



電気分解電極中におけるLi同位体の核反応分析

能見, 貴佳
杉原, 拓真
谷池, 晃
古山, 雄一
北村, 晃

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 05 <商船・理工論篇>:33-40

(Issue Date)

2008-07

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81001092>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81001092>



電気分解電極中における Li 同位体の核反応分析

Nuclear reaction analysis of Li isotopes in a Ni cathode used in electrolysis of aqueous Li_2SO_4 solution

能見 貴佳、杉原 拓真、谷池 晃、古山 雄一、北村 晃

Takayoshi NOHMI, Takuma SUGIHARA, Akira TANIKE, Yuichi FURUYAMA, Akira KITAMURA

(2007年4月25日受理)

Abstract

A successful application of the electrostatic accelerator, 1.7-MV Tandem Pelletron 5SDH-2, is demonstrated. Nuclear reaction analyses (NRA) using reactions ${}^7\text{Li}(p,2\alpha)$ and ${}^6\text{Li}(d,2\alpha)$ have been performed to reveal reliable isotopic abundance ratio of ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ in Ni thin-film electrodes deposited on PTFE sheets which had been employed as the cathodes in electrolysis of aqueous Li_2SO_4 solution. The reliable conclusion was obtained by simultaneously analyzing Li_2CO_3 and PTFE sheets as reference samples, the former having Li with natural abundance ratio and the latter producing α particles by ${}^{19}\text{F}(p,\alpha)$ or ${}^{19}\text{F}(d,\alpha)$ reaction which could disturb the charged particle spectra to be analyzed.

(Received April 25, 2008)

1. 序論

岩手大学工学部電気電子工学科山田弘教授より電気分解電極試料中の Li 同位体分析を依頼された。当該試料は Li 化合物を電解質とする水溶液の電気分解陰極として用いられた Ni 蒸着 PTFE (テフロン) 板である。使用後、Ni 蒸着膜の組成分析を TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法) によって行ったところ、Ni 蒸着膜陰極に取り込まれた Li の同位体組成が自然界のそれと異なることを示唆する結果が得られた^[1]というものである。

Li 同位体組成分析には MeV イオンビームを用いた核反応分析法 (Nuclear Reaction Analysis; NRA) が最適であり、本研究科のタンデム静電加速器 PELLETRON 5SDH-2 の汎用分析セッションにそのためのハードウェア及びソフトウェアが整備されている。そこで、依頼された 4 枚の試料、即ち 2 枚の電気分解電極試料 (a1:Nif12E と a2:Nif14E)、及びそれらの対照試料 (b1:Nif11R と b2:Nif13R) のほか、Li 標準試

料として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、並びに PTFE 板を対照試料として、Li 同位体組成分析を行った。実験は二度にわたり、(a1,b1)試料は第一次分析、(a2,b2)試料は第二次分析において行った。

Li_2CO_3 標準試料は、Li の同位体組成が天然組成 (${}^6\text{Li}$:7.59%、 ${}^7\text{Li}$:92.41%) であり、測定結果から分析試料のより正確な ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の同位体比を求める為に使用する。テフロン板は NRA 分析における Li 起源荷電粒子スペクトルに対する ${}^{19}\text{F}(p,\alpha)$ 反応や ${}^{19}\text{F}(d,\alpha)$ 反応生成粒子の影響を確認する為の比較試料である。

2. 実験装置と試料

2-1. 加速器分析体系

本研究では Ni 薄膜電気分解電極試料中の Li 同位体組成分析のために、二種類の核反応を利用する。即ち、 ${}^6\text{Li}$ の分析のためには ${}^6\text{Li}(d,2\alpha)$ 反応、 ${}^7\text{Li}$ の分析には ${}^7\text{Li}(p,2\alpha)$ 反応を用いる。

