

# 炭素13レーザー同位体分離試験報告書

1994年4月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel  
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,  
319-11, Japan )

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1994

## 炭素13レーザー同位体分離試験報告書

石井 克典, 会沢 正則  
山口 大美, 川上 重秋  
須藤 收, 島崎 善広

### 要　　旨

本試験研究は分子レーザー法工学試験設備の炭酸ガスレーザーシステムの他分野への応用の可能性を調べることを目的とする。この目的を達成するために、濃縮度50%の炭素13をマクロ量（1グラム程度）分離回収することをめざした試験を行う。

平成5年度はマクロ量の炭素を分離回収する前段階として、先端技術開発室の試験研究で得られた成果を参考に以下の予備試験を実施した。

#### 1. プロセス試験装置の流動特性試験

(内容) ガスフローセルがマクロ量の分離回収試験に実用になるかどうかを調べた。

(結果) 標準状態で1リッター／分程度の流量であれば、十分実用になることがわかった。

#### 2. バッチ式のセルを用いた照射試験

(内容) ガスを封じきったままのバッチ式のセルに照射を行い、セル内部の圧力とレーザーのフルエンスをパラメータとして、分離係数と解離率の変化を調べた。

(結果) 分離係数 $\alpha$ は50%濃縮度の製品を得るのに、十分な値が得られた。しかし解離率は予想値よりも小さく、マクロ量の分離回収にはあと二桁の向上が必要であることがわかった。

#### 3. ガスフローセルを用いた照射試験

(内容) ガスフローセルを用いた照射試験を行った。

(結果) 炭素13を30%まで濃縮した炭素原子が2.7mg生成した。

## 目 次

1. 目 的 .....	1
2. 試験の概要 .....	1
3. 試験装置	
3.1 プロセス試験装置 .....	3
3.2 分析装置 .....	4
3.3 レーザー照射系 .....	4
4. 試 験	
4.1 プロセス試験装置の流動特性試験	
4.1.1 試験の概要 .....	5
4.1.2 試験の手順 .....	5
4.1.3 試験の結果と考察 .....	6
4.2 バッチ式のセルを用いた照射試験	
4.2.1 試験の概要 .....	7
4.2.2 試験の手順 .....	8
4.2.3 試験の結果と考察 .....	9
4.3 ガスフローセルを用いた照射試験	
4.3.1 試験の概要 .....	11
4.3.2 試験の手順 .....	11
4.3.3 試験の結果と考察 .....	12
5. 結 論 .....	13
参考文献 .....	14
図 表 .....	15

## 1. 目的

本試験研究は分子レーザー法工学試験設備の炭酸ガスレーザーシステムの他分野への応用の可能性を調べることを目的とする。この目的を達成するために、濃縮度50%の炭素13をマクロ量（1グラム程度）分離回収することをめざした試験を行う。

## 2. 試験の概要

分子レーザー法ウラン濃縮技術は、ウラン濃縮以外への応用が期待されている。そのような応用例として

1. レーザーによる超微粒子の合成
2. レーザーによる気体の精製
3. レーザー同位体分離
4. レーザーによるアブレーション加工

等が考えられている。なかでもレーザー同位体分離は、分子レーザー法ウラン濃縮技術をダイレクトに生かせ、かつ今まで利用してきた他の方法に取って代わる可能性の高いもの一つである。

炭素13は非放射性の安定同位体であり、NMRイメージング等の医学方面への応用が期待されている。しかし現時点では低温蒸留法等で少量しか生産されていないため非常に高価であり、レーザー同位体分離法による更なるコストダウンが望まれている。

炭素13のレーザー同位体分離は多くの研究例があり、 $\text{CF}_3\text{I}^*$  や  $\text{CF}_2\text{HC1}^{**}$  の多光子解離が有望なものとして知られている。特に  $\text{CF}_2\text{HC1}$  は

1. 作業物質が安価である。（冷媒ガスとして大量に使用されている。）
2. 操作圧力が高い。（100 Torr程度でバッファーガスも不要である。）
3. 分離係数が高い。（理想的な条件で  $\alpha = 1000$  である。）
4. 作業物質に毒性が無く、取扱いが容易である。（ $\text{CF}_3\text{I}$  は毒性がある。）

