒子を混合した試料を作成し、APM によってどの程度のミキシングが発生するかを確かめた。また、ミキシングを低減する方法としてウラン粒子を走査型電子顕微鏡で拾い出す従来法 (マニピュレーション法) を用いた手法を検討した。

【実験および結果】 同位体比が既知である 4 種の標準ウラン粒子 (U010、U100、U350、U850) が混在する試料を作成した。この試料に対する APM では 1 単位を  $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ 、一次イオンビーム電流値 1.5 nA、測定時間 9 sec、プレスパッタリング 2 sec とし、 $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}^1\text{H}$  を同時に検出した。この測定を繰り返すことで試料台中心から半径 8500  $\mu\text{m}$  の円形範囲を網羅した。APM によって得られた結果が図 1 である。検出された粒子数 5976 個に対して標準粒子の参照値  $\pm 5\%$  の範囲外にある本来存在しない同位体組成を示す粒子 (図 1: 黒点) は 1943 個検出された。U850 粒子の同位体組成が参照値から 10% 程低下したのはウラン水素化物生成比 ( $^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$ ) が平均 0.237 と高く、 $^{235}\text{U}^1\text{H}$  が  $^{236}\text{U}$  同位体として含まれることでウ

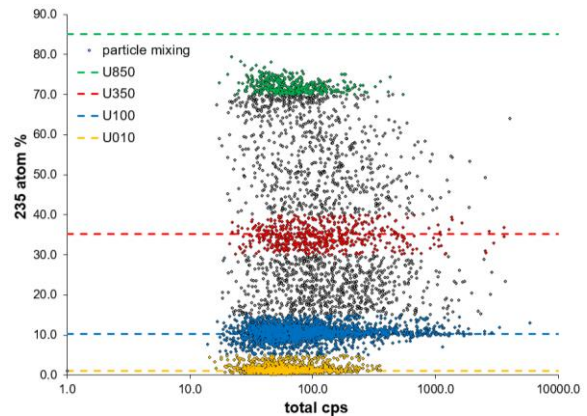


図 1: 標準ウラン粒子混合試料の APM 結果

ラン全体に対する  $^{235}\text{U}$  の存在率が見かけ上低くなったためである。APM は粒子試料の全体像を迅速に把握する上で有効な機能であるが、精密さに問題が生じる場合があることがわかった。そこで粒子マニピュレーションで試料から 50-80 個のウラン粒子を分離した後に APM を実施することでより精密な分析結果を得ることを試みた。マニピュレーションを含めた APM の結果は発表にて紹介する。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

【緒言】保障措置環境試料中の極微量ウラン (U) 及びプルトニウム (Pu) は, 試料の分解及び化学分離・精製後, 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) により含有量や同位体比を測定する. フェムトグラムからナノグラムの極微量 U や Pu 同位体比を正確かつ高精度で分析するには, シングルコレクター型 ICP-MS よりも, 同位体の同時検出が可能でネブライザーで生じる試料ミスト生成の変動や ICP のふらつきを無視できるマルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) が有利である.

日本原子力研究開発機構 CLEAR では, MC-ICP-MS (Thermo Scientific 社製 Neptune XT) を整備し, 存在度の低い U 同位体 ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ) や Pu 同位体 ( $^{241}\text{Pu}$ ) を含む極微量 U 及び Pu の精密な同位体比測定技術の整備に着手した. 本発表では, MC-ICP-MS を用いた環境試料中 U 同位体比の正確な測定法を整備することを目的に, 存在度が高い U 同位体 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) ピークが低い U 同位体 ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ) ピークに与える影響 (テーリング, 水素化物 ( $^{235}\text{U}^1\text{H}$ )) の定量的評価, マスバイアス補正やイオン検出器の効率補正を行う頻度, 繰返し測定回数等について, 種々の U 同位体標準溶液を用いて検討を行ったので, その結果について報告する.

【実験】MC-ICP-MS 装置の検出部は 10 個のファラデーカップ及び 5 つのイオン検出器から構成されており,  $^{238}\text{U}$  をファラデーカップ, その他の U 同位体をイオン検出器により測定した (マスバイアス測定時は,  $^{235}\text{U}$  もファラデーカップで測定). 測定の積算時間は 4.2 秒とした.  $^{238}\text{U}$  や  $^{235}\text{U}$  のピークのテーリングや水素化物による影響評価試験には, NBL CRM U015 (U: 1 ppb) 及び  $^{236}\text{U}$  の存在度が無視できるほどに低い U0002 (U: 10 ppb) 標準溶液を用いた. 測定精度を評価するためには U015 標準溶液 (U: 1 ppb) を用いて, 5 回, 10 回及び 20 回の繰返し測定を行った時の標準偏差をそれぞれ調べた.

【結果と考察】極微量の  $^{236}\text{U}$  を正確に測定するためには,  $^{236}\text{U}$  ピーク強度に対する  $^{238}\text{U}$  や  $^{235}\text{U}$  ピークのテーリング及び水素化物寄与の影響を定量的に評価する必要がある. U0002 溶液のピーク強度測定から,  $^{238}\text{U}$  ピーク強度の  $10^8$  分の 1 がテーリングとして  $^{236}\text{U}$  ピーク強度に影響することがわかった. この結果は, 1 ppb の U 溶液 ( $^{238}\text{U}$  ピーク強度として約  $4 \times 10^6$  cps 相当) を測定した場合,  $^{236}\text{U}$  ピークに 0.04 cps の影響を及ぼすことを示唆した. U015 標準溶液を用いた  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  の繰返し測定回数に対する相対標準偏差を図 1 に示す. 一元配置分散分析を行った結果, これら相対標準偏差の平均値は, 繰返し測定回数の違いによる有意な差は見られなかった.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  及び  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  についても同様の結果が得られた. 試料の繰返し測定回数は, 不確かさに関連する他の要因も考慮して決定する必要があることが分かった. 発表では, その他の影響についての定量的評価結果や本試料に最適な測定条件を考慮した U 同位体比測定法について発表する. 本発表には, 原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる.

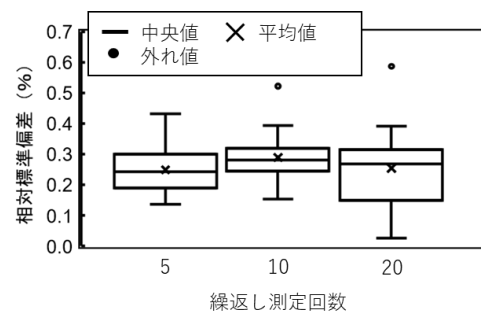


図1  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の繰返し測定回数に対する相対標準偏差のボックスプロット

【はじめに】レアメタルなどを含む鉱物資源は世界の産業を支える非常に重要な資源である。資源小国である我が国は様々な鉱物資源を輸入に頼っている一方で、家電製品や携帯電話などの廃棄物には非常に多くの鉱物資源が含まれており、「都市鉱山」などと呼ばれる廃棄物資源は豊富である。近年、こうした都市鉱山から鉱物資源をリサイクルし、レアメタルの輸入量軽減を目指す試みがなされている。[1] 我々は、東京都の家庭ごみ焼却灰を原料とした人口砂であるスラグを用いた鉱物資源リサイクルの可能性を検討するため、その組成を分析してきた。本研究では、東京都と同様に家庭ごみ焼却スラグを製造している神奈川県相模原市のスラグについて光量子放射化分析法などを用いて組成分析を行い、その成分元素について東京都のスラグとの比較を行った。

【実験】神奈川県相模原市にて 2019 年 4 月、5 月、7 月に製造された家庭ごみ焼却スラグをマグネット乳鉢で粉砕し、ここから 0.1 g を分取し、直径 9 φmm のペレット状に加工した。このスラグペレットを高純度アルミホイルで包装し、各試料間に約 2 mg の Ni ホイルを入れて石英管に減圧封入し、照射試料とした。照射試料は東北大学電子光物理学研究センターにて 20 MeV の制動放射線を 6 時間照射した。比較標準試料として前回定量値を決定した 2017 年 9 月に東京都で製造された家庭ごみ焼却スラグ 0.1g を用いた。[2] 照射後、試料から放出されるγ線を高純度 Ge 半導体検出器にて測定し、放射化分析法では定量の困難なケイ素等については蛍光 X 線分光装置によって分析した。

【結果及び考察】神奈川県相模原市で製造されたスラグについて、本研究で定量された主成分元素の平均酸化物組成は SiO<sub>2</sub>(48.3%)、CaO(23.1%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.88%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4.12%)、MgO(3.29%)、Na<sub>2</sub>O(3.07%)、TiO<sub>2</sub>(1.52%)であった。図 1 にはスラグに含まれる元素について地殻中の元素存在度に対する相対濃度を示した。図中赤でプロットした元素は Cu、Sb、Au などの相対濃度が 100 を超える特に大きいものを示している。現在、国が定める備蓄対象鉱種に相当する元素のうち、相対濃度 100 以上である Au、Sb の他、相対濃度が 1 を超えるようなものは Ba、Cr、Co、Cs などであることが分かった。また東京都のスラグと比較すると主成分元素はほぼ変わらないが、微量元素に関しては Mo の不在などの違いが見られた。

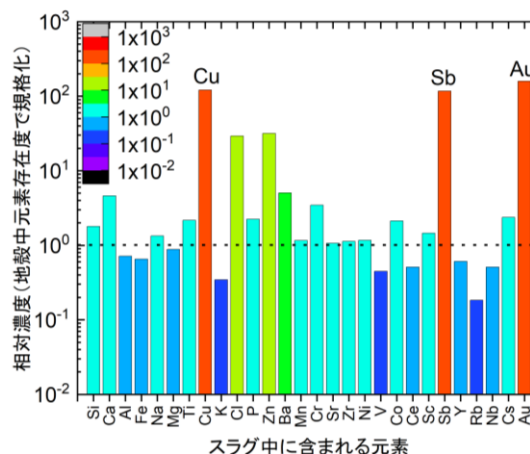


図 1. 各元素についての地殻中の元素存在度で規格化した相対濃度

[1] 資源エネルギー庁 HP

( <https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/anzenhosho/koubutsusigen.html> )

[2] 秋山和彦 他, 第 63 回放射化学討論会, 2B03(2019).