Fig.1 に NRA の分析体系を示す。タンデム・バンデグラフ型静電加速器によって加速され

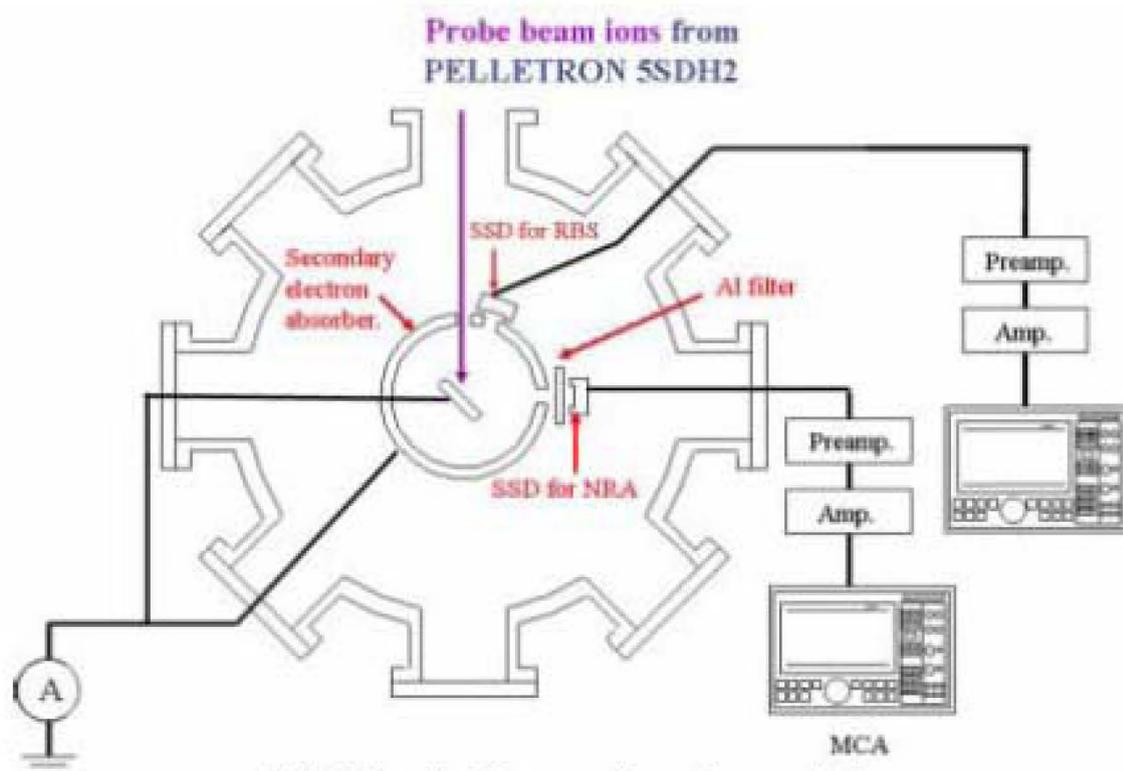


Fig.1. Schematic of Apparatus for accelerator analysis.

た陽子ビーム、或いは重陽子ビームは、M30 真空容器入口で円形アパーチャによって直径 0.5mm に整形される。

試料から放出される散乱粒子と核反応生成粒子のエネルギー分布を測定するため、シリコン表面障壁型検出器(SSBD)が $+90^\circ$ (NRA-SSBD)と $+165^\circ$ (RBS-SSBD) に設置されている。NRA-SSBD の前面には Al フィルタが設置されている。試料台はチェンバー中央に配置されており、試料台を回転させることにより入射角を自由に変化させることが可能になっている。

イオンビーム照射時には試料から多数の二次電子が発生する。電流値測定による入射粒子数計測に影響を与えないように、二次電子を吸収するための二次電子吸収管を設置している。第一次分析における SSBD の有効立体角はこの吸収管に取り付けられた $2.0\text{mm}\phi$ (RBS-SSBD) 又は $3.1\text{mm}\phi$ (NRA-SSBD) のアパーチャで決まり、それぞれ $8.7 \times 10^{-3}\text{sr}$ と $2.1 \times 10^{-3}\text{sr}$ である。第二次分析の ^6Li 分析においては、大きな立体角で NRA を行うためにこの二次電子吸収管を取り外して $1.8 \times 10^{-3}\text{sr}$ とし、一方 RBS-SSBD はバイルアップを極力抑えたスペクトルを得るため