等の特徴がある<sup>1)</sup>。また大量生産を目的とした研究がカナダのA. Outhouseらによって行われており、50%濃縮度の炭素13原子を10J/パルス、10HzのTEACO<sub>2</sub>レーザーを用いて220mg/hで生産できることが示されている<sup>2)</sup>。さらに当事業団の先端技術開発室においても、基礎試験研究が進められている<sup>3)</sup>。したがって本試験研究を行うにあたって、参考とできるデータが豊富にある  $\text{CF}_2\text{HC1}$  を作業物質

\*  $\text{CF}_3\text{I}$  : 名称 ヨウ化トリフルオロメタン

\*\*  $\text{CF}_2\text{HC1}$  : 名称 塩化ジフルオロメタン（別名 フロン22）

として選択した。

A. Outhouse らの研究例を参考にすると 10 Hz で 5 時間程度照射すれば 50 % 濃縮度の炭素 13 原子を 1 グラム生産でき、10 Hz で 1.5 時間程度照射すれば解離生成物  $C_2 F_4$ <sup>\*</sup> として 1 グラム生産できる。もちろん分子レーザ法工学試験設備のレーザーは 100 Hz まで繰り返しが上げられるので、この 1/10 の時間で生産できる可能性がある。したがってこの研究例と同じ条件で照射を行えば、数時間程度の照射時間でマクロ量の炭素 13 を生産できると予想される。

しかし実際にマクロ量の炭素 13 の分離回収を行うには少し工夫しなければならない。まず注意しなければならないのは A. Outhouse らは、バッチ式のセルに短時間レーザーを照射することにより解離生成物の生成速度を求めたのであって、実際に長時間の照射を行った訳ではない。バッチ式のセルでレーザーのショット数を増加させていくと分離係数の低下が見られるため<sup>3)</sup>、本試験研究では連続的に原料を供給し、連続的に製品を回収できるガスフローセルを導入した。

また解離生成物の  $C_2 F_4$  は常温で気体であるため、原料の  $CF_3 HC1$  と分離する必要がある。この方法として低温蒸留法や分取ガスクロマトグラフィー等の方法が考えられる。低温蒸留法はどちらかといえば大量の製品の回収に適した方法であり、分取ガスクロマトグラフィーは少量の製品の回収に適した方法である。本試験研究はマクロ量（グラムオーダー）の回収を目標とするものである。1 グラムの解離生成物を分離するのに分取ガスクロマトグラフィーを用いた場合、大型装置の 24 時間連続運転を行っても 1 週間以上の時間を要するので不向きである。そこで本試験研究では低温蒸留法を採用することにした。

本試験研究は以上の方針に従って行った。とりあえず平成 5 年度はマクロ量の炭素 13 を分離回収する前段階として以下の予備試験を実施した。

### 1. プロセス試験装置の流動特性試験

ガスフローセルがマクロ量の分離試験に使用できるかどうかの確認を行った。流量と圧力の関係と流量と時間の関係について調べた。

### 2. バッチ式のセルを用いた照射試験

ガスを封じきったままのバッチ式のセルに照射を行い、セル内部の圧力とレーザーのフルエンスをパラメータとして、分離係数と解離率の変化を調べた。

### 3. ガスフローセルを用いた照射試験

ガスフローセルを用いた照射試験を行い、少量の解離生成物を生成した。また原料ガスと解離生成物の低温蒸留法による分離の可能性についても調べた。

\*  $C_2 F_4$  : 名称 四フッ化エチレン (別名 パーフルオロエチレン)

### 3. 試験装置

#### 3. 1 プロセス試験装置

プロセス試験装置の概略を図3. 1に示す

原料ガスは冷媒グレードのCF<sub>2</sub> HC1であり、純度は99.9%程度であった。特に精製等は行わずそのまま使用する。

セルはガスフロー式であり、上流側から原料ガスが一定の流量で供給され、下流側から原料ガスと解離生成物がセル内部の圧力が一定になるように排気される。上流側にはマスフローコントローラー（MKS社製、最大流量50000 sccm\*）があり、流量の測定とコントロールが可能である。下流側にはスロットルバルブ（MKS社製）があり、コントローラを介して圧力計（バラトロン）と接続されており、内部の圧力を一定にコントロールすることが可能である。

