

銀ゼオライトを用いた 空气中Rn吸着能力測定及び、 温度依存性測定

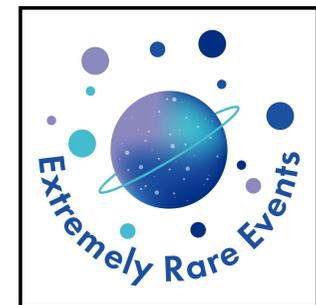
神戸大学 理学研究科

稲葉有哉

文部科学省 科学研究費助成事業 学術変革領域研究(A)

極稀事象で探る宇宙物質の起源と進化

新たな宇宙物質観創生のフロンティア



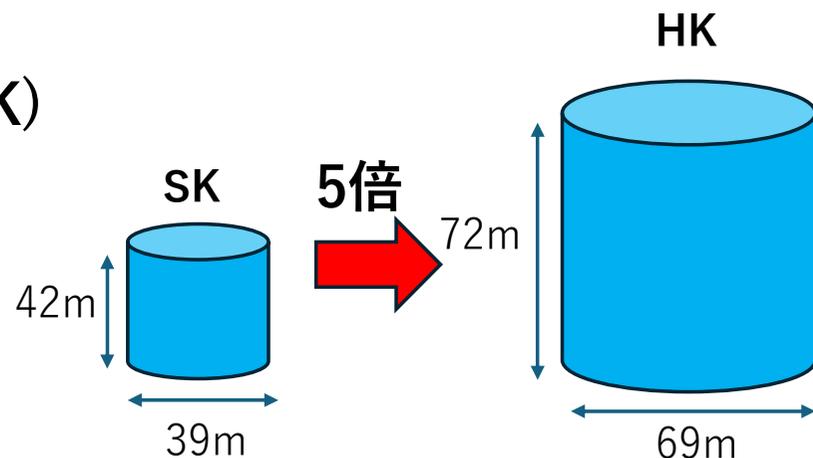
Supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers 24H02243 and 24K21549.

研究背景

スーパーカミオカンデ(SK)とハイパーカミオカンデ(HK)

SK:岐阜県神岡市の地下に設置された世界最大の
水チェレンコフ宇宙素粒子観測装置
→ ニュートリノ振動の発見(2015年ノーベル物理学賞)

HK: SKを巨大化(2028年観測開始予定)。総体積がSKの約5倍



<観測のバックグラウンド>

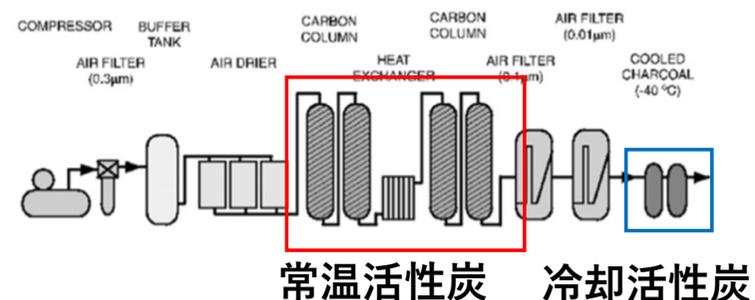
- ・地下実験ではRn(ラドン)-222が主なバックグラウンドになる。
- ・スーパー(ハイパー)カミオカンデ: $<1\text{mBq/m}^3$ のRn除去空気の供給が必要。
- ・SK: 活性炭を用いてRnを吸着し、除去。

課題: SKのシステムをそのままHKに使用すると、活性炭の増量に伴い、ハイコストになり、スケールも大きくなりすぎる。

(SKでの活性炭総体積: 8m^3)

もっとコンパクトなシステムを構築したい!

SKのRn除去システム



銀ゼオライト

2023年の先行研究で非常に高いRn吸着能力が報告された。(吸着能力は冷却活性炭の約10倍)

試料	m(kg)	RT(day)	K(m ³ /kg)
Ag-ZSM-5 [1]	8.85×10^{-3}	10.69	3500
Ag-ETS-10 [1]	16.3×10^{-3}	19.16	3400
冷却活性炭(SK) [2]	18.8	16.5	379

[1] S. Heinitz et al., Sci. Rep. 13, 6811 (2023).

[2] Y.Takeuchi et al., Physics Letter B 452 (1999) 418-424

RT:保持時間

K:吸着係数(吸着能力を示す量)

先行研究では高いRn濃度で測定していた。(~ kBq / m³)



低放射能環境でも高いRn吸着能力が確認できればSK, HKで銀ゼオライトを使用できる。

昨年度、神戸大で低放射能下において、様々な銀ゼオライトを用いた吸着能力測定を実施。

試料	RT[day]	K[m ³ /kg]
3AgFER(-70°C)	2.65 ± 0.02	573 ± 4
3AgFER(-90°C)	11.97 ± 0.06	2563 ± 14
8AgFER-B(-90°C)	30.12 ± 0.37	6506 ± 81
8AgFER-D(-90°C)	21.38 ± 0.16	4618 ± 35

- 8Ag-FER-Bが一番高い吸着能力を示した。
- 吸着能力は湿度に敏感で露点温度-90°C程度が必要。
- 銀ゼオライトに付着したRnや水を飛ばすには十分なベーキング温度(300°C)が必要。