に検出器前面に $0.3\text{mm}\phi$ アパーチャを設置して $7.9 \times 10^{-4}\text{sr}$ とした。

2-2 分析試料

分析対象は岩手大学より委託された4つの試料 Ni12E, Ni11R, Ni14E, 及び Ni13R に加え、本研究室で用意した Li_2CO_3 標準試料と PTFE 板の計 6つの試料である。委託された分析試料は Ni でニッケル、f で foil, E で Electrolysis, R で Reference を意味して命名されている。つまり Ni12E と Ni14E 試料は、ニッケル蒸着を行いつつ硫酸リチウム (Li_2SO_4) 軽水溶液中で電気分解を行った試料であり、Ni11R と Ni13R 試料は、ニッケル蒸着は行ったが Li_2SO_4 電解液に浸漬しただけで電気分解を行わなかった参照試料であることを意味している。

Ni12E 試料は Li_2SO_4 軽水溶液中で2週間電気

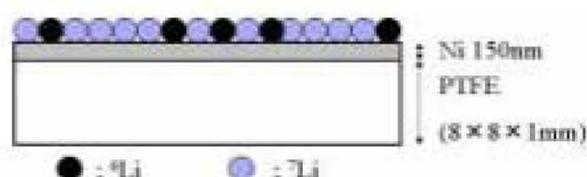


Fig.2. Schematic of the sample Ni12E.

分解を行った際の陰極である。テフロン基板 (8×8×1mm)上に約 15nm の厚さのニッケル蒸着が行われている。同様にして製作され電気分解に供された試料は岩手大学において TOF-SIMS による Li 分析が行われている。電気分解実験の前後における Li 量の差が陰極の Nif12E に付着していると仮定すると、試料表面に付着している Li の面密度はおよそ $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ と予測されている。

一方 Nif14E 試料は Nif12E 試料とは別の時期に作製され同様の実験で用いられた試料である。電気分解の期間は Nif12E 試料より長い、17 日間である。付着 Li 面密度は $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ と予測されている。

これらの対照試料として Nif11R と Nif13R はそれぞれ Nif12E、Nif14E と同条件で作製されているが、 Li_2SO_4 軽水溶液に 2 週間浸漬するのみで電気分解は行われていない。これらの試料に関して付着 Li 量は不明とされている。

後述するように、測定スペクトルには $^{19}\text{F}(p,\alpha)^{16}\text{O}$ 反応や $^{19}\text{F}(d,\alpha)^{17}\text{O}$ 反応に起因する α 粒子スペクトルが観測され、分析・測定条件によっては、目的とする $^7\text{Li}(p,2\alpha)$ 、 $^6\text{Li}(d,2\alpha)$ 反応生成 α 粒子スペクトルを妨害し得る。分析条件を最適化してその影響を最小化しなければならないが、その際対照試料として 8mm×8mm×1mm の PTFE 板を用いてバックグラウンドスペクトルを取得する。

また、天然同位体組成の Li をもつ参照試料として Li_2CO_3 は、粉末状市販試薬 (純度 99%) を 8mmφ×2mm のボタン状に加圧整形したものである。

Table 1. Parameters for analysis with protons in the 1st series of analysis.

Sample	Total charge of incident beam ions (μC)	Number of analyzed point
PTFE	150	1
Nif12E	250	1
Nif11R	250	1
Li_2CO_3	150	1

3. 第一次分析

3-1. 分析条件

第一次試料分析の分析対象は Nif11R、Nif12E、 Li_2CO_3 標準試料、そして PTFE の 4 つである。 ^6Li と ^7Li の測定はそれぞれ独立に行う。照射ポイント数と入射粒子電荷量は Table 1 及び Table 2 の通りである。

まず始めに、2.2MeV 陽子ビームにより $^7\text{Li}(p,2\alpha)$ 核反応による ^7Li の分析を行った。検出角と SSBD 前面 Al フィルタ厚さはそれぞれ 90deg と 25 μm である。その後イオン源のスパッタカソードを交換して照射粒子を 1.0MeV 重陽子に換え、 $^6\text{Li}(d,2\alpha)$ 核反応による ^6Li の分析を行った。検出角は同じであるが検出器前面 Al フィルタの厚さは 12 μm である。これらのビームの入射角度は両者とも 45 度を選択している。