**【緒言】** “家庭ごみ焼却スラグ”は可燃ごみの焼却灰を 1200 °C 以上の高温で熔融・固化してできる人工砂である。このスラグには複数の有価金属が含まれており<sup>1</sup>、これらを分離・回収することは資源リサイクルの視点から非常に重要である。先行研究では、光量子放射化分析法を用いてスラグの組成分析を行ない、Cu, Au 等の有価金属含有量とスラグ組成の 2018 年における年間変動を明らかにした。本研究では、資源としての安定性を確認するために、多摩川清掃工場から採取されたスラグを光量子放射化分析法で定量することで、2019 年におけるスラグ組成の年間変動を先行研究に引き続き調べた。また、スラグには磁石に強く作用する成分が存在することを発見し、磁石による成分選別の可能性を検討した。

**【実験】** 多摩川清掃工場において 2019 年 1 月から 12 月にかけて毎月採取された家庭ごみ焼却スラグ(Slag1901-1912)を試料とした。これらの試料を乾燥・粉碎したものを約 0.1g 分取して、直径 9 mm のペレット状に形成し高純度 Al 箔で包装した。定量のための比較標準試料として前回定量を行ったスラグ試料(Slag1709)<sup>1</sup>と Cu 箔に Mo, Sb, Au の標準溶液を滴下乾燥したものをを用いた。これらの試料及びフлакスマニタの Ni 箔を石英管に減圧封入して、東北大学電子光物理学研究センター(ELPH)において最大エネルギー 20 MeV、制動放射線を 6 時間照射した。これによって得られた放射化試料を Ge 半導体検出器で測定し、定量値を得た。また、磁石を利用して分離した分画についても同様の方法で試料作成と制動放射線の照射を行い、組成を決定した。

**【結果・考察】** 2019 年におけるスラグ中の各元素の月ごとの平均値は、2018 年<sup>2</sup>におけるスラグ中の各元素の月ごとの平均値と同程度であり、スラグ組成は大きく変化していなかった。

磁石による成分選別の結果を図 1 に示した。縦軸を分離前の濃度に対する分離後の濃度の比とした。分離後の分画名として A-2, C-2 は磁石に作用しない分画、C-1, D-1 は磁石に作用する分画とした。A-2 は粉碎前の砂状、C-2, C-1 は粉碎後の粉末状、D-1 は粉碎することができなかつた固形の分画である。D-1 には、Ni(35 倍)、Co(85 倍)、Au(360 倍)が濃縮していた。磁石選別後の分画に一部元素の濃縮が確認できたことから磁石による選別は分離操作として有効である可能性が高いことが分かった。

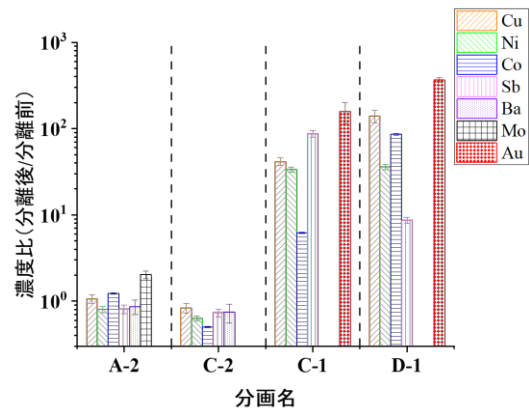


図 1. 分離前後の元素濃度比

[1] K. Akiyama, et al., *ELPH Annual Report, Tohoku University*, 117-120(2017).

[2] 秋山和彦 他, 第 63 回放射化学討論会, 2B03(2019).

# 2A09

Activation analysis of shells of Japanese basket clams (shijimi)  
(Grad. School of Sci., Tokyo Metropolitan Univ.) ○Md. Sultanur Reza and  
Yasuji Oura

## **Introduction**

We have determined ( $\gamma, n$ ) reaction yield ratios, which have been incorporated in a single comparator method of instrumental photon activation analysis (IPAA). Determining elemental contents in geochemical and environmental reference materials, this analytical method was evaluated. Then Japanese basket clam (shijimi) shells were analyzed as an application of this method. Soft tissues of clams in the sea around are often used for monitoring an environmental condition such as contamination in coastal waters which is very important for our health. So, in this study shells of clams in brackish water or fresh water are selected for our target. Elemental contents in the shells obtained by activation analysis methods are examined if it is effective for monitoring brackish water condition.

## **Experiment**

Clam shells were washed by ultrapure water using ultrasonic water bath and were made powder. About 180 mg of each powder sample was subjected to instrumental neutron activation analysis (INAA) and IPAA. Samples were irradiated for 30 seconds and 4 hours at KUR (1 MW thermal power) for INAA, 30 minutes and 4.5 hours by bremsstrahlung (maximum energy of 30 MeV) from an electron LINAC at ELPH, Tohoku Univ. for IPAA. After irradiation  $\gamma$ -rays were measured by HPGe detector. Elemental concentrations were determined by relative method for INAA and by single comparator method for IPAA.

## **Results**

Ten shells of five individuals of shijimi were analyzed. In INAA (short and long irradiations), eleven elements (Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, Mn, Na, Sr, and Zn) and in IPAA (long irradiation) ten elements (As, C, Ca, Cr, Mn, Na, Rb, Sr, Y and Zr) were detected under the analytical conditions used in this study. No contradictory results were observed in both methods. Elemental concentrations in two shells of an individual are almost same. Calcium contents in each individual were relatively constant (about 40%) which is the main element. Sodium and Sr contents were also constant, but concentrations of trace elements were not. For example, Mn concentrations were about 40 ppm in four individuals, but in the other one it was about 140 ppm.

Furthermore, shijimi shells of four different locations were analyzed. Concentrations of major and minor elements (Ca, Na, and Sr) were consistent both among 10 individuals at same location and among four locations within relative standard deviation of about 10 %. On the other hand, trace elemental concentrations varied among four locations. Although Ba is a same group element as Ca and Sr, its concentrations were different by 3 times among locations. Especially, Mn concentration was about 10 times different between 2 locations. No correlations between elemental concentrations and locations were observed.

Activation analysis of shells of Japanese basket clams (shijimi).  
REZA, S. Md., OURA, Y.

# 2A10

## 中性子放射化分析による群馬県内の湖沼底質中の微量元素の定量

(都市大原研<sup>1</sup>, 都市大専攻<sup>2</sup>, 群水試<sup>3</sup>, 国環研<sup>4</sup>)

○岡田往子<sup>1</sup>, 熊谷尚人<sup>2</sup>, 渡辺峻<sup>3</sup>, 野原精一<sup>4</sup>

**【緒言】** 2011 年東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故の影響で群馬県内では放射性物質による汚染が確認され, 赤城大沼では 8 月に漁獲されたワカサギから 640 Bq/kg の放射性 Cs が検出された. その後, 2015 年 9 月には食品基準値を下回り, ワカサギは解禁となったが, 湖水及びワカサギの放射性 Cs 濃度の緩慢な減衰が続いている. その原因を探るため, 中性子放射化分析法を用いて, 赤城大沼を含めた群馬県湖沼の底質の元素分析を行い, 解明の一助とする.

**【実験】** 群馬県の 11 湖沼 (天然湖: 赤城大沼, 榛名湖, 農業用ため池: バラキ湖, 丹生湖, 鳴沢湖, 近藤沼, ダム湖: 碓氷湖, 神流湖, 奥利根湖, 草木湖, 梅田湖) で 2015 年 9 月に佐竹式コアサンプラー (外径 60 mm, 長さ 500 mm) で採取した. 深さ 0 mm-40 mm を分析試料とした. 約 50mg を秤量して洗浄したポリエチレン袋に二重封入し, 分析試料とした. 京都大学複合原子力科学研究所の研究用原子炉 KUR にて Pn-3 (1 MW: 熱中性子束  $3.93 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s) 30 秒照射, Pn-2 (1 MW: 熱中性子束  $4.66 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s) 1 時間照射を実施した. 定量には岩石標準試料 Jlk-1 を用いた比較法で行った. 照射後, 適当な冷却後測定を行った. 解析は, ガンマスタジオ (SEIKO EG&G 社製) を用いた.