セルは内径41.6 mm、長さ1 mの円柱状であり、その体積は1600 ccである。両端にはZnSe窓板（両面ARコート）が取り付けられている。レーザー光は排気口側の窓板から照射する。

セルにはクライオポンプの役割をするコールドトラップが接続されており、原料ガスと解離生成物から成る混合ガスは一度この中に全て捕集される。コールドトラップは内径159.4 mm、高さ284 mmの円柱状でありその体積は5.6 Lである。コールドトラップの上面には二つのバルブが取り付けられており、内部の圧力を知るために圧力計（バラトロン）が接続される。セルのガスフローを行うときはジュワビンに液体窒素を入れて、コールドトラップは液体窒素温度に冷却される。

このコールドトラップは解離生成物の単蒸留にも使用でき、その場合はジュワビンにメタノールを入れて液体窒素で冷却し、メタノールの固体と液体の共存状態を作りだし-115°C程度に冷却する。このとき液相側に原料ガスのCF<sub>2</sub> HC1が、気相側に解離生成物のC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とHC1が濃縮される。

解離生成物中に含まれるHC1はアルカリ固体（KOH）を詰めたU字管を通ることにより除去される。

C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>は最終的にサンプルシリンダー（内容積約80 cc）内に捕集される。

試験装置内の真空排気はロータリーポンプで行った。HC1ガスが含まれる気体を排気する場合は、ハロゲンフィルター（吸着材SS21）を通して行う。真空度のモニターはピラニゲージで行う。配管にはリボンヒーターを巻き、ベーカウトできるようになっている。

\* ) sccm : 1分間あたりの流量(cc)を標準状態に換算した単位

ガスの液化を行うため、圧力の急上昇に備えてバッファータンク（内容積39L）を設けてある。この程度の体積があれば1kgのCF<sub>2</sub> HC1をコールドトラップ内に捕集して、突然全部が気体になったと仮定しても、内部の圧力は6気圧程度までしか上がらない。

### 3. 2 分析装置

分析装置の概略を図3. 2に示す。

分析室は排気速度150L/sのターボ分子ポンプにより常時排気されており、10<sup>-8</sup>Torr台の真空度に保たれる。真空度は電離真空計で測定する。

プロセス試験装置から分析室への試料ガスの導入は、バリアブルリークバルブにより行う。途中の配管はリボンヒーターを巻き、ベークアウトできるようにしてある。

分離係数と解離率の測定は四重極質量分析計（SKK社製MQ-200D）により行う。

### 3. 3 レーザー照射系

レーザー照射系の概略を図3. 3に示す。

使用したレーザーは分子レーザー法工学試験設備のTEACO<sub>2</sub>レーザー（TEA-2系列）で、発振器とアンプ3～アンプ7までを使用する。繰り返しは1Hz～50Hzである。

レーザー光はセルの入射端から6mの位置に置かれた曲率半径20mの凹面鏡により、絞りながら入射させる。セルの前方及び後方にはZnSeのビームスプリッターが置かれており、散乱されたビームの一部をパワーデテクタ（モレクトロン）で測定し、入射エネルギー及び出射エネルギーを測定する。パワーデテクタ（モレクトロン）はビームの入射口が小さいので、パワーデテクタ（ED-500）であらかじめ較正を行う。

## 4. 試験

### 4. 1 プロセス試験装置の流動特性試験

#### 4. 1. 1 試験の概要

ガスフローセルではマスフローコントローラにより原料ガスのセルへの流入量をコントロールし、スロットバルブで排気速度をコントロールすることにより、セルの圧力を一定に保つ。セルはコールドトラップに接続されており、ガスは全てコールドトラップにより捕集される。

しかしコールドトラップの排気能力には限界があり、無限に流入量を増やすことはできず、流入量の増加に伴い、捕集しきれないガスの割合が増加し、コールドトラップやセルの圧力を増加させる。

セルの圧力はスロットバルブの開閉によりコントロールされている。コールドトラップで捕集しきれないガスの割合が増えて圧力が上昇してくると、スロットバルブを開くことにより圧力を一定に保とうとするが、やがて全開にしても補正しきれなくなる。したがって流量とスロットバルブ全開時における圧力の関係を調べることは重要である。