T. Sone et al., Prog. Theor. Exp. Phys. 2025, 013H01(2025).³

本研究の目的

研究①：8Ag-FER-Bの他にHKに適した銀ゼオライトがあるか調べる。

研究②：温度による吸着性能の変化を測定する。

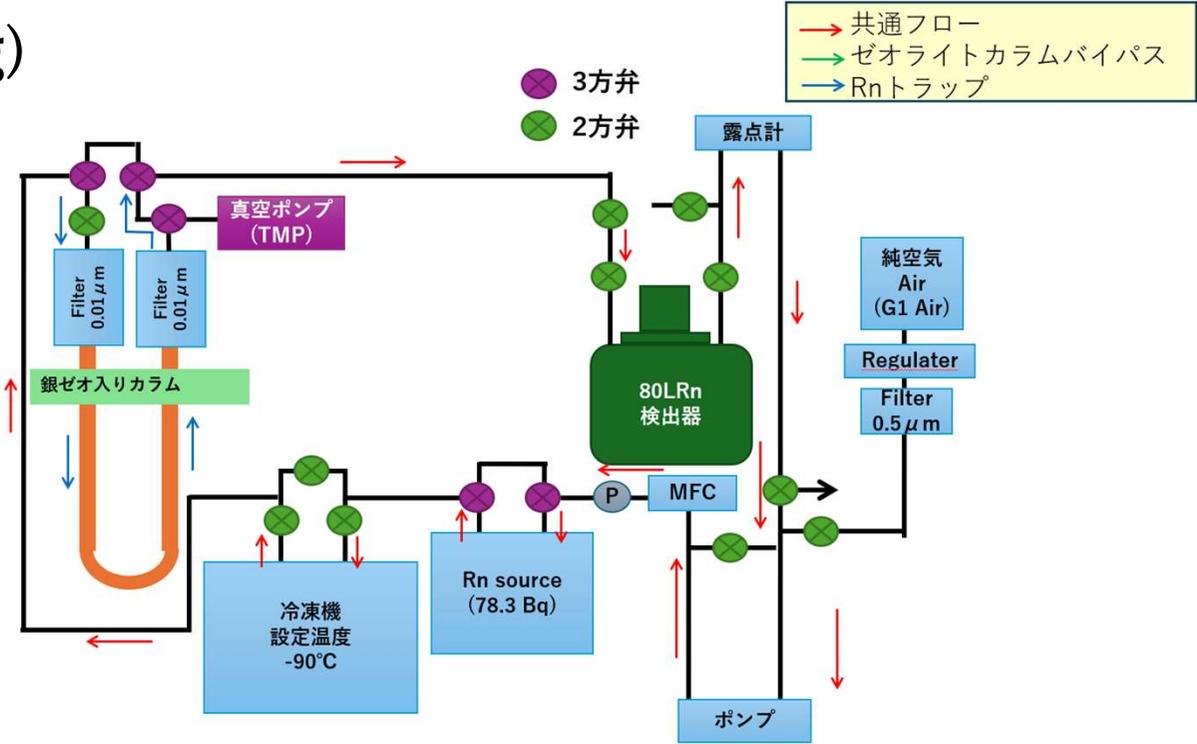
①3つの銀ゼオライトの吸着性能測定(6g)

- ・ Ag-ETS-10
- ・ 22Ag-FER-D(先行研究なし)
- ・ 20AgY-D(先行研究なし)

実験概要

- ・ Rn線源(78.3Bq)を系に接続し、純空気(G1)をMFCで制御して系内を循環させる。
(流量:1.0/min。冷凍機を-90°Cに設定して露点温度を-90°C程度に保つ。)
- ・ 銀ゼオライトをカラムに詰め、試験前に真空引きとベーキング300°Cを2日程度行う。
- ・ 放射平衡時のRn濃度とカラムを通して吸着したあとのRn濃度を80Lラドン検出器で測定してその比をとり、吸着係数Kを求める。

セットアップ



吸着係数Kの評価方法

$$K = \frac{F \times RT}{m}$$

K:ラドン吸着係数[m³kg⁻¹] F:流量[m³ d⁻¹]

RT:保持時間(ラドンを吸着し続ける時間)[d] m:質量[kg]

- 保持時間RTとラドン濃度比Rn_{ratio}の関係

$$Rn_{ratio} = \frac{T_0}{RT + T_0} = \frac{0.08}{F \times RT + 0.08}$$

T₀:検出器内にとどまる時間[day]