**【結果】** 25 元素の定量値が得られた. どの湖沼でも主元素として Si が 20 %以上を占め, 数%の Al, Fe, サブ%の Ti が含まれていた. Fig.1 に安定 Cs の含有量を示す. 榛名湖 1.4 µg/g~梅田湖 15 µg/g の範囲で 10 倍程度の変動であった. 安定 Cs との相関係数が 0.8 以上の Ba, Sm, Ce, Eu, Ta にていて Fig.2 に含有量を示す. 碓氷湖を除くダム湖の底質中の元素濃度が農業用ため池や天然湖と特に Ba, Sm, Ce の含有量が大きく異なることが分かった. Cs 含有量と同じ傾向があることが分かった.

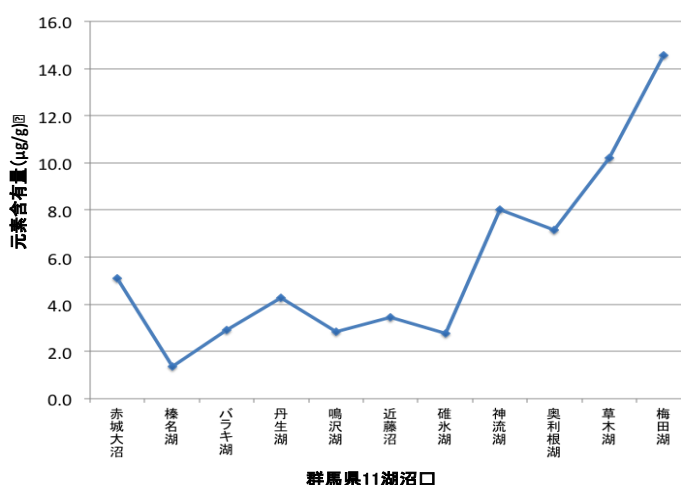


Fig1 11 湖沼底質中の Cs 含有量

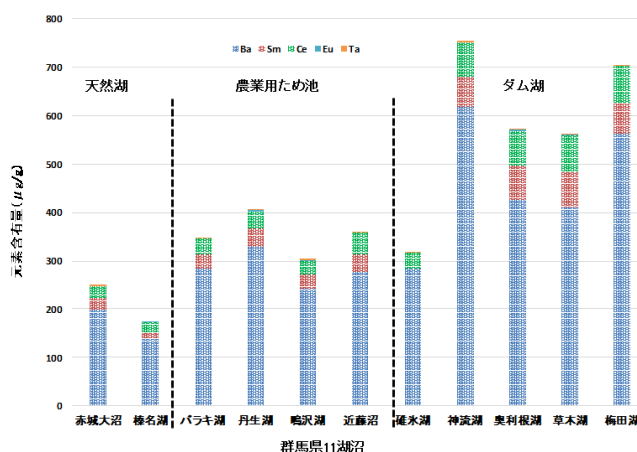


Fig. 2 11 湖沼底質中の Ba, Sm, Ce, Eu, Ta 含有量

【緒言】我々は、国家計量標準としての単元素標準液を開発し、JCSS 制度に基づいて社会に供給している。今後の課題は、貴金属元素と開発済みの Y 以外の希土類元素の単元素標準液の開発である。貴金属元素は工業用途だけでなく、薬局方の改正により医薬品中の貴金属元素濃度のガイドラインが示されたことで、トレーサビリティ源としての貴金属標準液のニーズが高まっている。Pt、Pd 以外の Ru、Rh、Ir、Os は溶解が困難で開発の難易度が高い。この 4 元素から、まず Ir 標準液の開発に向けた検討を始めた。単元素標準液は質量分率 1 g/kg の溶液を 1 kg 調製する。例えば、金属 Ir を原料物質とすると、1 g の金属 Ir を溶解し、溶液化できなければならない。金属 Ir 溶解法として、Carius tube 法、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶融法、塩素化分解法があるが、いずれも 1 g の金属 Ir を溶解することは難しい。そこで、溶解しやすい原料物質候補として高純度臭化イリジウムを選択し、その Ir 純度を中性子放射化分析法で評価した。

【実験】Alfa aesar 製 IrBr<sub>4</sub>(Premion<sup>®</sup>, 表示値; 99.99 %)を試料とした。1 日間減圧乾燥した IrBr<sub>4</sub> を秤量済みのポリエチレン袋に 3 試料分取した。分取量はメトラートレド製マイクロ天秤 XP26 で 3.99 mg, 1.38 mg および 2.49 mg 秤量した。IrBr<sub>4</sub> を秤量した 3 試料のポリ袋に、ろ紙 (Advantec 製 No.5C, 1 cm×1 cm)を入れた後、内標準として Au 溶液(質量分率; 35 mg/g)を 20 mg 程度添加した。Au 溶液の添加量は天秤で秤量した。Au 溶液添加後、ポリエチレン袋をシーラーで二重に溶封した。Ir 定量の比較標準として、Alfa aesar 製 Ir metal (Premion<sup>®</sup>, 表示値; 99.99 %, 形状; powder)を用いた。Ir metal 比較標準は IrBr<sub>4</sub> 試料と同様な操作で 3 試料、調製した。秤量値は 1.53 mg, 0.75 mg および 1.24 mg であった。Ir metal 比較標準試料にも、内標準として Au 溶液(質量分率; 35 mg/g)を 20 mg 程度添加した。Au 溶液添加後、ポリエチレン袋をシーラーで二重に溶封した。作成した IrBr<sub>4</sub> 試料と Ir metal 比較標準を照射キャプセルに入れ、京都大学複合原子力科学研究所研究用原子炉 KUR の気送照射設備 TcPn(熱中性子束  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )で 10 分間照射した。2 時間程度冷却後、照射キャプセルを開封した。IrBr<sub>4</sub> 試料と Ir metal 比較標準の外側のポリエチレン袋を交換し、測定用試料とした。中性子照射で生成した <sup>192</sup>Ir, <sup>194</sup>Ir, <sup>198</sup>Au の放出する  $\gamma$  線をサンプルチェンジャー付き Ge 半導体検出器 (Canberra GC4020-7500SL)で測定した。照射した試料の  $\gamma$  線は照射終了後 3 時間から 18 日までの間に全試料を 3 回ずつ測定した。

【結果と考察】<sup>198</sup>Au が放出する 411.8 keV の計数率/添加量(cps/g)を内標準として検量線を作成し、IrBr<sub>4</sub> 中の Ir を定量した。本研究で定量した IrBr<sub>4</sub> 中の Ir 質量分率(0.3747 kg/kg  $\pm$  0.0032 kg/kg)は組成式からの計算値(0.3755 kg/kg)と不確かさの範囲内で一致した。内標準を併用したことで、<sup>192</sup>Ir(328 keV)と <sup>194</sup>Ir(316 keV, 468 keV)における検量線の直線性は良好で、検量線からの推定に基づく不確かさは相対値で 0.36 %であった。評価した拡張不確かさの相対値は 0.86 %であり、非常に正確さが高い定量分析が達成できた。IrBr<sub>4</sub> は純水に容易に溶解することが可能であり、Ir 標準液の原料物質として有望と考えている。

Reference: T. Miura, Y. Iinuma, S. Sekimoto, *JRNC*, 2020, 324, 1007-1012.

Precise determination of Ir in high purity reagent by neutron activation analysis  
MIURA T., IINUMA Y., SEKIMOTO S.

## 超巨大磁気抵抗効果を示す $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中ポーラロンの運動とその凍結

(金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大人社<sup>2</sup>、阪大院工<sup>3</sup>、福岡大理<sup>4</sup>、京大複合研<sup>5</sup>)

○佐藤 渉<sup>1</sup>、小松田沙也加<sup>2</sup>、清水弘通<sup>1</sup>、盛一遼平<sup>1</sup>、阿部 聡<sup>1</sup>、  
渡辺祥太<sup>1</sup>、小松俊介<sup>1</sup>、寺井智之<sup>3</sup>、川田 知<sup>4</sup>、大久保嘉高<sup>5</sup>

**【はじめに】** ペロブスカイト型マンガン酸化物 ( $\text{AMnO}_3$ ) の中には、磁気転移にともなう電気抵抗が桁違いで変化する超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示す化合物がある。従来、CMR の発現機構は  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  間での  $e_g$  電子のホッピングによる二重交換相互作用によって説明されてきたが、電荷や軌道の秩序やナノスケールレベルでの不均質な構造が CMR の発現に関わっているとする研究例も多数報告されている。従って、マンガン酸化物を機能性材料として応用するためには、バルクの物性情報に加えて磁気輸送現象を微視的に調べることが重要となる。そこで本研究では、 $\text{AMnO}_3$  の中でも顕著な CMR 効果を示す  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $T_C \sim 250$  K) に極微量の放射性プローブ核を導入して、 $\gamma$  線摂動角相関法 (PAC) によって A サイトを占有するプローブ位置での超微細場を測定した。特に  $\text{Mn}^{3+}$  位置で  $e_g$  電子によって形成されると予測されているヤーン・テラーポーラロンの磁気転移点前後における動的挙動の変化に着目して実験を行った[1]。