またコールドトラップの表面に気体が凝縮すると、捕集可能な面積が減少する（やがては詰まってしまう）ので、徐々にセルの圧力が増加していくと思われる。したがって流量を一定としたときに、スロットバルブ全開時における圧力が時間的にどのように変化するかを調べることも重要である。

#### 4. 1. 2 試験の手順

本試験に用いた試験装置はプロセス試験装置のみである。ただしこの試験を行ったときは、スロットバルブがまだ納入されていなかったので、ベローズバルブで代用した。ベローズバルブの全開状態がスロットバルブの全開状態に等しい（実際はベローズバルブの方が抵抗が大きいと予想される。）と仮定した。

試験の準備は以下の手順で行った。

1. 全配管をロータリーポンプで最高到達真圧度 (0.05 Torr) になるまで排気した。
2. ジュワビンに液体窒素を入れ、温度が安定するまで待った。このときコールドトラップの捕集可能な面積を増やすため、かなり上方（コールドトラップの上面より 3 cm 程度まで）まで液体窒素を入れた。原料ガスである CF<sub>4</sub>, HC1 も解離生成物である C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> と HC1 も融点はかなり低いので、入口の閉塞等の現象は観測されないはずである。
3. バッファータンクとロータリーポンプにつながるバルブを閉じて、セルとコールドトラップを直結

させた。コールドトラップのバルブは一方向のみ開いた。

スロットルバルブ全開時における圧力の時間変化の測定は、以下の手順で行った。

1. CF<sub>2</sub> HC 1のボンベからガスを流した。マスフローコントローラーのパワーサプライリードアウトのスイッチを調節して、2000 sccmの流量が流れるようにした。
2. セルの圧力とコールドトラップの圧力を5分間～10分間ごとに測定した。

スロットルバルブ全開時における圧力の流量による変化の測定は、以下の手順で行った。

1. CF<sub>2</sub> HC 1のボンベからガスを流した。マスフローコントローラーのパワーサプライリードアウトのスイッチを調節して、設定する流量が流れるようにした。
2. 流量を変えながら、セルの圧力とコールドトラップの圧力を数回測定した。

#### 4. 1. 3 試験の結果と考察

スロットルバルブ全開時における圧力の時間変化のようすを図4. 1に示す。セルの圧力とコールドトラップの圧力は両方とも予想どおり、時間の経過に伴って増加することがわかった。これはコールドトラップの表面にガスが凝縮するため捕集面積が減少し、捕集しきれないガスの割合が増加するためであると思われる。試験は70分間にわたって行われたが、その間に特に急激な圧力上昇等も無く、2000 sccmというかなり大きな流量を流しながら、一時間程度であれば十分実用になることがわかった。

スロットルバルブ全開時における圧力の流量による変化のようすを図4. 2に示す。セルの圧力とコールドトラップの圧力は両方とも予想どおり、流量の増加に伴って増加することがわかった。これは流量の増加に伴って捕集しきれないガスの割合が増加するためであると思われる。

図4. 2からは次のようなことがわかる。例えばセルの設定圧力を50 Torrとすると、スロットルバルブ全開時で50 Torrを超えてしまっては、もはやスロットルバルブの開閉で圧力をコントロールすることは不可能である。したがって50 Torr以下になることが必要で、流量は8500 sccmが限界となる。もちろん時間経過に伴って圧力が増加していくので、流量は更に低めに設定する必要がある。

本試験はコールドトラップの上面に取り付けた二つのバルブのうち、一つのみを開いて行った。二つのバルブを開くとセルとコールドトラップの圧力を若干(2～3割程度)下げる効果があった。したがって二つのバルブを開く場合は一つのバルブを開く場合に比べて、若干流量を多めに取れる利点があることがわかった。

#### 4. 2 バッチ式のセルを用いた照射試験

##### 4. 2. 1 試験の概要

本試験研究では  $\text{C}_2\text{HCl}$  を作業物質としているが、同じ作業物質を用いた研究例は非常に多い。したがって分離の特性は過去の文献を見ればおおまかに把握できる。本試験研究はカナダの A. Outhouse らの研究例を参考にしているので、彼らが提唱している 50% 濃縮度を得る最適条件にできるだけ近い条件で試験を行うことにした。彼らの提唱している条件とは以下のとおりである。