なお、後者の ^6Li 分析については、当初、反応断面積の信頼性が高い 3.0MeV-d ビームを用いた。その場合、量的に圧倒的に多い ^{19}F がもたらす $^{19}\text{F}(d,\alpha)^{17}\text{O}$ 反応生成 α スペクトルのパイルアップ成分が $^6\text{Li}(d,2\alpha)$ に重なるため、非常にバックグラウンドの高い測定となり、信頼性が著しく低い分析結果となった。そこで、 $^{19}\text{F}(d,\alpha)^{17}\text{O}$ 反応断面積が小さくなるエネルギーとして上記の 1.0MeV を選んだ。

次に照射対象である試料台の詳細を Fig.3 に示す。基板及び留め板は Al 製で、乳化性液状金属磨き (日本磨料工業株式会社製) で磨き、その後、アセトン中で超音波洗浄を行った。ビーム径は 0.5mm 程度であり、照射ポイントの確認は感熱紙を使用して行った。

Table 2. Parameters for analysis with deuterium in the 1st series of analysis.

Sample	Total charge of incident beam ions (μC)	Number of analyzed point
PTFE	150	1
Nif12E	1000	1
Nif11R	1000	1
Li_2CO_3	150	1

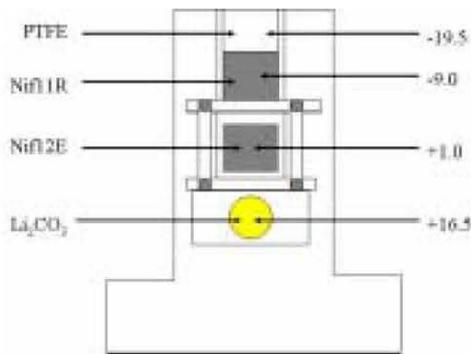


Fig. 3. Schematic of substrates on the sample holder in the 1st series of analysis.

3-2. NRA スペクトル

p-NRA において得られたスペクトルと d-NRA スペクトルをそれぞれ Fig.4 と Fig.5 に示す。縦軸はカウント数、横軸は検出粒子エネルギーである。Li₂CO₃ 標準試料の p-NRA において約 6.5MeV を最大エネルギーとするスペクトル部分と、d-NRA において約 10.3MeV を最大エネルギーとするスペクトル部分がそれぞれ試料中の ⁷Li(p,2α)と ⁶Li(d,2α)核反応によるα粒子によるものである。また、PTFE の場合に見られるように、¹⁹F(p,α)¹⁶O 反応生成α粒子は 4.6MeV を最大エネルギーとする平坦なスペクトルであり、殆どパイルアップ成分を持たない。

Nif12E と Nif11R については、⁷Li(p,2α)も ⁶Li(d,2α)も共にモノエナジーの単一ピークになっており、それは Li を含む層がかなり薄いことを示している。しかも ¹⁹F(p,α)¹⁶O 反応生成α粒

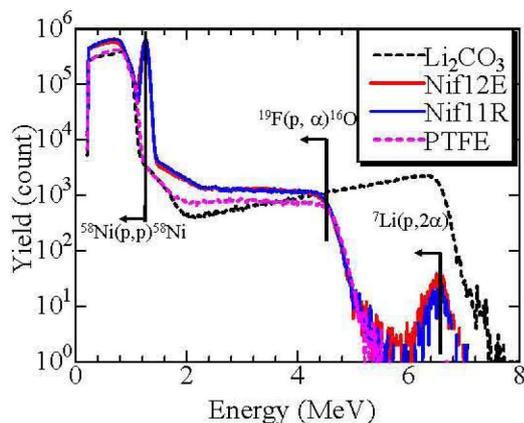


Fig. 4. p-NRA spectra for the samples in the 1st series of analysis.

Table 3. Parameters used in the 1st series of analysis.