**【実験】**  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  は、原料の金属酸化物と炭酸塩の高温空気中での固相反応によって合成した。続いて、京大複合研の研究用原子炉において  $^{110}\text{CdO}$  に中性子を照射して  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd}$ ) プローブを生成した。この放射性の粉末  $\text{Cd}(^{111\text{m}}\text{Cd})\text{O}$  を  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  と混合し、高温空気中で焼結して試料にプローブを導入した。PAC 測定は  $\text{BaF}_2$  シンチレータを用いて行い、室温、201 K、77 K、4.2 K でスペクトルを得た。

**【結果と考察】** Fig. 1 に  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  中に導入された  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd}$ ) プローブの PAC スペクトルを示す。室温のスペクトルには電場勾配と非対称パラメータの大きな成分 (C1) と両者ともに比較的小さな成分 (C2) の 2 成分が 7:3 の比で存在していることが判明した。この割合は、試料中の  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の存在比と一致しており、それぞれの成分に対応するプローブが  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の近傍に存在している可能性を示唆している。即ち、ヤーン・テラー効果は  $\text{Mn}^{3+}$  周辺に格子歪みをもたらすため、 $\text{Mn}^{3+}$  の近傍に位置する Cd プローブ核周辺も対称性の低い電荷分布をとっているものと考えられる。一方、 $T_C$  以下の温度 (201 K) で得られたスペクトルでは、室温で観測された C1 成分の振動パターンが消失していることが確認された。C1 成分が速い指数関数緩和を示す現象は、プローブ核が相関時間の長いなんらかの動的摂動を受けていることを示唆している。発表ではこの緩和を引き起こす運動と、さらに低温での運動の凍結について議論する。

**【参考文献】**[1] W. Sato *et al.* Phys. Rev. B **100**, 184111 (2019).

Dynamics of Polaronic Local Structures in a Colossal-Magneto-resistive Manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$   
SATO, W., KOMATSUDA, S., SHIMIZU, H., MORIICHI, R., ABE, S., WATANABE, S., KOMATSU, S., TERAJ, T., KAWATA, S., OHKUBO, Y.

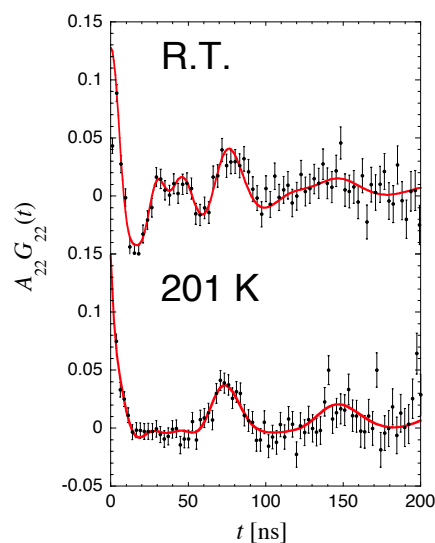


Fig. 1. PAC spectra of  $^{111}\text{Cd}$  ( $\leftarrow^{111\text{m}}\text{Cd}$ ) in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  measured at temperatures indicated.

(<sup>1</sup>金大人社, <sup>2</sup>金大理工, <sup>3</sup>京大複合研)

○小松田 沙也加<sup>1</sup>, 佐藤 渉<sup>2</sup>, 大久保 嘉高<sup>3</sup>

**【緒言】**チタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)は、半導体として光触媒材料等への応用が期待されるペロブスカイト型酸化物の一つである。特に Ti<sup>4+</sup>サイトに対し価数が低くイオン半径の小さい Ga<sup>3+</sup>や In<sup>3+</sup>等の不純物元素が置換されると、ドーパント近傍に電荷補償の酸素欠陥 V<sub>O</sub>を生じたり、結晶格子の収縮による歪みが生じることで量子構造が変化し光触媒機能等の物性を向上させると報告されている。一方で 3 価の不純物元素が Sr<sup>2+</sup>の位置を置換しドナーとして電気伝導性向上へ寄与する可能性も示唆されている。このように不純物元素の占有状態が SrTiO<sub>3</sub> の物性を制御する重要な因子となっており、微量導入された不純物元素の占有サイトと果たす機能を原子レベルで調べた情報が必要不可欠である。そこで我々は、SrTiO<sub>3</sub> に <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)を微量ドーブし、これをプローブとして用いた γ線摂動角相関(TDPAC)法により SrTiO<sub>3</sub> 中にドーブされた <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)の局在量子構造とその熱的挙動を調べた。

**【実験】**試料は市販の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)、<sup>111</sup>In 塩酸溶液を原料とする固相反応により合成した。TiO<sub>2</sub>と SrCO<sub>3</sub>の粉末が 1:1 となるようにメノウ乳鉢中で 1 時間混合し、得られた粉末をペレット状に錠剤成型した。そのペレットに <sup>111</sup>In 塩酸溶液を滴下し空气中 1473 K で 24 時間焼鈍した。得られた試料を粉碎し石英管に真空封入した後、273 K~1000 K で TDPAC 測定した。

**【結果と考察】**Fig.1 に室温と 1000 K における SrTiO<sub>3</sub> 中 <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)の TDPAC スペクトルを示す。SrTiO<sub>3</sub> の構成元素はすべて非磁性元素であるため、電場勾配を仮定した成分で解析を行った。解析結果から、室温では電気四重極周波数  $\omega_{Q1} = 48.9(1)$  Mrad/s、 $\omega_{Q2} = 52.1(2)$  Mrad/s、 $\omega_{Q3} = 0$  Mrad/s の 3 つの成分が観測された。立方晶ペロブスカイト構造をとる SrTiO<sub>3</sub> 中の Sr,Ti サイト位置の電場勾配は本来 0 であることから、 $\omega_{Q3}$  は欠陥の無い Sr もしくは Ti サイト位置を置換した <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)由来の成分と考えられる。 $\omega_{Q1}$ ,  $\omega_{Q2}$  の成分は値が 0 ではないことから、格子間隙を占有しているか、もしくは近傍に欠陥が存在する Sr, Ti サイトを占有している可能性が挙げられる。1000 K では指数関数的に減衰する成分と  $\omega_{Q3} = 0$  Mrad/s の 2 つの成分が観測された。指数関数的に減衰する成分は、<sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)プローブ核の外場が時間的に変動する場合に観測される現象である。従って、<sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In)が核外場から動的な摂動を受けていると考えられる。発表ではこの動的摂動についてより詳細に議論する。

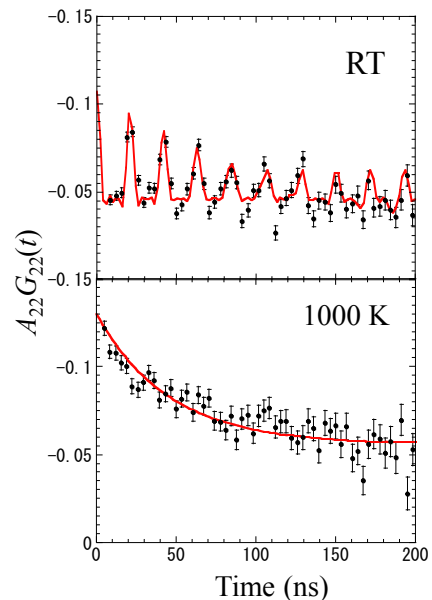


Fig.1 TDPAC spectra of <sup>111</sup>Cd(←<sup>111</sup>In) in SrTiO<sub>3</sub> at room temperature and at 1000 K

【緒言】酸化亜鉛 (ZnO) への不純物ドナーの導入によって電気伝導性が向上することは広く知られているが、機能性材料への応用のためには、不純物の状態を制御することが喫緊の課題である。我々は、ZnO に In を不純物ドナーとして導入することで、電気伝導性の向上を目指しており、本研究室の先行研究において微量の In を ZnO 中に均一に拡散させることに成功した[1]。本研究では不純物 In の導入によって電気伝導率を向上させることを目的とし、さらに高濃度の不純物 In の ZnO 中への固溶を目指した。ZnO 中における In の状態は  $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブの摂動角相関法(PAC 法)によって観察し、同条件で処理した ZnO の電気伝導性との相関を調べた。

【実験】Zn と In を目的の原子数比(Zn:In = 99.5:0.5)となるように ZnO と  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を秤量・混合し、空気中の固相反応で In を導入した。得られた試料(IZO)に対し  $^{111}\text{In}$  塩酸溶液を滴下した後、空气中 1373 K で 2 時間焼成した。その後さらに真空中 1273 K で 2 時間ずつ試料を焼成していき、2 時間焼成するごとに PAC 測定を室温で行い、ZnO 中不純物 In の存在状態の焼成時間依存性を観察した。また、上記と同条件で調整し処理を行った ZnO に対し電気伝導度測定を行い、ZnO の電気伝導率の真空中での焼成時間依存性を調べた。

【結果】Fig.1 に IZO の PAC スペクトルにおいて観測された二つの成分の成分強度の焼成時間依存性を示す。真空中における焼成時間が增加するに従って凝集相成分は減少し、反対に Zn 置換成分は増加する傾向が観測された。凝集相成分とは ZnO と In によるスピネル型の構造体(凝集相)の成分、Zn 置換成分は In が Zn サイトを置換している成分である[1]。この観測結果は空气中焼成により形成した凝集相が真空中での焼成により解離し、In が熱拡散によって Zn サイトに移動することを示唆している。Fig.2 は IZO の電気伝導率の真空中における焼成時間依存性を示している。真空中における焼成時間と共に電気伝導率が増加する傾向が観測された。Fig.1 と Fig.2 より、Zn 置換成分の成分強度と ZnO の電気伝導率との間に正の相関があり、Zn サイトに In を拡散させることにより電気伝導率が向上することが明らかとなった。