ゆえに、

$$K = \frac{0.08}{m} \left(\frac{1}{Rn_{ratio}} - 1 \right)$$

一方、

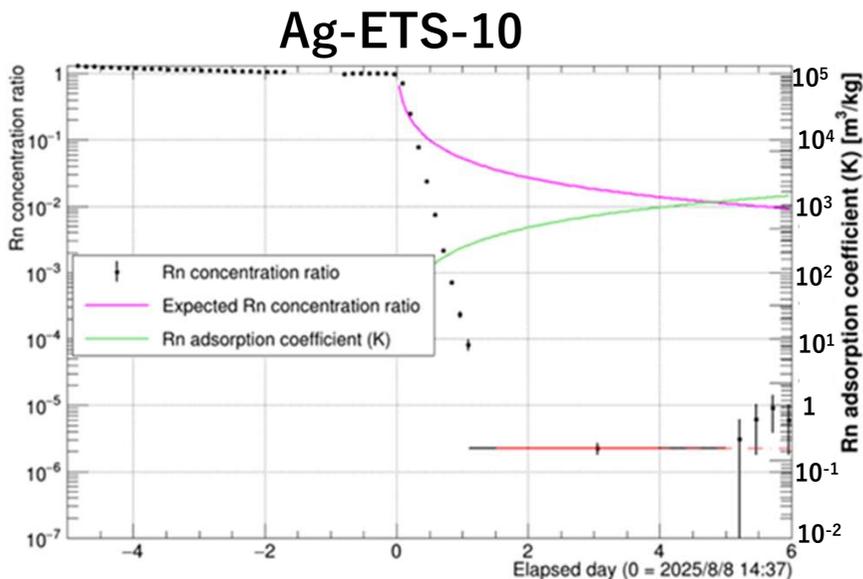
Rn_{ratio} = カラムを通った後のラドン濃度 / カラムを通らないときのラドン濃度(放射平衡)

このRn濃度比を測定することでKを求める。

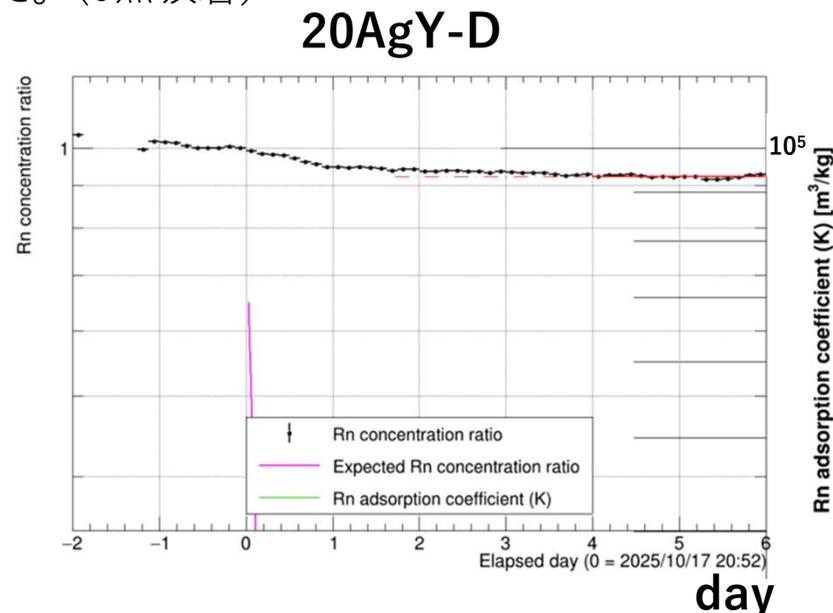
測定結果

吸着後の安定した時のcountを測定した。(0点吸着)

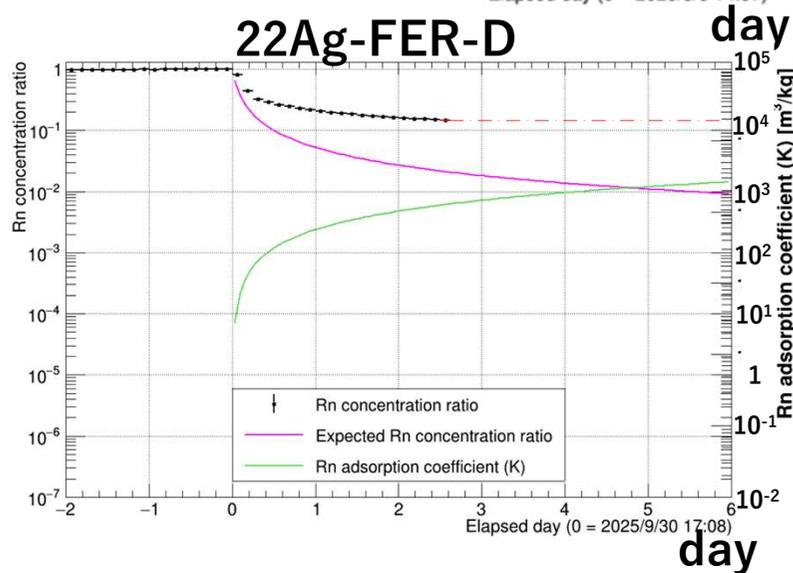
ラドン濃度比



ラドン濃度比



ラドン濃度比



銀ゼオライト	K(m ³ /kg)
Ag-ETS-10	$(6.4 \pm 1.6) \times 10^6$
22Ag-FER-D	77.7 ± 0.4
20AgY-D	1.117 ± 0.007

Ag-ETS-10が一番吸着能力が良い。(先行研究よりも高い値)
 ※ Ag-ETS-10は吸着しすぎて検出限界を超えてしまった (countが途中で0) ので、1 binに圧縮。
 そのため、正確な値ではない。

Ag-ETS-10の問題点

- ・ 海外製でとても高価
 - ・ 粉っぽく、扱いづらい。
- (8 Ag-FER-Bは1mm x 2mm ペレットになっており、扱いやすい)
 → HKでは、**8Ag-FER-B**を使用予定。