レーザーライン	9 P (20)
フルエンス	$3 \text{ J}/\text{cm}^2$
繰り返し	10 Hz
ビーム形状	セルの前 1 m の位置に置かれた曲率半径 10 m のミラーで絞りながら照射 入射直前で $1.1 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ の長方形
セル内の圧力	80 Torr

バッチ式のセルでの照射とガスフローセルでの照射では、厳密には同じ条件で照射しているわけではないが、いきなりガスフローセルで照射を行っても、良い結果が得られる可能性は低く、準備や後始末も時間を要する。そこでまずはガスを封じきったままのバッチ式のセルで照射を行い、セルの圧力とレーザーフルエンスをパラメータとして、分離係数と解離率の変化を調べることにした。試験条件は以下のとおりである。

レーザーライン	9 P (20)
フルエンス	$2.5, 3.0, 3.5, 4.0 \text{ J}/\text{cm}^2$ (パラメータ)
繰り返し	1, 10, 50 Hz shot 数を短時間でさせぐために、必要に応じて繰り返しを上げた。
ビーム形状	セルの前 6 m の位置に置かれた曲率半径 20 m のミラーで絞りながら照射。 曲率半径 20 m の凹面鏡を採用した理由は、できるだけ平行ビームに近いビームを用いることにより、反応体積の増加をねらったためである。
セルの圧力	80, 50 Torr (パラメータ)
ショット数	300 ~ 6000 shot フルエンスが下がると、解離量も減少していく。質量分析計で測定可能な解離量が得られるように、shot 数を適当に増減させた。

## 4. 2. 2 試験の手順

試験は以下の手順で行った。

1. プロセス試験装置をロータリーポンプで最高到達真圧度 (0. 05 Torr) になるまでベークしながら排気した。分析装置も同様にターボ分子ポンプにより  $10^{-8}$  Torr 台の真圧度までベークしながら排気した。
2. 炭酸ガスレーザーの立ち上げ作業を行った。
3. 分析室の真圧度が  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下であることを確認してから、四重極質量分析計を起動させた。
4. レーザービームの径をバンパターにより求め、エネルギーをパワーデテクタで測定して、所定のフルエンスであるかどうかを確認した。セルが真空状態での透過率の測定を行った。
5. セルの中に  $\text{CF}_2\text{HCl}$  ガスを封入する前に、窓板にダメージが入っているかどうかを確認した。ダメージが無いことを確認して、ガスを所定の圧力だけ封入した。
6. 所定のフルエンスの 9P (20) ラインで 300~60000 shot の照射を行った。shot 数はフルエンスの大小によって適当に選んだ。shot 数を短時間でかせぐために、必要に応じて繰り返しを上げた。
7. 照射中は透過率を適当な間隔 (1~10 分間程度) で測定した。
8. 照射が終了後、セル内部のガスをバリアブルリークバルブを開いて分析室に導入し、四重極質量分析計により分析室の全圧、 $\text{C}_2\text{F}_3^+$  (Mass No. 81~83) の分圧、 $\text{C}_2\text{F}_4^+$  (Mass No. 100~102) の分圧を測定した。導入圧力は  $6 \times 10^{-6}$  Torr 程度であった。
9. 分離係数  $\alpha$  は以下の式で算出した。

$$\alpha = \frac{\frac{X_n}{1-X_n}}{\frac{X_0}{1-X_0}} = \frac{1-X_0}{X_0} \left( \frac{^{12}\text{C}^{13}\text{CF}_4 + 2^{13}\text{C}_2\text{F}_4}{^{12}\text{C}^{13}\text{CF}_4 + 2^{12}\text{C}_2\text{F}_4} \right)$$

ここで  $X_0$ 、 $X_n$  はそれぞれ照射前後での  $^{13}\text{C}$  原子の存在比であり、天然では  $X_0 = 0.0111$  である。 $^{12}\text{C}^{13}\text{CF}_4$  は  $^{12}\text{C}$  原子 1 個と  $^{13}\text{C}$  原子 1 個からなる分子のシグナルで、Mass No. 82 又は 101 を用いればよい。同様に  $^{13}\text{C}_2\text{F}_4$  は  $^{13}\text{C}$  原子 2 個からなる分子のシグナル、Mass No. 83 又は 102、 $^{12}\text{C}_2\text{F}_4$  は  $^{12}\text{C}$  原子 2 個からなる分子のシグナルで Mass No. 81 又は 100 を用いればよい。

