

低BGモレキュラーシーブの開発

「第七回極低放射能技術」研究会（オンライン）

2021年3月24～25日

日本大学工学部 小川 洋



- Introduction
- 極低放射能4A型モレキュラーシーブの製作
- 新材料による改良型モレキュラーシーブ製作の進捗
- Summary

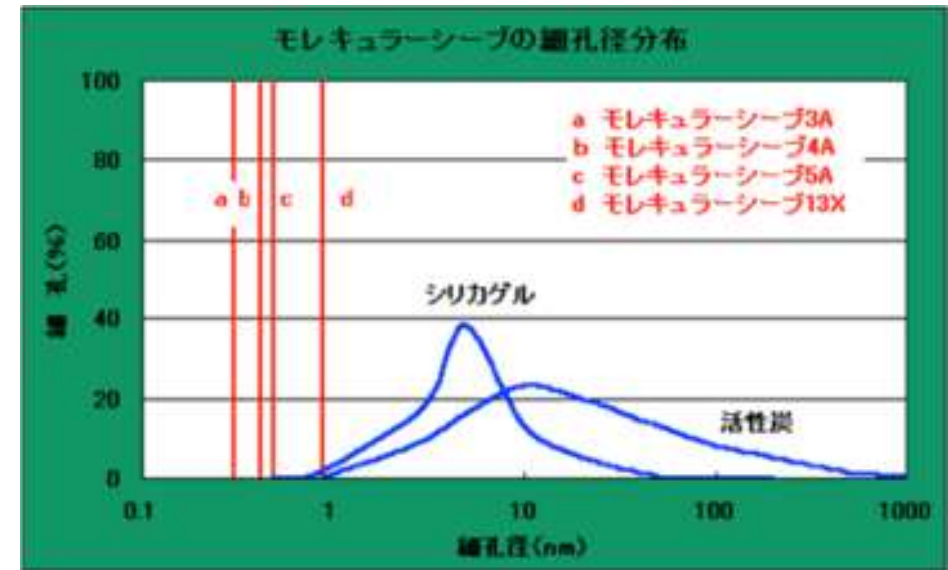
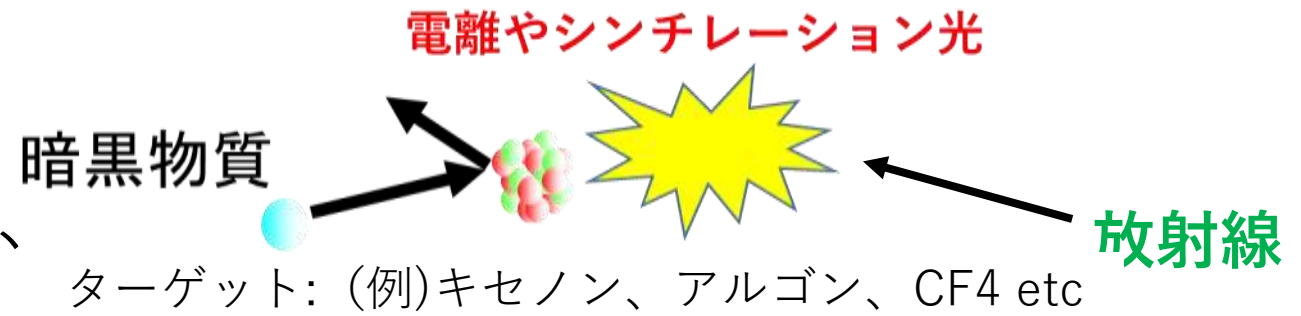
科研費
KAKENHI

研究サポート：

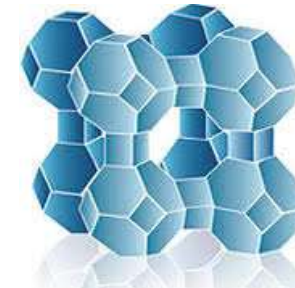
- **新学術計画研究B02：方向に感度をもった暗黒物質探索（分担）**
- 科研費基盤C：極低放射能モレキュラーシーブス開発による暗黒物質探索実験におけるラドン削減
- 宇宙線研究所共同利用：暗黒物質探索実験のための極低放射能モレキュラーシーブスの開発

Introduction :