[1]W. Sato, H. Shimizu, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo, J. Appl. Phys. **124**, 105101 (2018)

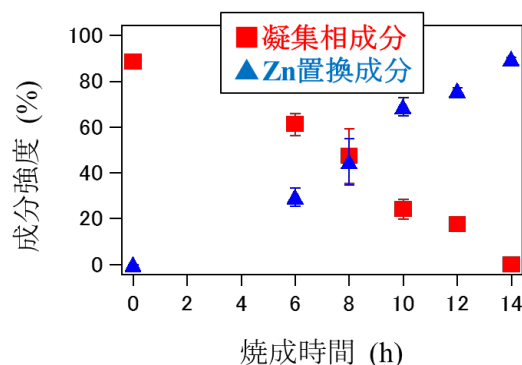


Fig.1 各成分強度の焼成時間依存性 (焼成条件：1273 K, 真空中)

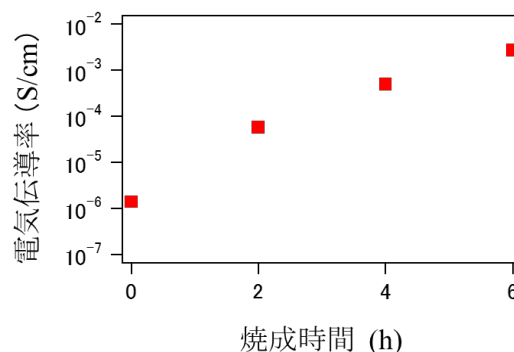


Fig.2 電気伝導率の焼成時間依存性 (焼成条件：1273 K, 真空中)

## 2B04

### ポリエチレンの放射線照射後のゲル分率の変化：陽電子消滅寿命測定法による評価

(東北大院理<sup>1</sup>、原子力機構<sup>2</sup>、東北大高教機構<sup>3</sup>)○北田直也<sup>1</sup>、岡壽崇<sup>2</sup>、奥津賢一<sup>1</sup>、山下琢磨<sup>3,1</sup>、木野康志<sup>1</sup>、関根勉<sup>3,1</sup>

#### 【緒言】

高分子材料は原子力発電所や加速器において絶縁体やケーブル被覆材として広く使われており、長期間厳しい放射線にさらされ、酸化や切断によって劣化が起こる。これは施設の安全性にとって重要な問題になる。我々はこれまでに放射線照射ポリエチレンを対象に、陽電子消滅寿命測定法 (PALS) による劣化の評価を試みてきた。PALS は、試料内部のナノスケールの空隙を非破壊で測定できるほぼ唯一の方法である。電子と陽電子で形成されるポジトロニウムのうち、スピン三重項のオルトポジトロニウム (*o*-Ps) の寿命と生成の相対強度を PALS により測定した。ゲル分率測定は、高分子の架橋度を評価する指標として知られているが、試料を有機溶媒に溶解させる破壊的測定法である。高密度ポリエチレン (HDPE) では電子線照射後に、時間経過とともに架橋の度合が減少し、これと相関して *o*-Ps の相対強度が減少した<sup>1</sup>。本研究では、分子量が 100 万以上の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)、分子量が 30 万程度の HDPE、分子鎖に分岐のある低密度ポリエチレン (LDPE) にそれぞれ  $\gamma$  線照射し、これらの試料のゲル分率測定を行い放射線による劣化を調べ、PALS による非破壊分析による評価と比較した。

#### 【実験】

UHMWPE、HDPE、LDPE それぞれに対し、量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所において真空・室温下でガンマ線を 100-1500 kGy 照射した。これらの試料をゲル分率測定と PALS を行った。最初の測定時に大気開放し、大気中・室温で保管し、経時変化を測定した。ゲル分率の測定では試料を *p*-キシレンで加熱しながら 24 時間溶解させ、溶解前後の質量比から求めた。PALS では <sup>22</sup>Na を  $\beta$  線源として使用し、 $\beta$  壊変に伴い放出される  $\gamma$  線と試料内から放出される対消滅の  $\gamma$  線の時間差を計測し陽電子寿命スペクトルを得て、寿命が 1 ns 以上の寿命を持つ成分を *o*-Ps 成分とした。

#### 【結果・考察】

HDPE、LDPE はゲル分率が 0-100% の間で、UHMWPE ではゲル分率が 80-100% の間でそれぞれ変化した。これらの変化と *o*-Ps の相対強度との間に相関が見出された。一方、*o*-Ps 寿命は、線量や時間経過に対して変化はなかった。つまり経時変化による酸化やそれに伴う分子鎖切断などの構造変化は、*o*-Ps の生成過程に影響し、生成した *o*-Ps が高分子内の空隙で消滅する過程には影響しないことが示唆された。時間経過とともに、高分子内に取り込まれた酸素による酸化によってカルボニル基が生成し<sup>1</sup>分子鎖が切断され、架橋の度合が低下し、ゲル分率が低下したと考えられる。また、*o*-Ps 生成がカルボニル基によって阻害され、*o*-Ps の相対強度も減少したと考えられ、この機構によりゲル分率測定と PALS の *o*-Ps 相対強度の間に相関関係が見られた。今回の結果から、PALS は、ゲル分率測定に代わる非破壊の高分子の放射線劣化に有効な分析法となる。

【参考文献】 1 K. Onodera, T. Oka, Y. Kino, T. Sekine, *J. Phys.: Conf. Series* **791** (2017) 012026.

Change in gel fraction of polyethylene after irradiation: Evaluation by positron annihilation lifetime spectroscopy  
KITADA, N., OKA, T., OKUTSU, K., YAMASHITA, T., KINO, Y., SEKINE, T.



## 2B05

### ミュオン特性 X 線測定による鉄の酸化反応の追跡

(阪大院理<sup>1</sup>、京大複合研<sup>2</sup>、阪大 RCNP<sup>3</sup>、大同大教養部<sup>4</sup>)○梶野芽都<sup>1</sup>、  
二宮和彦<sup>1</sup>、工藤拓人<sup>1</sup>、寺田健太郎<sup>1</sup>、稲垣誠<sup>2</sup>、佐藤朗<sup>1</sup>、友野大<sup>3</sup>、  
川島祥孝<sup>3</sup>、酒井陽一<sup>4</sup>、高山努<sup>4</sup>、篠原厚<sup>1</sup>

**【緒言】** 負ミュオン(以下、単にミュオンと書く)は電子と同じように原子核に束縛され、ミュオン原子と呼ばれる原子を形成する。ミュオン原子の形成時、ミュオンは主量子数の大きい外殻のミュオン原子軌道に捕獲され、その後ミュオン特性 X 線を放出しながら 1s 状態へとカスケード遷移する。ミュオンは電子の 207 倍大きな質量を持っているために、束縛エネルギーは 207 倍となり、ミュオン特性 X 線は非常に高エネルギーで透過力が高い。そのため、ミュオン特性 X 線による試料内部の非破壊分析法の開発が進められており、考古学分野等の貴重試料への適用で注目されている[1]。

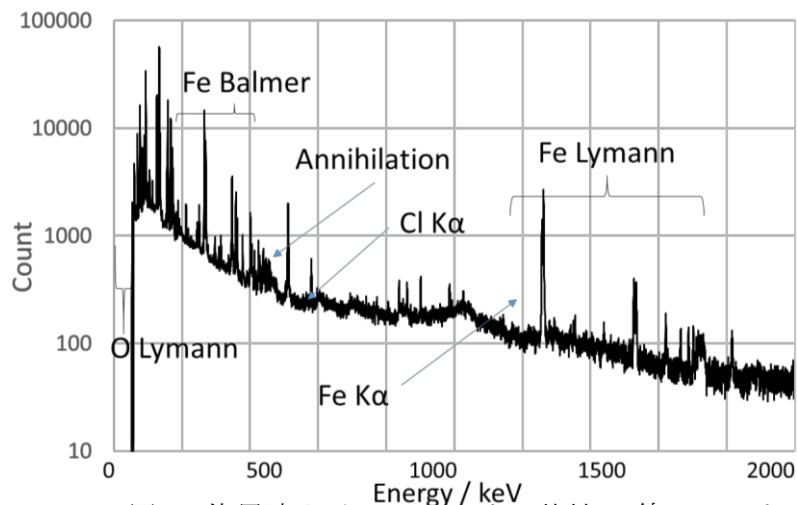
一方、ミュオン原子形成過程には化学的な影響があることが知られている。化学状態によりミュオンが捕獲される状態がわずかに変化し、ミュオン特性 X 線の  $K_{\alpha}$  線と  $K_{\beta}$  線の放出比率などが化学状態により異なる。そのため、ミュオン特性 X 線の放出確率を詳細に調べることで、元素分析のみならず化学状態分析が可能であると期待される。本研究では Fe に着目し、その酸化反応をミュオン特性 X 線の測定から追跡した。