Sample	Incident particle	NRA-SSD detector	Al filter thickness
Nif11R	2.2MeV-p	90°	25μm
	1.0MeV-d	90°	12μm
Nif12E	2.2MeV-p	90°	25μm
	1.0MeV-d	90°	12μm

子スペクトルと重ならず、S/N 比の高い測定が実現できていることが確認される。これは ¹⁹F(p,α)¹⁶O 反応生成α粒子の妨害を防ぐための入射陽子のエネルギーの選択が正しかったことを示している。

3-3. Nif 試料の Li 同位体比測定

ここでの立体角は 2.1msr、核反応微分断面積は ⁷Li(p,2α)が 2.2MeV 陽子に対して 3.87×10⁻³b/sr^[2]、⁶Li(d,2α)が 1.0MeV 重陽子に対して 4.97×10⁻³b/sr^[3]である。試料に付着している Li の量は極めて微量かつ数 nm という微小な深さに存在しているので、核反応微分断面積が膜中では一定であると考えて面密度および Li 同位体比を導出する方法を用いた。

また、参照試料である Nif11R の同位体組成を天然のそれ(⁶Li;7.59%、⁷Li;92.41%)と考えて収量の補正を行う。つまり求められた Nif11R における同位体組成を天然のものに等置するために必

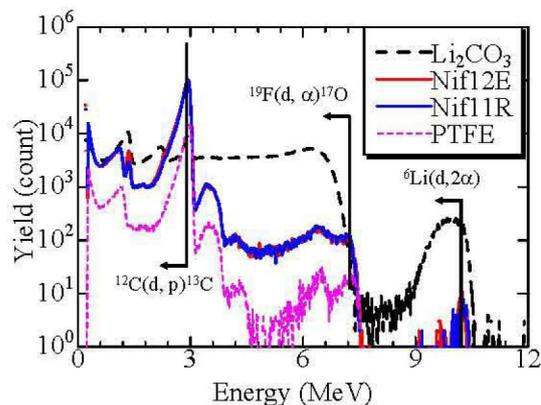


Fig. 5. d-NRA spectra for the samples in the 1st series of analysis.

Table 4. Comparison of areal densities measured in the 1st series of analysis.

Sample	Areal density (cm ⁻²)	
	⁷ Li	⁶ Li
Nif11R	(3.7±0.2)×10 ¹⁶	(3.0±0.3)×10 ¹⁵
Nif12E	(6.5±0.2)×10 ¹⁵	(3.6±0.3)×10 ¹⁵

Table 5. Isotopic abundance measured in the 1st series of analysis.

Sample	Isotopic abundance	
	⁷ Li	⁶ Li
Nif11R	92.4±1.0 %	7.6±1.0%
Nif12E	94.8±0.7 %	5.2±0.7 %

要な係数を Nif12E に対して得られた収量にも適用して、同位体組成を算出する。本分析における命題は Nif11R と Nif12E との有意差を確認することであり、絶対値の測定は意図していない。

導出した Nif 試料の面密度およびその誤差範囲の比較を Table 4 に、そこから求めた Li 同位体組成を Table 5 に示す。誤差範囲は収量 N の統計的誤差 $\sigma = \sqrt{N}$ を取っている。

3-4. 考察

Nif11R の同位体比は自明のこととして全て天然存在比になっている。Nif12E に関しては、⁷Li の面密度は(6.45±0.24)×10¹⁶cm⁻²、⁶Li の面密度は(3.6±0.28)×10¹⁵cm⁻² で、同位体組成は(⁷Li, ⁶Li) = (94.8±0.7%, 5.2±0.7%)となっており、天然組成(⁷Li;92.41%, ⁶Li;7.59%)と数%のズレが見られる。但し、ここでは誤差として統計的誤差のみを考慮している。文献[1]での分析結果とは逆に、一見 ⁶Li/⁷Li の割合が電気分解後減少するという結果になっている。また、Li 面密度は文献[1]で予想されていた値より3桁近く低い値となっている点が指摘される。

第二次分析では、以上の結果を考慮して、さらに改良を施した体系で分析を行った。

4. 第二次分析

4-1. 分析条件

第二次試料分析の分析対象は Nif13R、Nif14E、Li₂CO₃ 標準試料、そして PTFE の4つである。照射ポイント数と入射粒子電荷量は Table 6 及び Table 7 の通りである。