- 暗黒物質からの信号をガスの発光、電離でとらえる。
 - ⇒ 発光と電離を減衰させる、ガス中の水分などの**不純物**を除く必要。
- 暗黒物質からの信号～放射線からの信号
 - ⇒ ターゲットのガス中の**放射性不純物**を減らす必要。
 - 例：ラドン (^{222}Rn , ^{220}Rn)
- **分子篩がガスの純化に使える可能性。**
 - 特定のpore sizeを持っているので、対象となる不純物を**選択的に除去可能**
 - 水分除去：4A型 pore size $\sim 4 \text{ \AA}$
 - 水分、ラドン除去: 5A型 $\sim 5 \text{ \AA}$



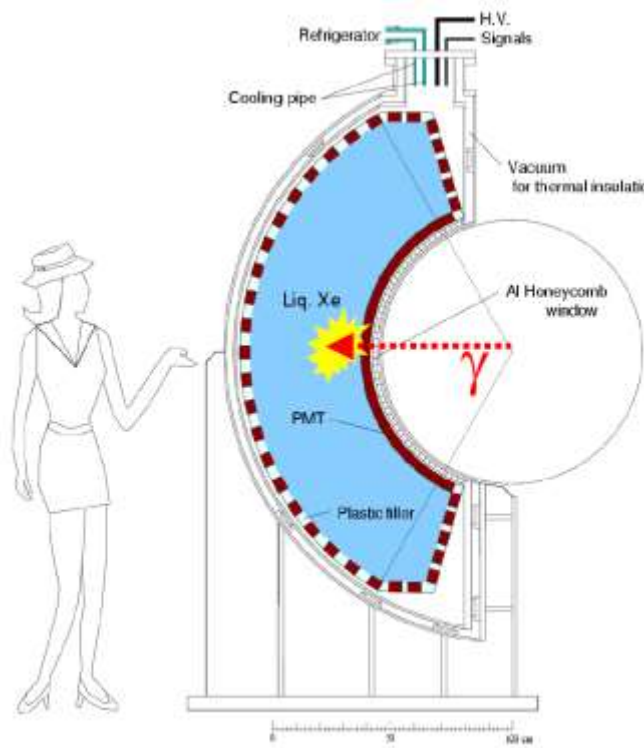
(株) ユニオン昭和 HPより



3A型 \sim 13X型
($3 \text{ \AA} \sim 10 \text{ \AA}$)まで
様々なタイプある。

モレキュラーシーブの運用・試験例 (市販のMSを使用)

• MEG実験



Nucl.Instrum.Meth. A545 (2005) 753-764
液体キセノンを経由して、水分等をモレキュ
ラーシーブ13Xで除去

• SF₆中からのラドン除去

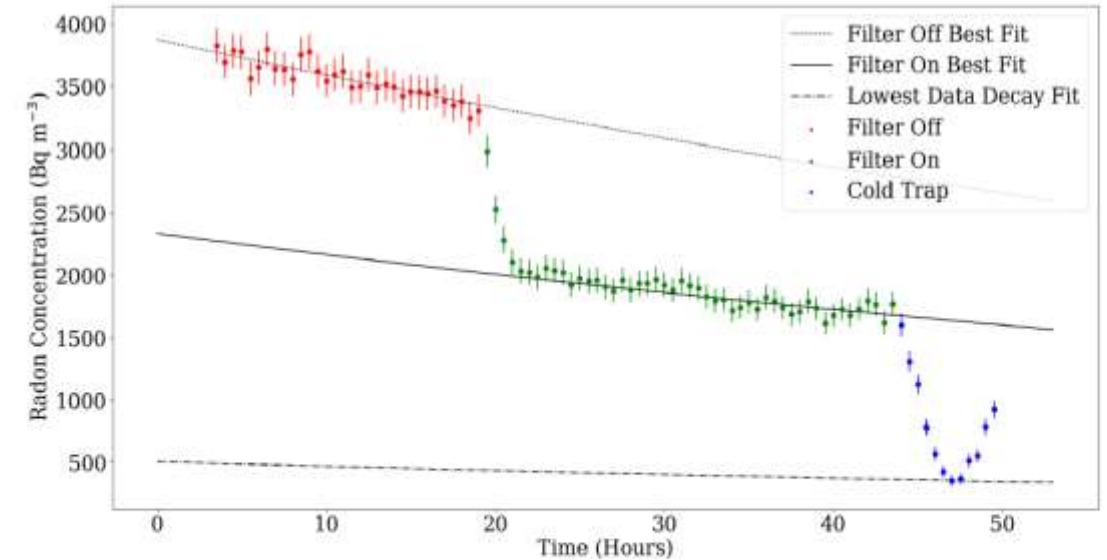


Figure 10: Radon concentration in SF₆ shown over time for the 5Å molecular sieve filter. The filter was engaged after 20 hours and the cold trap was engaged after 44 hours. The decay fit on the blue data set was determined using only one data point to extrapolate the lowest possible radon concentration achieved.