Ag-ETS-10

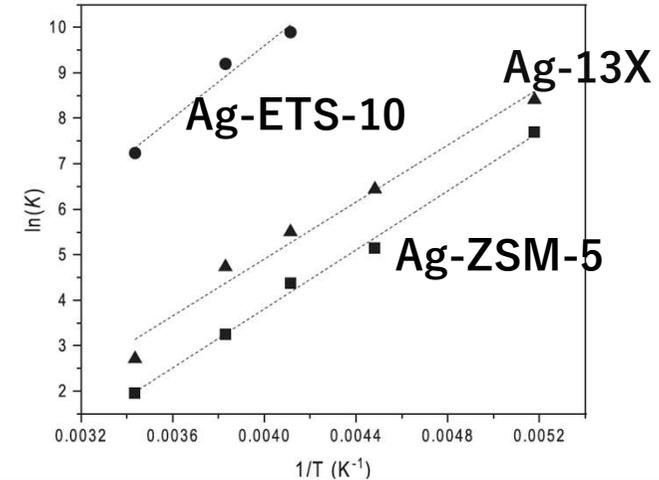


② 8Ag-FER-Bの温度依存性測定

- ・ 銀ゼオライトも活性炭同様、冷やすことで吸着能力が大きくなるのが先行研究で報告されている。
- ・ 8Ag-FER-Bの吸着能力が温度によってどのように変化するのか測定する。
- ・ HKの気温は15°C程度で地上の室内空気よりも低いため、その温度付近での吸着能力がわかればHKで使用予定の量を削減できるかもしれない。

先行研究の温度依存性

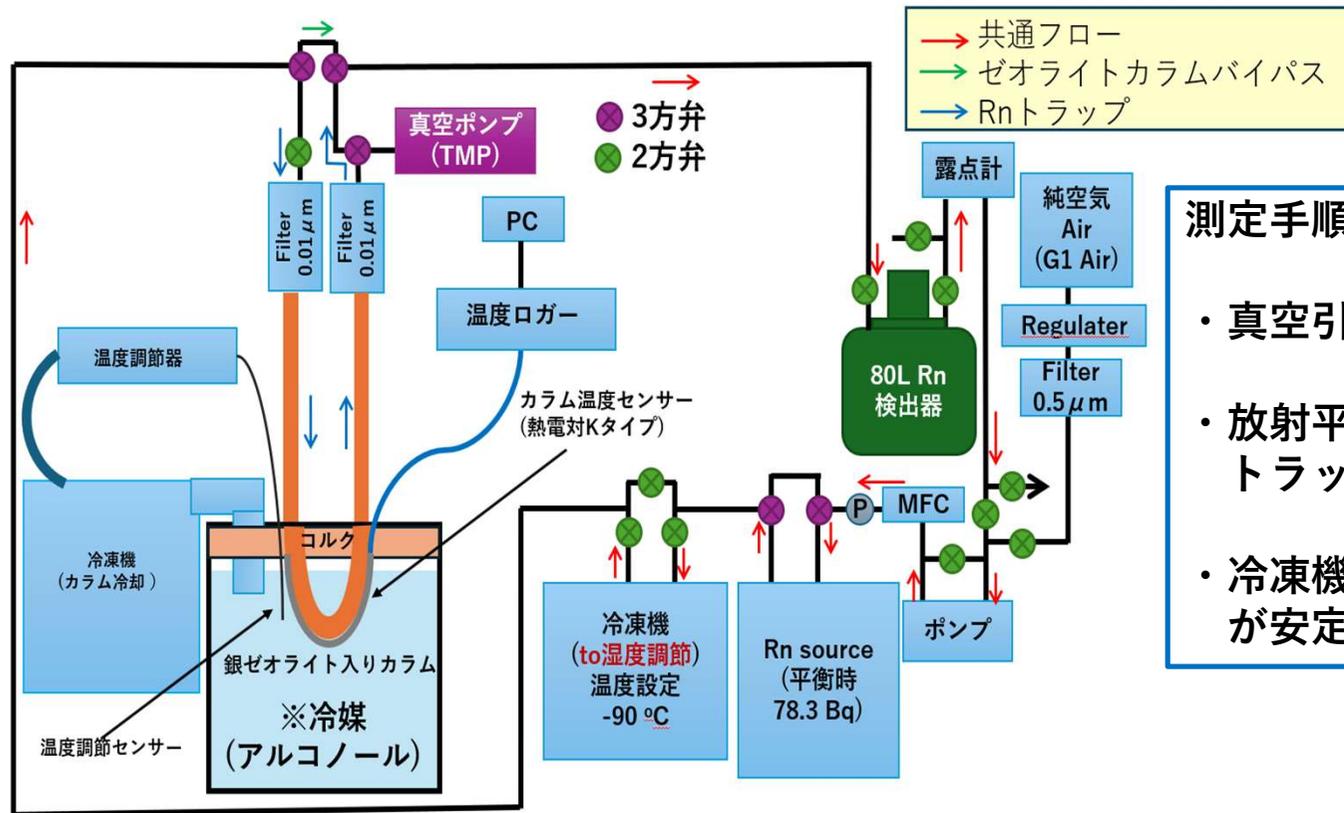
O. Veselska et al Prog. Theor. Exp. Phys. 2024, 023C01(2024).