第一次分析は、Nif 試料に対して照射ポイントは一ヶ所のみで、分析試料位置別の Li 収量を調査しなかった。しかし、試料の場所により Li の付着量に差がある可能性がある上に、各測定において照射位置が微妙にずれる可能性がある。そこで第二次分析では、照射ポイントにより得られるスペクトルが異なる可能性を考慮して、Nif 試料それぞれに対し照射ポイントを3点取る多点分析を行った。また、測定効率を向上するために入射角を75度に変更した。

また第二次分析では、RBS 測定をも補正の手段として用いることを目的として、RBS-SSBD の立体角をパイルアップが生じないような大きさ(7.9×10⁻⁶sr)に変更した。第一次分析と同様、RBS-SSBD の検出器ではフィルタを使用しない。⁷Li の測定における NRA-SSBD 検出器では第一次分析におけるより高度に分離したスペクトル

Table 6. Parameters for analysis with protons in the 2nd series of analysis.

Sample	Total charge of incident beam ions (μC)	Number of analyzed point
PTFE	10	1
Nif12E	75	3
Nif11R	75	3
Li ₂ CO ₃	10	1

Table 7. Parameters for analysis with deuterium in the 2nd series of analysis.

Sample	Total charge of incident beam ions (μC)	Number of analyzed point
PTFE	150	1
Nif12E	250	3
Nif11R	250	3
Li ₂ CO ₃	150	1

を得ることを目的として Al 薄膜フィルタの厚さは $36\mu\text{m}$ に変更した。

第二節で述べたように ${}^6\text{Li}$ の分析に関しては二次電子吸収管を使用せずに照射を行った。これは、検出器を分析対象により近づけることにより立体角を増加し、計測効率を向上することを目的としている。検出器までの距離を 60mm から 37mm へと近づけ、さらに検出器の有感面積を 9.6mm^2 から 25mm^2 に拡げることで、立体角を 2.1msr から 18.3msr へと増加、計測効率をおよそ9倍向上させた。これは、前回とほぼ同等の収量を得るために必要な入射粒子電荷量、従って分析所要時間を大幅に短縮するためである。この場合は ${}^6\text{Li}(d,2\alpha)$ のエネルギーが十分高くして他の α 粒子スペクトルと混合してしまう可能性が低いので、NRA-SSBD 検出器の Al 薄膜フィルタは散乱重陽子のみを阻止する厚さとして $12\mu\text{m}$ とした。

Table 8. Parameters use in the 2nd series of analysis.

Sample	Incident particle	NRA-SSD detector	Al filter thickness
Ni11R	2.2MeV-p	90°	25 μm
	1.0MeV-d	90°	12 μm
Ni12E	2.2MeV-p	90°	25 μm
	1.0MeV-d	90°	12 μm

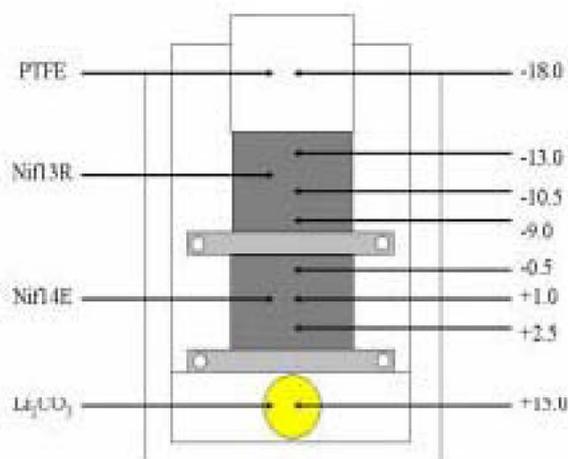


Fig. 6. Schematic of substrates on the sample holder in the 2nd series of analysis.