JINST 12 P09025 (2017)

ラドンのサイズ~4.4 Å (Van der Waals)

5Å型MS(~5 Å)にラドン吸着能力があることを確認。
※4Å型MS(~4 Å)ではラドン吸着確認されず。

暗黒物質探索実験に使うためには、MS自身の放射性不純物を極限まで減らす必要ある。※市販MS: ^{226}Ra ~5Bq/kg

⇒ 極低放射能の4A型、5A型MSを独自に開発する。

本講演

MS材料の選定

4A型MSの製作

4A型MSの固化

5A型MSの製作

極低放射能材料
Na, Si, Al, Ca

Na, Si, Alの合成

固化剤

4A型中のNaをCaでイオン交換

本講演：1st productionの結果、材料をupgradeした改良型MS, 5A型製作の進捗

ラドン・不純物除去システム概略

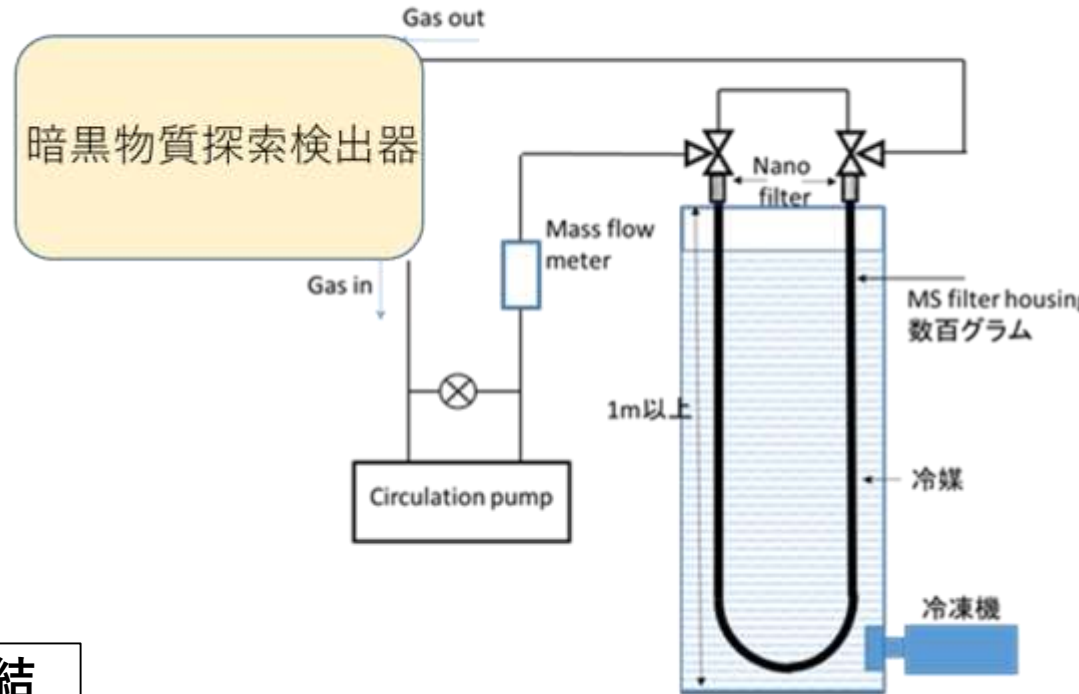


図4:ラドン除去システム

暗黒物質探索実験への実装

極低放射能4A型モレキュラーシーブス (MS)の製作 1st productionの結果

- ユニオン昭和 (株) との共同研究
- 以下の材料をHPGe検出器でRIを測定し、今回の製作に使った。
 - MS結晶化 (Na + Al + Si)
 - 洗浄→パウダーMS
 - Si材料で固化