T (°C)	Ag-ZSM-5	Ag-13X	Ag-ETS-10	13X	ETS-10
18	7 ± 2	15 ± 2	(140 ± 28) · 10	—	—
-12	26 ± 4	114 ± 15	(100 ± 24) · 10 ²	—	—
-30	80 ± 11	247 ± 30	(199 ± 60) · 10 ²	—	—
-50	172 ± 22	632 ± 85	— ^a	3 ± 1	11 ± 2
-80	(222 ± 33) · 10	(452 ± 79) · 10	— ^a	5 ± 2	26 ± 4

温度依存性セットアップ

銀ゼオライト：8Ag-FER-B
 流量：1.0L/min
 露点温度：-90°C程度



測定手順

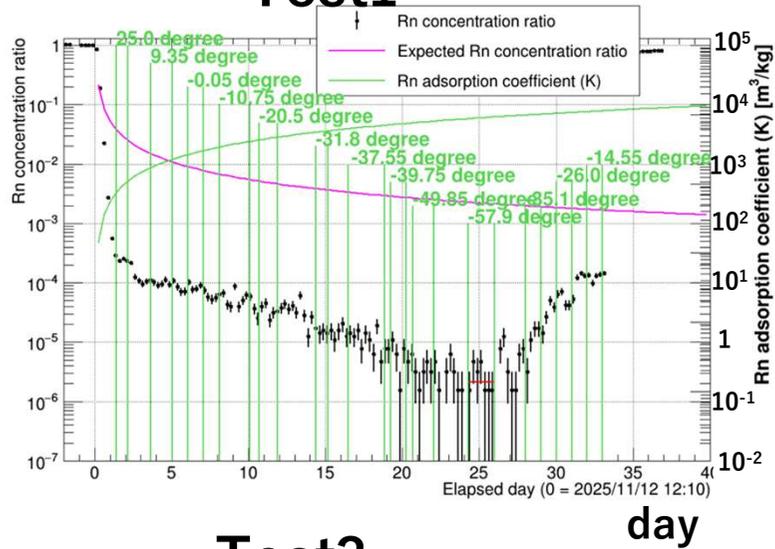
- ・ 真空引き + ベーキング300°C
- ・ 放射平衡に達したら、カラムに通して、トラップ開始。
- ・ 冷凍機でカラム温度を変えていき、Rn濃度が安定したところでKを求める。

冷媒：アルコノール(エタノール86%の揮発性洗浄液)