**【実験】** ミュオン照射実験は大阪大学核物理研究センター(RCNP)内のミュオンビーム施設 MuSIC にて実施した。使い捨てカイロ(アイリス・ファインプロダクツ製「貼れないカイロレギュラー」)の酸化反応にあわせて 12 時間ミュオンを照射し、発生したミュオン特性 X 線を連続的に Ge 検出器で測定した。また、酸化していない金属鉄及び完全に酸化が終了したカイロ(使用済カイロ)についてもそれぞれ 3 時間程度分析した。これとは別に、カイロの時間ごとの化学状態の変化をメスbauer測定にて調べた。

**【結果・考察】** 使用済カイロのミュオン特性 X 線スペクトルを図 1 に示す。カイロに含まれる元素である Fe, O, Cl に由来するミュオン特性 X 線が同定され、これとメスbauer測定の結果から Fe の化学形は  $\beta$ -FeOOH であると決定した。本研究では Fe の KX 線について、試料ごと、また酸化反応時間ごとに X 線強度を決定し、全 KX 線強度に占める  $K_{\alpha}$  X 線強度が金属鉄では 67.4(7)%であったのに対し使用済みのカイロでは 73.7(7)%であった。酸化反応時間依存を調べると、酸化反応が進行するにつれて  $K_{\alpha}$  X 強度は増加し使用済みのカイロの値に近づくことが分かり、その時間変化の様子はメスbauer測定による分析結果と整合した。

#### 【参考文献】

図 1: 使用済カイロのミュオン特性 X 線スペクトル  
[1] K. Ninomiya *et al.*, *Anal. Chem.* **87** 4597-4600 (2015)



Observation of oxidation reaction of metal iron by muonic X-ray measurement

KAJINO, M., NINOMIYA, K., KUDO, T., TERADA, K., INAGAKI, M., SATO, A., TOMONO, D., KAWASHIMA, Y., SAKAI, Y., TAKAYAMA, T., SHINOHARA, A.

## 2B06

### CdTe 検出器を用いた負ミュオンによる非破壊三次元イメージング法の開発

(阪大理<sup>1</sup>、Kavli IPMU<sup>2</sup>、JAXA<sup>3</sup>)○邱 奕寰<sup>1</sup>、梶野 芽都<sup>1</sup>、篠原 厚<sup>1</sup>、二宮 和彦<sup>1</sup>、武田 伸一郎<sup>2</sup>、桂川 美穂<sup>2</sup>、都丸 亮太<sup>2</sup>、藪 悟郎<sup>2</sup>、長澤 俊作<sup>2</sup>、高橋 忠幸<sup>2</sup>、渡辺 伸<sup>3</sup>

**【緒言】** 試料を破壊せずに、物質内部の元素を分析する手法は、考古物や地球外物質など貴重な試料を扱う分野において有用である。我々は高強度の負ミュオンビームを使って、非破壊の元素分析法の開発を行ってきた。ミュオン特性 X 線は電子の特性 X 線に比べエネルギーが 200 倍高く透過力の高い X 線を利用することにより、物質の深部に存在する元素を分析することが可能である。

近年、宇宙観測実験用に位置分解能が優れた二次元テルル化カドミウム検出器(以下 CdTe 撮像検出器)が実用化された。本研究ではこの検出器によるイメージング法と、負ミュオンビームによる元素分析法で実用化されている深度分析を組み合わせることで、非破壊 3 次元イメージング法を確立することを目的にする。CdTe 撮像検出器を用いた負ミュオンビーム実験と、実験データの妥当性を評価するため、素粒子、医療や天文学分野でよく使われている Geant4 プログラムによるシミュレーション実験を行った。

**【実験】** 2020年3月、J-PARC 加速器施設において、ポリプロピレン製のボールへの高強度ミュオンビームの照射実験を行った。実験セットアップを図1で示す。ビーム中心に合わせて置いたサンプルを30分ごとに22.5度ずつ回転させ、CdTe 撮像検出器でミュオン特性 X 線を測定した。

**【結果と考察】** 試料由来の炭素から放射したミュオン特性 X 線である 75 keV エネルギー領域を選択することで、二次元イメージの再構成を行った。さらに異なる角度で取得した全16個イメージ像を用いることで、コンピュータ断層撮影の技術で二次元イメージを三次元空間に逆投影し、ミュオン特性 X 線による

3D イメージ像を作成した。その結果、直径 12.7mm のポリプロピレン製のボールの立体像を再現することができ、CdTe 撮像検出器で 3D イメージングが可能であることを示した。現在、より詳細なイメージを作成するために CdTe 撮像検出器の量産機の開発とともに、専用の検出器システムの検討が進んでいる。また、これらの実験におけるセットアップを Geant4 プログラム上において再現し、シミュレーション実験を行った。実験結果を再現するシミュレーション結果が得られたことに加えて、バックグラウンドの由来の評価を行った。

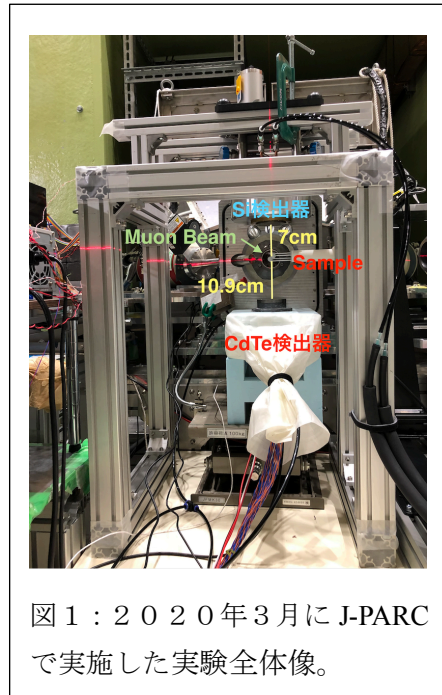


図1：2020年3月に J-PARC で実施した実験全体像。

Development of non-destructive 3D image method using muon beams with CdTe Double-sided Strip Detector.

Chiu I., Kajino M., Shinohara A., Ninomiya K., Takeda S., Katsuragawa M., Tomaru R., Yabu G., Nagasawa S., Takahashi T., Watanabe S.

【序論】逆スピネル型構造の四酸化三鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) は、Fe 原子が存在し得るサイトにおいて多数の空格子点を有することから、そのサイトへの不純物元素のドーピングによって磁性や電気伝導性を制御する試みが盛んに行われている。先行研究において、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中に非磁性のインジウム (In) が極微量 (~100ppt) の不純物として導入された場合、室温において In は四面体格子上の Fe 位置 (A サイト) に存在することを示唆する結果が得られたが[1]、巨視量の不純物 In が導入された場合、その占有状態については未だ明らかになっていない。そこで本研究では、空格子点を高感度に観察できる陽電子消滅分光法と Fe の占有状態を観察できる <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法を採用して、不純物として導入した In 原子の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中での存在状態の濃度依存性を調べた。

【実験】Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を目的の In 濃度 (0.5 ~ 8 at.%) となるようにそれぞれ混合し、錠剤成型後、石英管に真空封入して 1,373 K で 48 時間焼成した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定によって二次相の有無、ならびに格子定数の変化を確認した後、室温で PALS 測定、DBS 測定および <sup>57</sup>Fe メスバウアー分光測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に PALS 測定の結果を示す。固溶させた In の量の増加に伴い、空格子点で消滅した成分の陽電子寿命が徐々に減少する傾向が観測された。この結果はイオン半径の大きな In が Fe 位置を置換したことによって In に隣接している酸素原子が圧迫され、その酸素原子によって囲まれている空隙の体積が縮小したことを示唆している。さらに、Fe、In とイオン半径の異なる不純物元素 (Ga、Co) を混合した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の陽電子寿命を測定することで、イオン半径と寿命の増減の関係性を確認した。

DBS 測定で得られた結果は、In が 8 at.% 導入された試料において高い運動量を持つ電子との消滅割合の増加を示した。これは空隙体積が縮小したことにより、陽電子と酸素原子の原子核近傍に存在する内殻電子との消滅割合が増加したことを示しており、PALS 測定と整合する結果である。

Fig. 2 にメスバウアー測定で得られた Fe のサイト占有比を示した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中で In 量の増加に伴い、Fe の A サイト成分の減少が観測された。これは導入した In が A サイトの Fe と置換していることに起因している。また、スペクトルから得られた異性体シフト、超微細場の値についても In が置換していることを示唆する結果が得られた。

[1] W. Sato *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 145104 (2016).

[2] H. Shimizu *et al.*, Appl. Rad. Isot. **140**, 224 (2018).

Residential Site of Impurity In Atoms in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Observed by Means of Positron Annihilation Spectroscopies and Mössbauer Spectroscopy  
ISHIZAKI, R., SHIMIZU, H., SATO, W.