材料選定



4A type MS製作



さしあたっての目標²²⁶Ra 量 : <12mBq/kg (1ppb for ²³⁸U)

4A型 MSの材料	material	²²⁶ Ra[mBq/kg]	²³² Th[mBq/kg]	Company/Commercial name
水酸化ナトリウム	NaOH	<12.2	<8.14	WAKO/NaOH for precise analysis
水酸化アルミニウム	Al(OH) ₃	<9.1	<4.26	Nihon Keikinzoku / BHP39
シリカ成分	Silica component	19.6±0.3	93.4±4.3	Nissan Kagaku/Snowtechs ST-30

シリカ成分 (材料、固化用) 以外は、観測感度以下

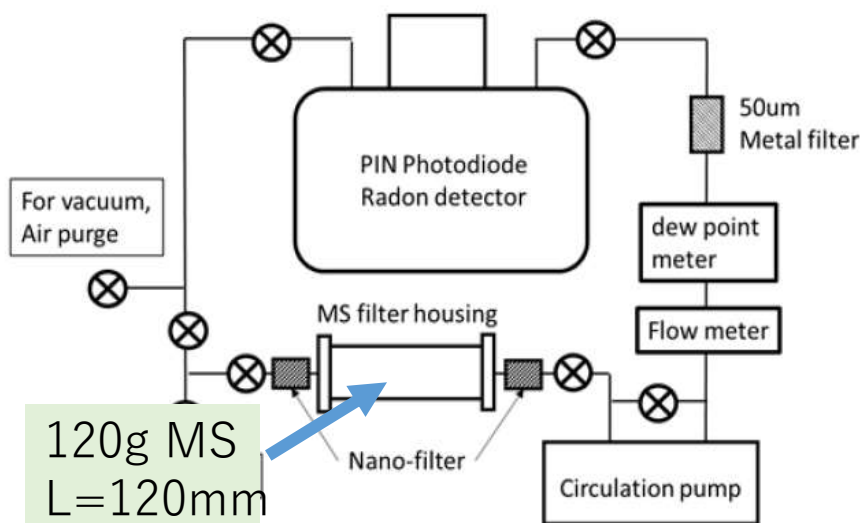
• 放射性不純物の測定

- HPGe検出器による測定:

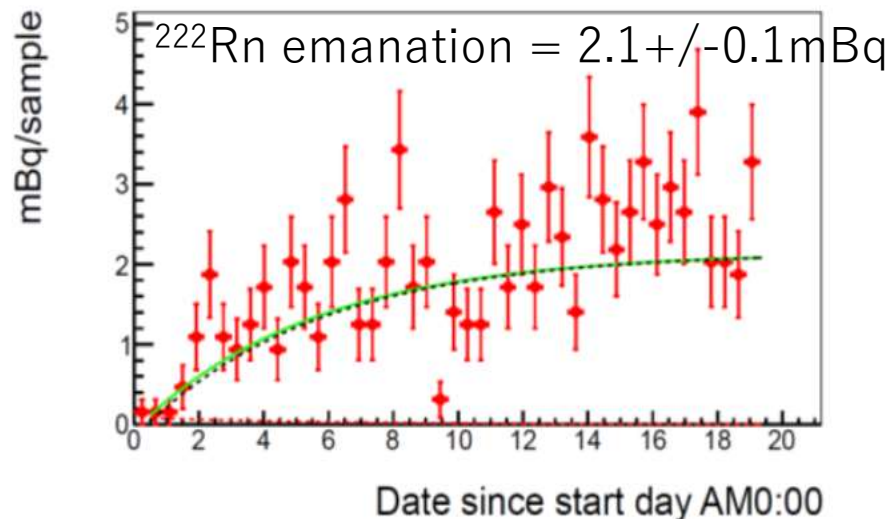
sample name	^{226}Ra [mBq/kg]	^{232}Th [mBq/kg]
sample 1	22.6±7.9	91.1±8.9
sample 1b (solidifying)	57.0±14.0	198.4±16.5
市販のMS (固化したMSとの比較)	~5300 ~99%削減	~7000 ~97%削減



- ラドンemanationの測定:



Target ^{222}Rn emanation : < 1mBq



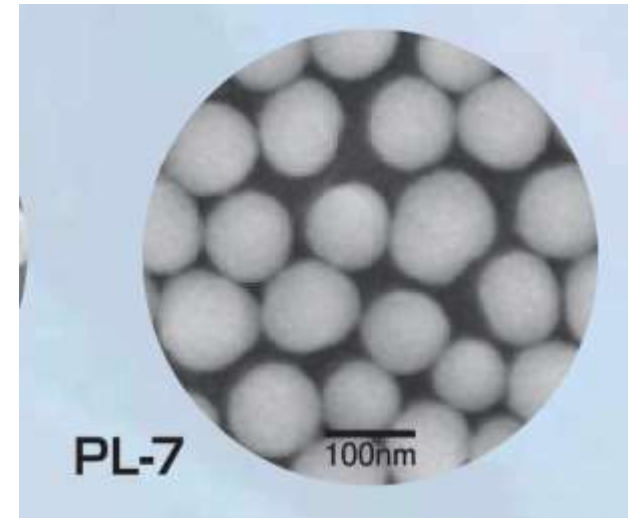
材料の選定により、
極低放射能モレ
キュラーシーブス
を製作することが
わかった。

*H. Ogawa et.al.,
JINST 15 P01039
(2020)*

新材料による改良MS製作の進捗

- (1) シリカ材料：
 - 新材料として、扶桑化学工業コロイダルシリカPL-7を使うこととする。
 - ~23% SiO₂, ~77% water
 - 白濁のゾル状
 - 低放射能材料 (U<ppb, ↓宇宙線研でのHPGe測定)
 - ⇒東大工 (脇原・大久保研)、ユニオン昭和との共同研究で、改良型4Aゼオライトを製作

扶桑化学工業HPより



4A型 ゼオライトの材料	material	²²⁶ Ra[mBq/kg]	²³² Th[mBq/kg]	Company/Commercial name
水酸化ナトリウム	NaOH	<12.2	<8.14	WAKO/NaOH for precise analysis
水酸化アルミニウム	Al(OH) ₃	<9.1	<4.26	Nihon Keikinzoku / BHP39
シリカ成分(new)	Silica component	<5.8	<4.6	扶桑化学工業 コロイダルシリカ PL-7

Expected ²²⁶Ra < 14mBq/kg

改良4A型MS製作： O(100g) mass production工程

- 1) コロイダルシリカに水酸化ナトリウムを混合することで溶解。
- 2) 溶かしたコロイダルシリカをアルミネート（水酸化ナトリウム + 水酸化アルミニウム）、超純水（オルガノ（株）から提供）と混合し、結晶化
- 3) 洗浄、乾燥 => **パウダー状4A型MS**



問題点：RI contamination

Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
Production 1 MS (MS sample 1)	22.6+/-7.9	91.1+/-8.9
Newly developed zeolite	62.4+/-17.2	74.9+/-15.1

Expected ^{226}Ra < 14mBq/kg

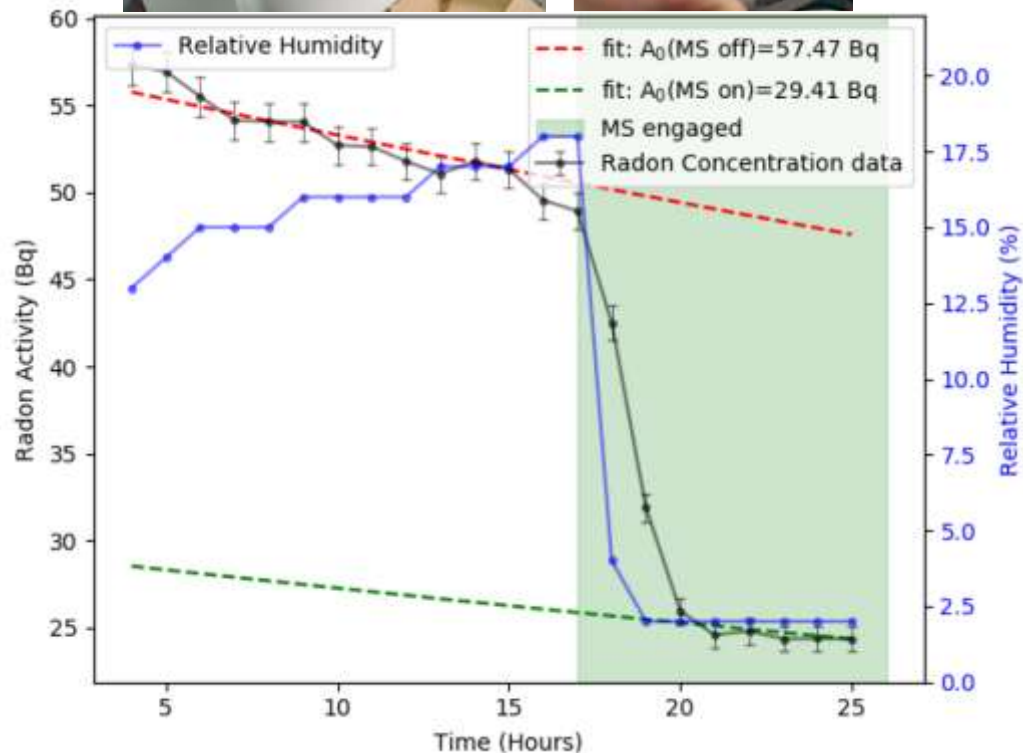
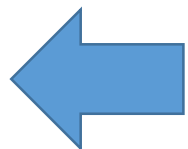