温度依存性(8Ag-FER-B 6g) 測定結果

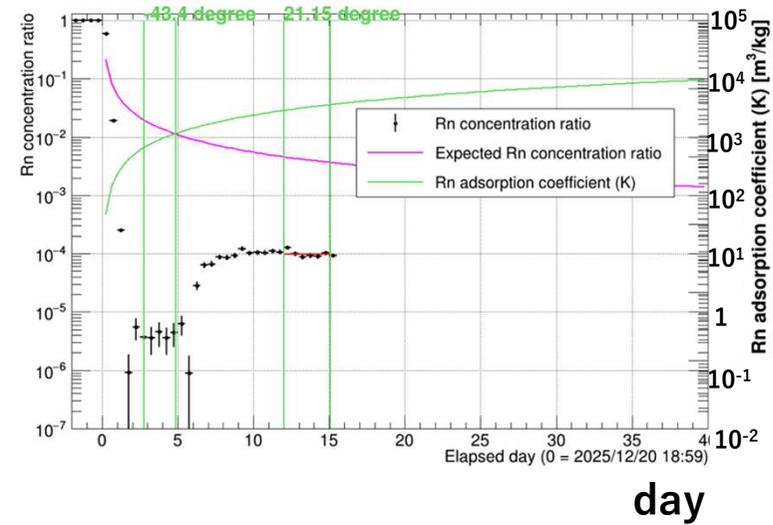
Test1

ラドン濃度比



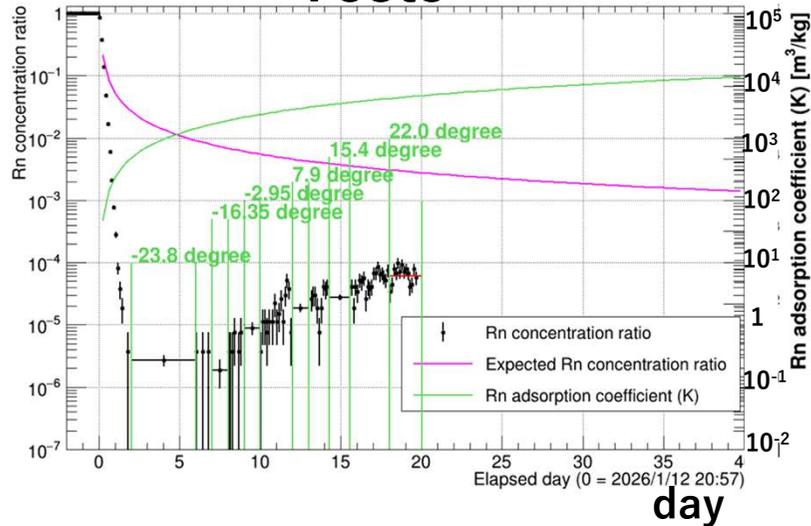
Test2

ラドン濃度比



Test3

ラドン濃度比

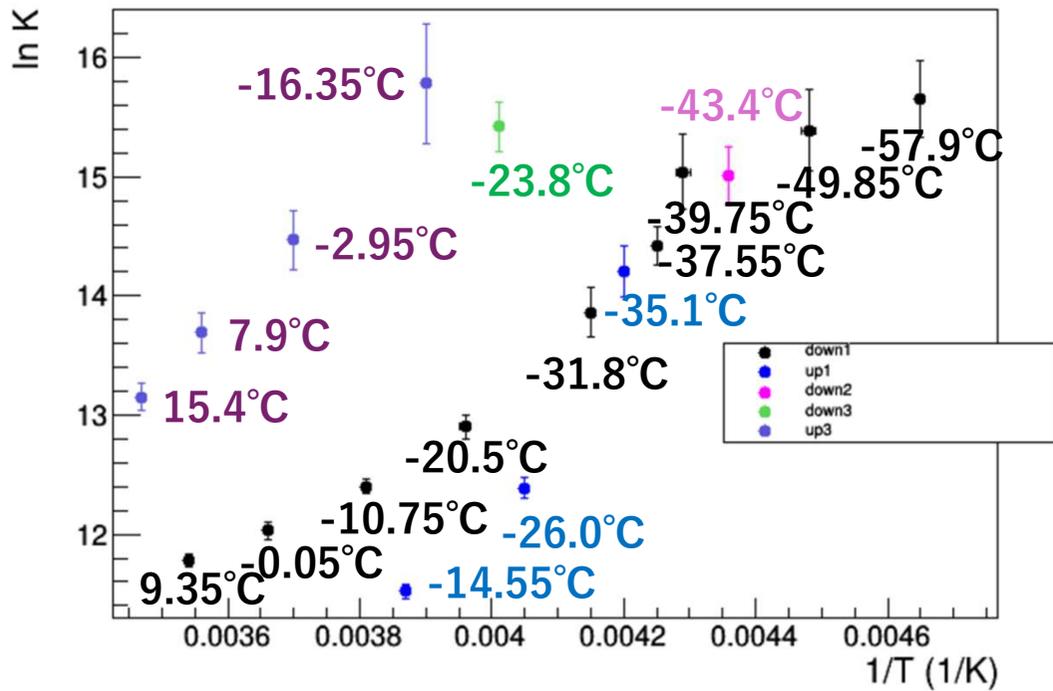


測定温度

Test1 : 25.0°C → 9.35°C → -0.05°C → -10.75°C → -20.5°C → -31.8°C
 → -37.55°C → -39.75°C → -49.85°C → -57.9°C → -35.1°C
 → -26.0°C → -14.55°C

Test2 : -43.4°C → 21.15°C

Test3 : -23.8°C → -16.35°C → -2.95°C → 7.9°C → 15.4°C → 22.0°C

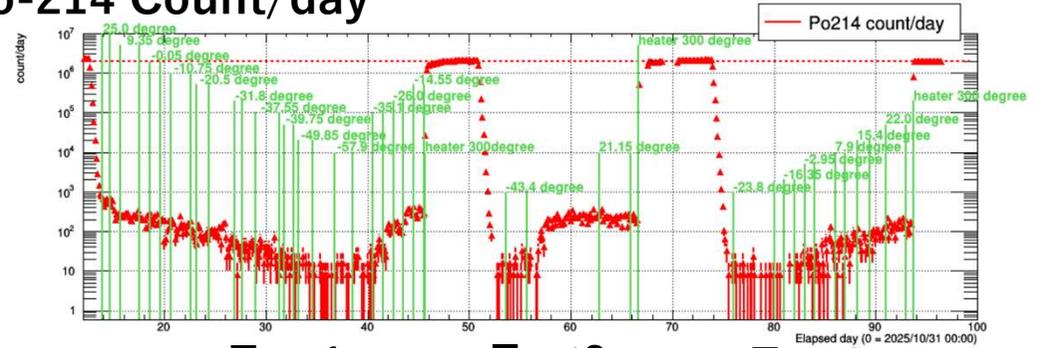


降温

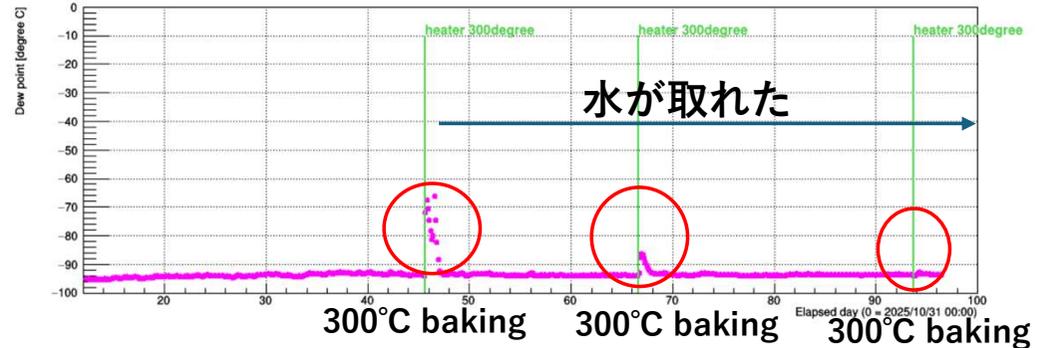
升温

黒 : Test1 (降温) 青 : Test1 (升温)
 ピンク : Test2 (降温)
 緑 : Test3 (降温) 紫 : Test3 (升温)