10. 分離係数  $\alpha$  は以下の式で算出した。

$$d = \frac{1}{\text{shot数}} \times \frac{2 \times (\text{照射後の } \text{C}_2\text{F}_4 \text{ のモル数})}{\text{照射前の } \text{CF}_2\text{HCl} \text{ のモル数}}$$

解離率が小さい場合は、照射前の $\text{CF}_2\text{HCl}$ の分圧は照射後の全圧にはほぼ等しいと考えられるので、以下の式で近似できる。

$$d = \frac{1}{\text{shot数}} \times \frac{2r(\text{^{12}C}_2\text{F}_4 + \text{^{12}C}^{13}\text{CF}_4 + \text{^{13}C}_2\text{F}_4)}{\sigma_{\text{C}_2\text{F}_4}} / \left\{ \frac{P_{\text{ALL}}}{\sigma_{\text{CF}_2\text{HCl}}} \right\}$$

ここで $r$ は測定に用いるMass No. のフラグメントのシグナルから $\text{C}_2\text{F}_4$ の真の分圧を算出するための係数で、事前の予備実験により、 $\text{C}_2\text{F}_3^+$ について $r = 5.92$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4^+$ について $23.7$ であることがわかっている。 $\sigma_{\text{C}_2\text{F}_4}$ 及び $\sigma_{\text{CF}_2\text{HCl}}$ はそれぞれ $\text{C}_2\text{F}_4$ 及び $\text{CF}_2\text{HCl}$ の電離断面積である。しかしそれぞれの分子についての電離断面積のデータが無いため、本試験では $\sigma_{\text{C}_2\text{F}_4} = \sigma_{\text{CF}_2\text{HCl}}$ を仮定した。また $P_{\text{ALL}}$ は照射後の分析室の全圧である。

#### 4. 2. 3 試験の結果と考察

試験で得られた $\text{C}_2\text{F}_3^+$ 及び $\text{C}_2\text{F}_4^+$ の質量分析スペクトルの一例を図4. 3及び図4. 4に示す。ショット数を増やすと分離係数 $\alpha$ の減少が予想されるため、300 shot程度のできるだけ少ないshot数で分析を試みたが、解離量が少なかったために正確な分析が困難であった。そのため300 shot以上でのパルス照射が必要であることがわかった。

繰り返しは1 Hzや10 Hzでは、多少圧力の上昇(2~3 Torr程度)がある程度で異常な現象は見られなかつたが、50 Hzでは急激な圧力上昇(20 Torr程度)があり、原料ガスの大幅な温度上昇が起こったと推定される。このときの分離係数は非常に小さく、熱分解による解離が支配的であったと予想される。したがってバッチ式のセルでは、あまり高い繰り返し数は採用すべきではない。

分離係数 $\alpha$ のフルエンス依存を図4. 5に示す。 $\alpha$ はフルエンスの増加にしたがって低下する傾向が得られた。この傾向は他の研究例でもほぼ同じ結果が得られている。またセルの圧力50 Torrと80 Torrを比べた場合、50 Torrの方が $\alpha$ が高い傾向が得られた。

1 shotあたりの解離率 $d$ のフルエンス依存を図4. 6に示す。 $d$ はフルエンスが増えるに従って増加する傾向がある。セルの圧力50 Torrと80 Torrを比べた場合、80 Torrの方が $d$ は高い傾向が得られた。 $d$ は予想していたものよりもかなり低く、数時間以内の照射でマクロ量を分離回収するには、あと二桁は大きくする必要がある。

解離率が小さかった原因是曲率半径が大きい凹面鏡(20 m)で絞ったためであると思われる。セルに入射した光は原料ガスに吸収されて減衰していくが、凹面鏡で絞ることによりこの減衰を補正し、一定のフルエンスを保てるようになっている。曲率半径が大きいと、吸収による減衰を補正できないため、急激にフルエンスが減少する。そのため非常に小さい体積でしか、解離反応が起こっていないためではないかと思われ