- 残念ながら、改良4A型MSのRIは、材料から期待される含有量まで到達しなかった。
- 製造過程におけるコンタミの可能性あり。
 - 使用容器等の洗浄が甘かった可能性。
 - 実験室のダスト？
 - ⇒ 洗浄、クリーン環境対策（HEPAフィルターブースを設置）をした上での製作を実施する予定。
 - 材料、使用容器の再スクリーニング

(2) イオン交換用Ca (4A => 5A)



- 和光純薬 塩化カルシウム
 - 1st production MSのイオン交換に使用
 - SF₆によるラドン除去確認 (シェフィールド大)
 - 塩化カルシウム由来のRIがまだ多かった。



- (new) 高純度炭酸カルシウム
 - 大阪大 梅原氏より提供
 - 有意なRIみられず。
 - ⇒イオン交換用材料として選定



R.R. Marcelo Gregorio et. al
accepted to JINST arXiv:2011.06994

Sample name	²²⁶ Ra (mBq/kg)	²³² Th (mBq/kg)
CaCl ₂ (Wako)	1131+/-16	34.0+/-6.5
CaCO₃ (Osaka-U)	<17.0	<6.6

(3) 固化材料

- 新たに、“アルミナゾル(日産化学)”を選定
 - (1st production) Siベース ⇒ (new) Al ベース

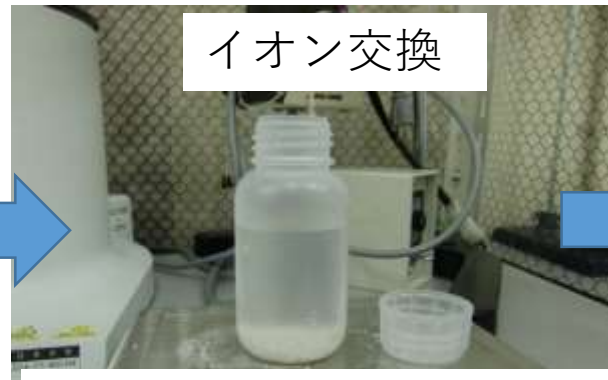
Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
シリカ・Snowtech	19.6+/-0.3	93.4+/-4.3
アルミナゾル	<4.3	<4.2



新材料によるO(g) small test



MS4Aパウダーにアルミナゾルを混ぜ、電気炉で焼結



CaCO₃を希硝酸で溶解し、固化したMS4Aを入れる。



4月にmass production O(100g)実施予定

まとめ

- 暗黒物質探索実験用希ガスからのラドン除去のために、極低放射能モレキュラーシーブスの開発を実施。
- => 材料の選定により、極低放射能モレキュラーシーブスを製作できることがわかった。
 - Hiroshi Ogawa et.al. “Development of low radioactive molecular sieves for ultra-lowbackground particle physics experiment”, Journal of Instrumentation 15 P01039 (2020)
- 高純度低RIコロイダルシリカによるモレキュラーシーブスの製作に成功した。
- 予定：
 - クリーン化対策をしたうえでのモレキュラーシーブスの製作
 - 綺麗なカルシウム成分、固化材料（選定済）を使って、ラドン吸着用5A型モレキュラーシーブスの開発を目指す。