Po-214 Count/day

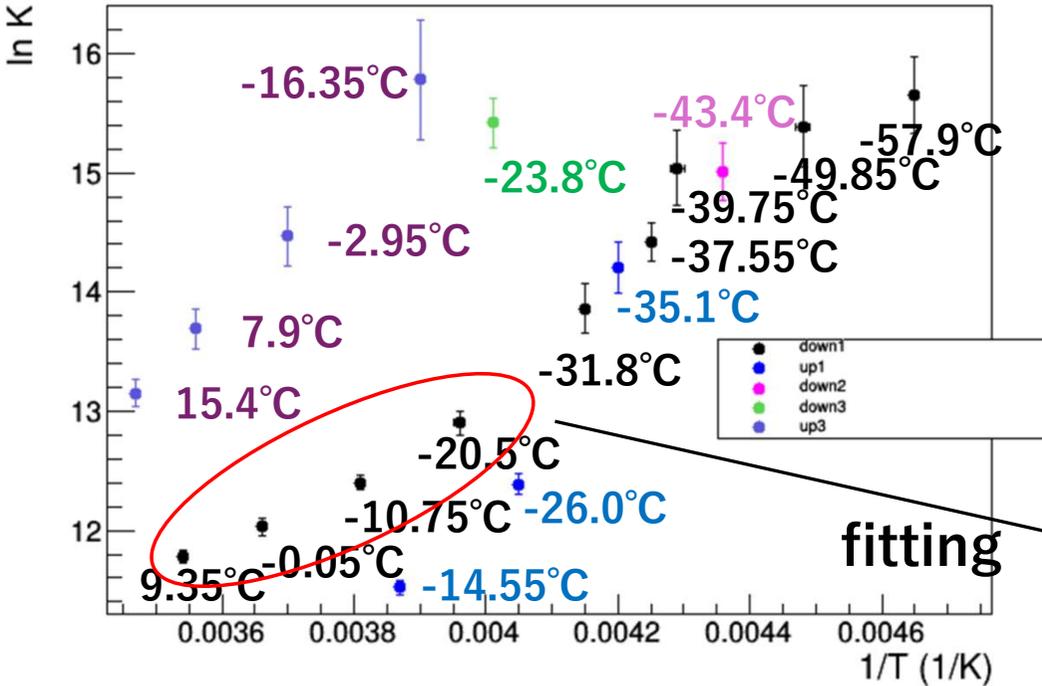


露点温度



Test1とTest3を比べると、同程度の温度でも、Test3の方が吸着能力が高い。

→試験を繰り返すたびにベーキングも繰り返すので、
 それによって銀ゼオライトに付着した水が取れていき、
 吸着能力が高くなったことが可能性として挙げられる。



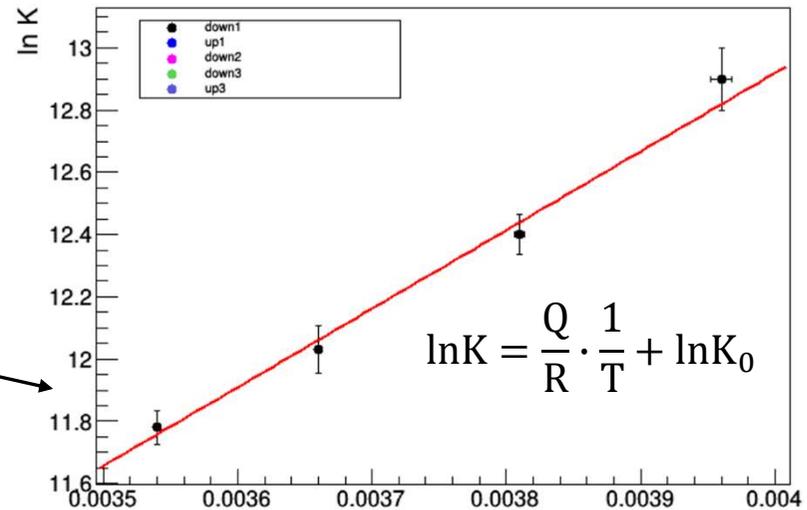
Test1(fitting点)

カラム温度	K
9.35°C	$(1.3 \pm 0.07) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-0.05°C	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-10.75°C	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-20.5°C	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$

吸着係数Kと温度の関係式

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right),$$

Q: 吸着熱
R: 気体定数
K₀: 吸着できる部位の数に相当する量



黒点の-31°Cより低い温度のRn濃度がバックグラウンドに埋もれる。
→それより高い温度でfitting

$Q/R : (2.5 \pm 0.2) \times 10^3$
 $\ln K_0 : 2.8 \pm 0.9$

→ 15°C(HK坑内温度付近) : $K \approx 9.9 \times 10^4$

常温(23~24°C)では $K \approx 6500$ なので**約15倍**
 HKで使用予定の8Ag-FER-Bの量
 12kg→**800g程度(1/15)**まで減らせるかもしれない。

まとめ

- ・ 銀ゼオライトAg-ETS-10, 22Ag-FER-D, 20AgY-Dの吸着能力を測定。
 - **Ag-ETS-10**が3つの中で一番吸着能力が高く、先行研究で一番吸着能力が高い8Ag-FER-Bの値よりも大幅に大きい。
(Ag-ETS-10 : $K \approx 6.4 \times 10^6$ 8Ag-FER-B : $K \approx 6500$)