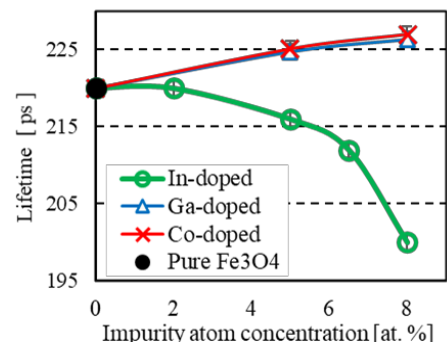


Fig. 1 In / Ga / Co doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の空格子点の陽電子寿命

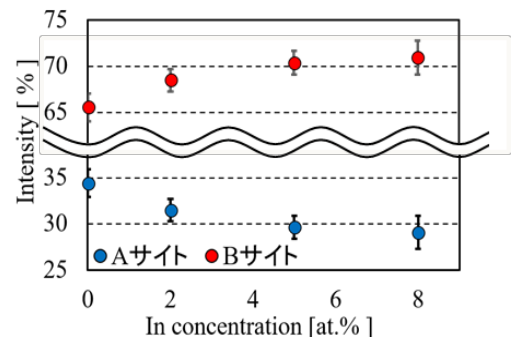


Fig. 2 In doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のメスバウアー測定での Fe サイト占有比

**【緒言】** Hofmann 型構造とは、Fe・Ni・Cd などの中心金属のエクアトリアル位に直線二配位の  $[M(CN)_2]$  ( $M = Ag, Au$ ) または平面四配位の  $[M(CN)_4]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) が配位し、アキシアル位にピリジン系配位子が配位した Fig. 1 のような 2 次元層状構造のことである。次に、スピncrossオーバー現象とは、温度や圧力・光などの要因により中心金属の電子配置が高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態の間で可逆的に変化する現象のことを指す。鉄由来の SCO 現象を示す錯体において、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法による研究が当研究室によるものを含め数多く行われている<sup>1)</sup>。これは、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトルの異性体シフト・四極子分裂の幅・分裂数が鉄の価数、スピン状態、鉄周辺の環境に依存するため、SCO 現象による中心鉄の環境変化を分析することが可能であるためである。今回私は、Fe-Ag 系 Hofmann 型錯体  $\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  を合成し、その物性を調べた。

**【実験】** 錯体は直接法により合成した。まず、Fe(II)源である Mohr 塩を容器中で水に溶解し、そこに配位子、シアン化銀カリウム水溶液の順に滴下し、生じた沈澱を濾過した。生成物については、元素分析により目的の組成であることを確認した。得られた錯体について、磁化率測定・結晶構造解析及び  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 測定を行った。まず、磁化率測定では、この錯体はヒステリシスのある 1 段階のスピン転移を示した。次に、単結晶構造解析により、この錯体は Hofmann 型構造をとっており、構造中のピリジン環の窒素原子のうちメチル基の向かい側の N 原子は中心鉄原子に配位し、メチル基に隣接した N 原子は架橋配位子  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  中の Ag 原子と接近していた。また、相転移が 140 K と 130 K の間で起きていることも明らかになった。最後に、この錯体について  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 測定を行ったところ、Fig. 2 のような 130 K から 140 K の間でヒステリシスを持たないスペクトル変化を示した。

これは Fig. 3 に示すように磁化率測定の結果とは異なるものであり、これが生じた原因として Mössbauer 測定では熱平衡に達してから測定したのに対し、磁化率測定では  $2 \text{ K min}^{-1}$  で走査測定したことにより完全に SCO 現象を起こすよりも早く温度が下がったためであると考えられる。このことを確かめるために、より遅い走査速度で磁化率測定を行う予定である。

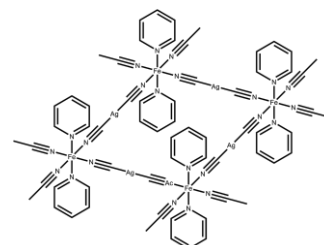


Fig. 1. Hofmann 型構造

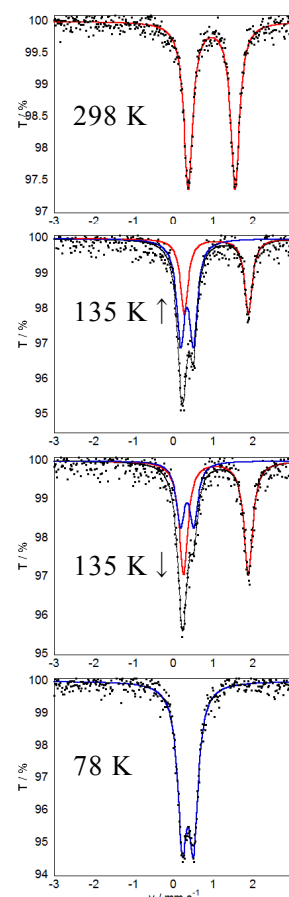


Fig. 2. Mössbauer スペクトル

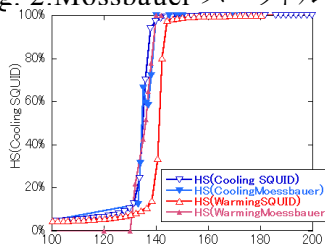


Fig. 3. 転移率の比較

1) T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, 238, 1 (2017).

## 【緒言】

Na イオン電池はその原料の豊富さから Li イオン電池に代わる次世代電池として期待されている。 $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  はナトリウム過剰層状酸化物の一種であり、Na イオン電池の正極材料として有望である。メスバウアー分光法は充放電による Ru イオンの酸化状態を評価する有用な手段である。 $^{99}\text{Ru}$  メスバウアースペクトルの測定は遷移エネルギーが高い(89.7 keV)ため測定が低温に限られるため、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を用いて Ru サイトの酸化状態の温度依存性を評価するために  $^{57}\text{Fe}$  をドーピングした  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  を調整した。本研究では、電気化学的処理を行った  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  に対して、 $^{99}\text{Ru}$  および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法、X 線回折を行なったので報告する。

## 【実験】

$\text{RuO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  を組成比に合わせて混合し、 $850^\circ\text{C}$ 、Ar 雰囲気中で 12 h または 48 h 焼成し、試料を調整した。理研 AVF サイクロトロンを用いて  $^{99}\text{Ru}(p, n)^{99}\text{Rh}$  反応により  $^{99}\text{Rh}$  ( $T_{1/2} = 15.0$  d) を生成した。線源、試料共に液体ヘリウムクライオスタッド中で 4.2 K に冷却し、 $^{99}\text{Ru}$  メスバウアースペクトルを得た。電気化学処理は  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  80 wt%、アセチレンブラック 10 wt%、PVDF 10 wt% を混合し、塗布した Al 箔を正極、カーボンを負極とし、電解質は 1M  $\text{NaBF}_4$  (EC : DMC = 1 : 1 容量比) を用いて、4V の直流電流を印加した。

## 【結果・考察】

$\text{Na}_2\text{Ru}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  は X 線回折より、 $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  に帰属される単一相であることを確認した。Fig. 1 に充電前後の  $\text{Na}_2\text{Ru}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  の  $^{99}\text{Ru}$  メスバウアースペクトルを示す。充電前後のスペクトル共に Doublet2 成分で解析した。A は  $I.S. = -0.30(1)$  mm/s、 $Q.S. = 0.26(1)$  mm/s であり、 $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  に一致した。B は周囲に Fe が存在する環境を表している。充電後のスペクトルでは C は  $I.S. = -0.16(2)$  mm/s、 $Q.S. = 0.33(4)$  mm/s、D は  $I.S. = -0.10(3)$  mm/s、 $Q.S. = 1.38(5)$  mm/s となり、明らかに Ru イオンは酸化されていることが示された。充電による Na 欠損での Ru イオンの価数変化、構造変化について  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光と合わせて議論する。

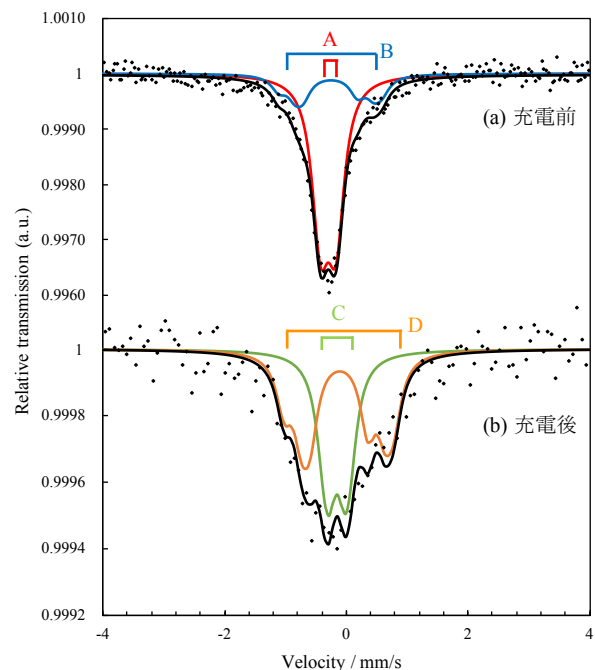


Fig. 1  $\text{Na}_2\text{Ru}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  の  $^{99}\text{Ru}$  メスバウアースペクトル (測定温度: 5 K)

[1] M. de Boisse *et al.* *Nat. Commun.* 7, 11397 (2016).

Mössbauer spectroscopic studies of  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  of sodium-ion battery electrode  
Hamano, K., Kobayashi, Y., Haba, H., Ueno, H.