試料台の詳細を Fig. 6 に示す。第一次分析とは別の試料台を新たに作製した。作製後は前回同様、乳化性液状金属磨きで磨き、その後、アセトン中で超音波洗浄を行った。

4.2 NRA スペクトル

p-NRA スペクトルを Fig. 7 に、d-NRA スペクトルを Fig. 8 に示す。縦軸はカウント数、横軸は検出粒子エネルギーである。p-NRA において Al フィルタが厚くなったことを反映して ${}^7\text{Li}(p,2\alpha)$ による α 粒子は約 4.9MeV に移動している。d-NRA スペクトルに注目すると、第一次分析と比較して全体的なスペクトルの拡がりが見られ、 Li_2CO_3 標準試料の ${}^6\text{Li}(d,2\alpha)$ 核反応スペクトル部においては、スペクトルの拡がりのために正確な ${}^6\text{Li}$ の分布計算が困難となっている。

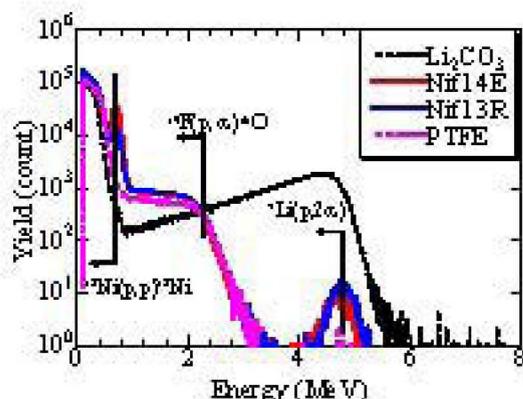


Fig. 7. p-NRA spectra for the samples in the 2nd series of analysis.

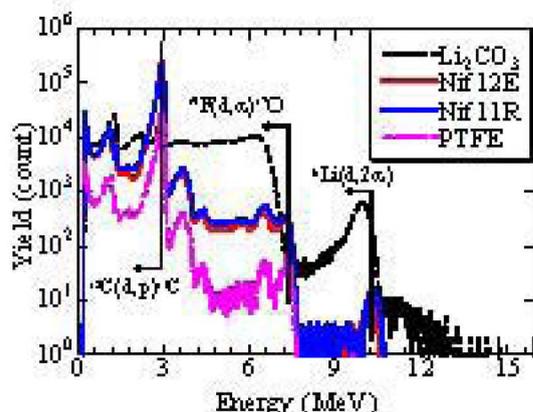


Fig. 8. d-NRA spectra for the samples in the 2nd series of analysis.

これは、吸尿管をはずして立体角を増加させたために検出角が幅をもってしまったためである。

4.3. Nif試料のLi同位体組成測定

Fig.7 と Fig.8 から面密度及びLi同位体比を求める。第一次分析と同様に参照試料であるNif13R試料の同位体組成を天然組成(${}^6\text{Li}$:7.59%、 ${}^7\text{Li}$:92.41%)とみなして、前者を後者に等置するために必要な係数をNif14E試料にも適用して、同位体組成を算出する。

Table 9 に面密度及びその誤差範囲を、Table 10 にLi同位体組成を示す。これらの結果は照射ポイント別収量の平均値から求めた同位体組成である。照射位置別の結果は、最終節のまとめにおいて、第一次分析結果と共に論ずる。

4.4. 考察

以上の第二次分析により得られた結果はTable 9、Table 10のとおりである。

Nif14Eの3ポイントにおける同位体組成の平均値は誤差範囲を考慮すると天然同位体組成と一致した。但し、誤差範囲は収量 N の誤差 $\sigma = \sqrt{N}$ のみ考慮している。第一次分析のような一見して ${}^7\text{Li}$ が増加しているかに見える傾向は見られず、またNif13R試料とNif14E試料の間に有意な差は見られないという結論になる。

5. まとめ

第一次分析では、電気分解電極試料がリファレンス用試料と比較して ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ の割合が減少していることを示唆する結果が得られた。一方、第二次分析では、電気分解電極試料とリファレンス用試料の間には有意な差は見られなかったと結論している。ここでは、第一次分析でのNif11R試料とNif112E試料における差異が有意であるという結論が妥当かどうかを、第二次分析での照射位置別の結果と照らし合わせて、改めて考察する。