Ag-ETS-10の問題点

高価・粉っぽく扱いづらい

→HKでは8Ag-FER-Bを使用予定

- ・ 8 Ag-FER-BのRn吸着能力の温度依存性を測定
 - HKの坑内温度15°C付近で吸着能力が常温(23°C~24°C)に比べて**約15倍**増加。
HKで使用予定の8 Ag-FER-Bの量 : 12kg → **800g**程度(1/15)まで減らせるかもしれない。

今後の予定

8 Ag-FER-Bの温度依存性について、空気中だけでなく希ガス中(アルゴン、キセノンなど)で測定する。

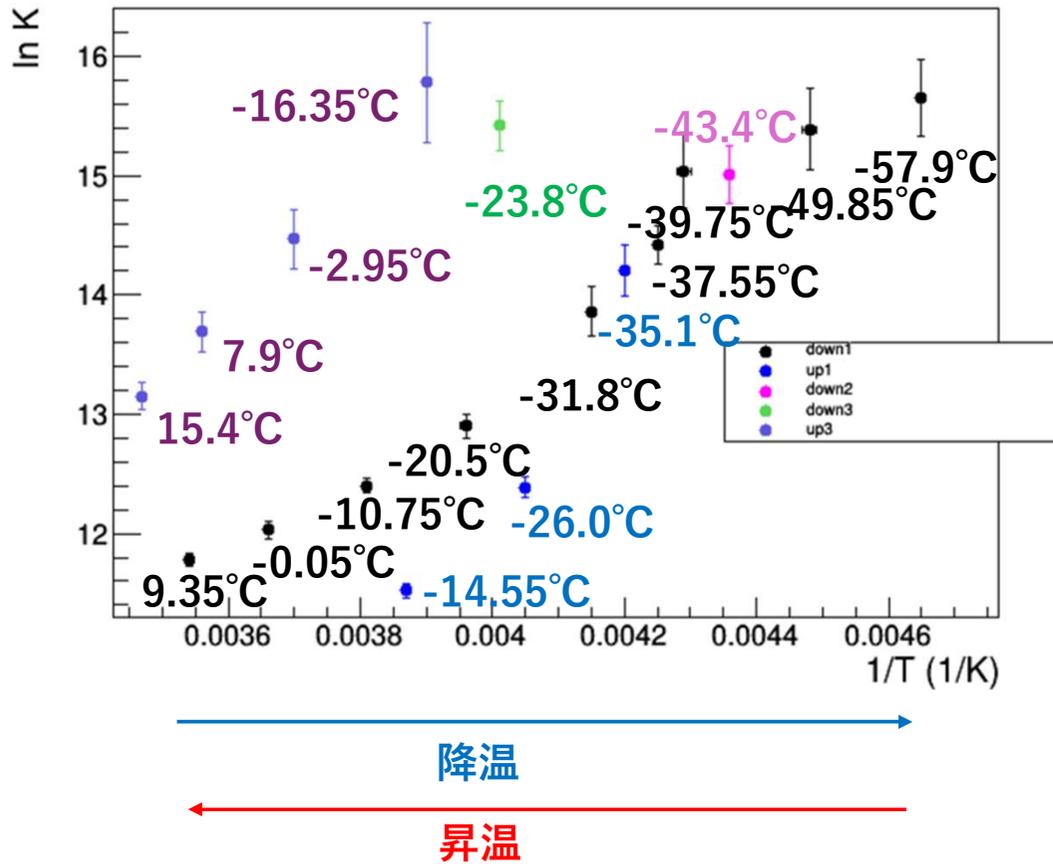
バックアップ

HK-Rn除去システムの見積もり

HKの仕様

- 空気流量: $54 \text{ Nm}^3/\text{h} = 1296 \text{ Nm}^3/\text{day}$
- 露点温度: $-70 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \underline{-90^\circ\text{C}}$ **必要**
- 想定されるRn濃度: $50 \text{ Bq}/\text{m}^3$
- 要求されるRn濃度: $\sim 1 \text{ mBq}/\text{m}^3$
- 必要な保持時間
 - $2^{-\frac{RT}{\tau}} = \frac{1}{R} \rightarrow RT = \ln(R) \cdot \frac{\tau}{\ln 2} = 59.68 \text{ day}$
 - Rn半減期: $\tau = 3.8235 \text{ [day]}$, 保持時間: $RT \text{ [day]}$
- 必要な銀ゼオライトの量
 - $m \text{ [kg]} = t \cdot \frac{F}{K} = 59.68 \cdot \frac{1296}{K}$
 - $K = 6500 \text{ m}^3/\text{kg}(\text{8AgFER-B}) \rightarrow m = 11.899 \dots = \text{約}12 \text{ kg}$

温度を下げていった時(黒点)のデータ



カラム温度	Kの値 8Ag-FER-B 6g
9.35°C	$(1.3 \pm 0.07) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-0.05°C	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-10.75°C	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-20.5°C	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-31.8°C	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-37.55°C	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-39.75°C	$(3.4 \pm 1.1) \times 10^6 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-49.85°C	$(4.8 \pm 1.6) \times 10^6 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$
-57.9°C	$(6.3 \pm 2.0) \times 10^6 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$