## 2B10

### アルカリハライドにイオン注入した $^{57}\text{Fe}/^{57}\text{Mn}$ インビーム・メスバウアースペクトル

(電通大院基盤理工<sup>1</sup>、理研仁科センター<sup>2</sup>、ICU<sup>3</sup>、東理大理<sup>4</sup>、阪大院理<sup>5</sup>、金沢大院理<sup>6</sup>、日大医<sup>7</sup>、放医研<sup>8</sup>) ○喜地雅人<sup>1</sup>、濱野健太郎<sup>1</sup>、高濱矩子<sup>1</sup>、佐藤方実<sup>1</sup>、小林義男<sup>1,2</sup>、久保謙哉<sup>3</sup>、山田康洋<sup>4</sup>、三原基嗣<sup>5</sup>、佐藤渉<sup>6</sup>、長友傑<sup>2</sup>、岡澤厚<sup>7</sup>、佐藤眞二<sup>8</sup>、北川敦志<sup>8</sup>

#### 【緒言】

インビーム・メスバウアー分光法は、短寿命メスバウアー親核  $^{57}\text{Mn}$  (半減期 1.45 分) を固体試料中へ直接注入し、 $\beta$  壊変で生成したプローブ核  $^{57}\text{Fe}$  から放出されるメスバウアー  $\gamma$  線の共鳴吸収をオンラインで測定する方法である。検出されたメスバウアースペクトルから、「孤立した  $^{57}\text{Fe}$  原子」の電子状態を知ることができる。

アルカリハライドは主にレーザーなどの光学材料として用いられている。光学材料は製造工程の際に不純物として鉄が混入するため、可視光透過率が低下してしまう問題がある。光学材料を高効率で使用するためには、高純度の必要があるが、微量不純物の定量は非常に難しく、どのような挙動をするかわかっていない。そこでインビーム・メスバウアー分光法と DFT 計算を用いて、アルカリハライド内の不純物のミクロな挙動や化学状態、配位環境などの知見を深めることを目的として研究をおこなった。

#### 【実験】

実験は、放射線医学総合研究所の重イオン加速器施設 HIMAC でおこなった。一次ビーム  $^{58}\text{Fe}$  と生成標的  $^9\text{Be}$  との入射核破砕反応により得た多数の不安定短寿命核の中から  $^{57}\text{Mn}$  を破砕片分離装置で最適化した。 $^{57}\text{Mn}$  を最適化後、適当な厚さの減衰板を通過させて試料へ直接打ち込んだ。メスバウアー  $\gamma$  線の測定は平行平板電子なだれ型検出器 PPAC を用いておこなった。[1]

#### 【結果・考察】

アルカリハライド LiF、NaF、NaCl、KCl のインビーム・メスバウアースペクトルを得た。得られたスペクトルはいずれも一つのシングレットと二つのダブルットの三成分で解析できた。得られたメスバウアーパラメータと DFT 計算から、Fe 原子の占有位置はカチオン置換位置で、シングレットは欠陥無しの成分、二つのダブルットは欠陥ありの成分であると同定できた。また、NaCl 型の構造をもつ LiF、NaF、NaCl、KCl それぞれのスペクトルの類似性・相違性を議論する。

[1] 小林義男, 表面化学, **31**, 230-236 (2010).

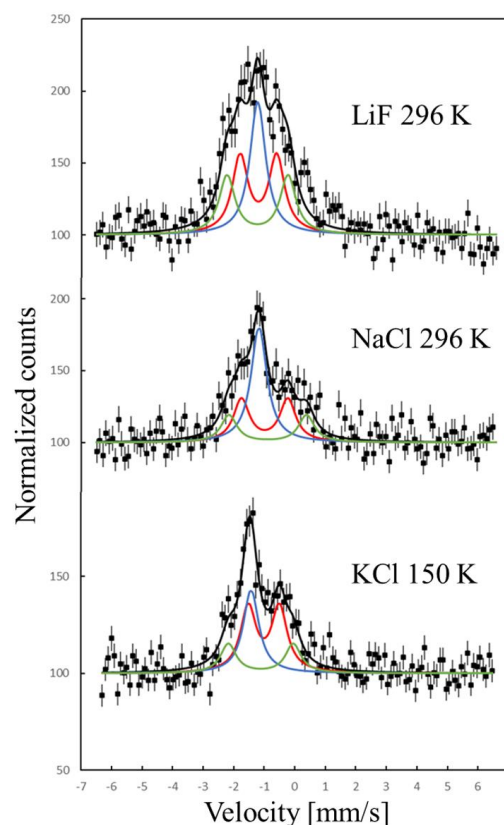


図 1 : アルカリハライドの  
インビーム・メスバウアースペクトル

In-beam Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Fe}$  after  $^{57}\text{Mn}$  implantation in alkali halides

Kiji M., Hamano K., Takahama N., Sato M., Kobayashi Y., Kubo M. K., Yamada Y., Mihara M., Sato W., Nagatomo T., Okazawa A., Sato S., Kitagawa A.

## 【緒言】

コバルトフェライト  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  は  $0 \leq x \leq 1$  の範囲においてキュリー温度  $T_c = 793 \sim 858$  K をもつフェリ磁性酸化物であり、コバルトに由来する高い磁気異方性を有することが知られている。近年では、その半導体的特性からスピントロニクス分野での応用が期待されており、磁性や電気伝導性の向上に関する研究が盛んに行われている。しかし、Co の占有位置やそれらの磁性への寄与に関する詳細は未だ解明されていない。本研究では、<sup>57</sup>Co 発光型・<sup>57</sup>Fe 透過型メスバウアー分光法を用いて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中の <sup>57</sup>Fe ( $\leftarrow$  <sup>57</sup>Co) プロブ核位置での局所場の情報を基に Co 占有サイトの同定を試みた。

## 【実験】

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末を目的の割合となるよう秤量・混合し錠剤成型した後、1273 K で48時間焼成し  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を作製した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と作製した  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  に <sup>57</sup>Co 塩酸溶液を滴下し、1373 K で2時間熱拡散させた後、7~295 K の温度範囲で <sup>57</sup>Co 発光型メスバウアー分光測定を行った。また、<sup>57</sup>Fe 透過型測定も同じ温度範囲において行った。各焼成は試料を石英管中に真空封入した状態で行った。

## 【結果と考察】

Fig. 1 に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の <sup>57</sup>Fe 透過型測定と <sup>57</sup>Co 発光型測定により得られたメスバウアー分光スペクトルを示す。解析の結果、各成分の面積比から大多数の Co が B サイトを占有していることが明らかとなった。また、B サイトに帰属される成分が 2 成分観測され、両者の面積比は <sup>57</sup>Fe 透過型測定と <sup>57</sup>Co 発光型測定の間で一致した。B サイトの超微細場は A サイトの状態を反映しており、複数の B サイト成分の存在は一部の Co が A サイトを占有していることを示唆している。スピネル型構造において B サイトカチオンは酸素原子を介して 6 個の A サイトカチオンと隣接しており、このサイトを第二近接 A サイトとよぶ。Co が A サイトに存在する場合、6ヶ所の第二近接 A サイトを占有する Fe と Co の組み合わせから、B サイトには 7 種類の環境が考えられる。6ヶ所の第二近接 A サイト全てを Fe が占有しているものを  $B_0$ 、1ヶ所以上を Co が置換しているものを  $B_1$  として B サイト成分を帰属した。第二近接 A サイトを占有する Co の理論的な確率分布とフィッティングの結果から、 $7.5 \pm 0.5\%$  の Co が A サイトを占有しているの見積もられた。

本発表ではスペクトルの温度変化や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の <sup>57</sup>Co 発光型測定の結果についても議論する。

Identification of Co sites in spinel ferrite by means of <sup>57</sup>Co emission Mössbauer spectroscopy  
SAKAGUCHI, M., TAKENAKA, S., SATO, W.

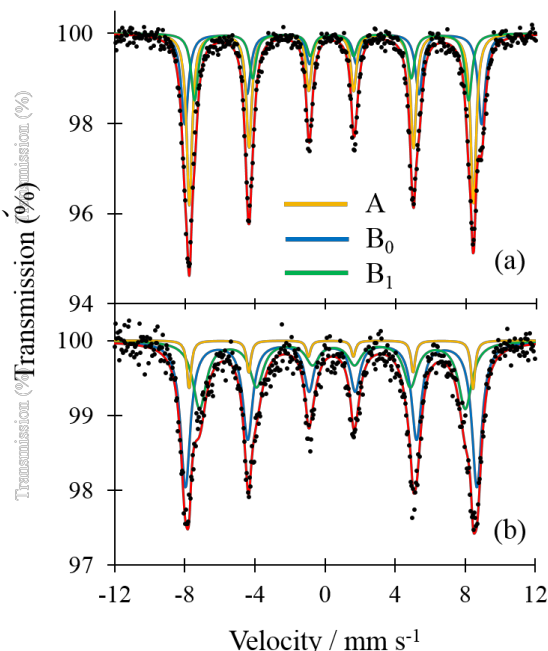


Fig. 1 室温における  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の (a) <sup>57</sup>Fe 透過型測定と (b) <sup>57</sup>Co 発光型測定により得られたメスバウアー分光スペクトル