Fig. 9 に、照射位置別の ${}^7\text{Li}$ 同位体組成の結果を示す。照射は試料台位置-0.5cm、1.0cm、2.5cmの3ポイントに行っている。

第二次分析における電気分解電極試料の ${}^7\text{Li}$ 同位体含有率に関して照射位置によって、最大で94.7%、最小で87.5%という差が見られる。このように、照射位置による面密度のバラつき、ひいては同位体組成のバラつきが起こる原因としては、統計的誤差よりも大きい系統的誤差が考えられる。そのうち最も大きい因子として試料面のLi密度分布の非一様性が考えられる。

前節で示したようにこれら照射位置別の結果を平均化してNif14EのLi同位体組成を導くと、はTable 10で示されたように誤差範囲内に天然存在組成が含まれる結果となり、一つのポイントで取得したデータから導いた結論はこれとは異なる可能性があることが分かる。このことか

Table 9. Comparison of areal densities measured in the 2nd series of analysis.

Sample	Isotopic abundance	
	${}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}$
Nif13R	$(6.1 \pm 1.3) \times 10^{16}$	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^{15}$
Nif14E	$(4.5 \pm 1.1) \times 10^{16}$	$(3.6 \pm 0.2) \times 10^{15}$

Table 10. Isotopic abundance measured in the 2nd series of analysis.

Sample	Isotopic abundance	
	${}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}$
Nif13R	92.4 \pm 0.5 %	7.6 \pm 0.5 %
Nif14E	92.6 \pm 0.5 %	7.4 \pm 0.5 %

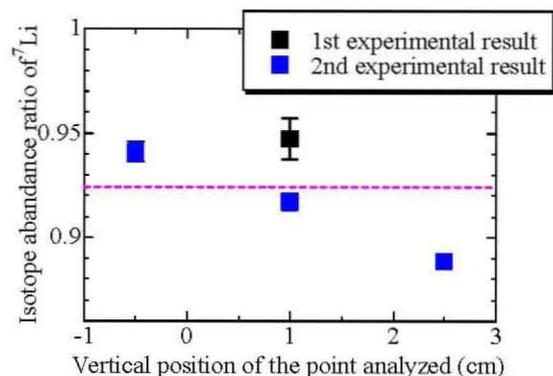


Fig.9. Isotopic abundance ratio of ${}^7\text{Li}$ both in the 1st series of analysis and the 2nd series of analysis.

ら1ポイント照射のみの分析では、当然のこととは言え、信頼性の高いデータを得ることはできないことが分かった。

第一次分析の結果は、この立場に立てば、第二次分析試料台-0.5cmにおける結果のように⁷Liの比率が高いポイントに照射した可能性、もしくは⁷Li測定時の照射位置と⁶Li測定時の照射位置が微妙にずれていたという可能性も否めない。さらに第二次分析で、照射位置により⁷Li含有率が最大94.4%、最小で88.9%というバラつきがある。この最大値が第一次分析結果とほぼ同等の値を示している。また、Table 10における誤差範囲は収量 N の誤差 $\sigma = \sqrt{N}$ のみであるが、これらの照射位置による違いを系統的誤差に包含するなら、第一次分析で示された結果においても、Ni¹²Eの同位体組成は誤差範囲内で天然存在組成と一致していると結論付けることができる。

以上によりNi¹¹RとNi¹²Eの間に有意な差は存在しない、と結論することが合理的である。

文献[1]の電気分解電極試料における、⁷Li：⁶Li=43.2：56.8という同位体組成変化を示唆するTOF-SIMSの結果とは異なり、電気分解陰極試料中の同位体組成の変化は見られないという結論を得た。

謝辞

試料提供を頂いた岩手大学教授山田弘教授に感謝いたします。また、炭酸リチウム標準試料の作製及び測定において助力頂いた大学院生河津翔氏に感謝します。

参考文献

- [1] Y. Yamada, *et al.*, private communication.
- [2] P. Paul and K. P. Lieb, J. Nucl. Phys. 36 (1962) 465: Data retrieved from EXFOR F0025002.
- [3] J. R. Tesmer, *et al.*; HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS (MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 1995)