る。一方A. Outhouseらの研究では曲率半径10mの凹面鏡を用いており、我々の試験条件より短距離でレーザー光を絞れるようになっている。したがって原料ガスの吸収によるフルエンスの減少を最低限にくい止めることができ、高い解離率が得られたのではないかと考えられる。今後の試験では、もっと曲率半径の小さい凹面鏡を用いる必要がある。

また解離率を上げるその他の方法として、照射フルエンスをさらに上昇させる方法が考えられるが、窓板の損傷や $\alpha$ の低下につながるので好ましくない。

shot数を増やしていくと光を吸収する分子が解離して減少するので、光の透過率が増加することが予想されるが、予想に反して透過率が減少する例が多くた。これはC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が重合してきたテフロンの粉末が窓板に付着したためと思われる。このテフロン粉末の付着は解離率の減少のみではなく、窓板の破損につながるので、できるだけ付着しない条件で照射する必要がある。

#### 4. 3 ガスフローセルを用いた照射試験

##### 4. 3. 1 試験の概要

マクロ量の炭素<sub>1</sub>3を分離回収する場合、バッチ式のセルではshot数の増加に従って分離係数が低下する等の欠点があり、原料ガスを連続的に供給し、製品を連続的に回収するガスフローセルが必要である。

本試験ではバッチ式のセルでの照射試験の結果を参考にして、実際にガスをフローさせた状態での照射試験を行い、少量の解離生成物C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の生成を行った。

またCF<sub>2</sub>HClとC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の低温蒸留による分離の可能性を調べるために、照射終了後のコールドトラップをメタノールの融点(-115°C)に冷却したときのCF<sub>2</sub>HClとC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の蒸気圧比を調べた。

##### 4. 3. 2 試験の手順

試験は以下の手順で行った。照射は3時間行う予定であったが、途中で窓板の損傷が起こったので、81分間の照射であった。

1. バッチ式のセルを用いた照射試験の手順1～4を行った。
2. ジュワビンに液体窒素を入れ、温度が安定するまで待った。コールドトラップの捕集可能な面積を増やすために、かなり上方（コールドトラップの上面より3cm程度まで）まで液体窒素を入れた。
3. バッファータンクとロータリーポンプにつながるバルブを閉じて、セルとコールドトラップを直結させた。コールドトラップのバルブは一方向のみ開いた。
4. セルの中にCF<sub>2</sub>HClガスを流通させる前に、窓板にダメージが入っていないかどうかを確認した。
5. スロットルバルブのコントローラーの圧力を50 Torrに設定した。マスフローコントローラーのパワーサプライリードアウトのスイッチを調節して、CF<sub>2</sub>HClが1500 sccmの流量で流れるようにした。
6. 4 J/cm<sup>2</sup>の9P(20)を10Hzで照射した。照射中は透過率を適当な間隔で測定した。
7. バリアブルリークバルブを開放し、セルから出てきたガスの一部を分析室に導入し、四重極質量分析計により分析室の全圧、C<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>(Mass No. 81～83)の分圧、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>(Mass No. 100～102)の分圧を測定した。導入圧力は6×10<sup>-6</sup> Torr程度であった。測定は5分間の間隔で行った。
8. 分離係数αはバッチ式のセルを用いた照射試験の手順10を参考にして算出した。

9. 解離率が十分小さい場合、解離量D (m o l) は以下の式で与えられる。

$$D = 4.47 \times 10^{-5} LT \frac{r(^{12}C_2F_4 + ^{12}C^{13}CF_4 + ^{13}C_2F_4)}{\sigma_{C_2F_4}} / \left\{ \frac{P_{ALL}}{\sigma_{CF_2HCl}} \right\}$$

Lは流量 (s c c m) 、Tは時間 (m i n) であり、他の記号の意味はバッチ式のセルを用いた照射試験の手順1 1と同じである。

10. 照射終了後、液体窒素が入っているジュワビンにエタノールを入れて、エタノールの液相と固相の共存状態とし、コールドトラップをエタノールの融点 (-115°C) で冷却し、温度が安定するまで待った。

11. 手順の7と同じ操作を行い、コールドトラップ内のガスを分析する。

12 レーザー照射中におけるC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>のCF<sub>2</sub>HClに対する分圧比と手順10～11を行ったときの分圧比を比較する。解離率が十分小さい場合の分圧比Rは以下の式で与えられる。

$$R = \frac{r(^{12}C_2F_4 + ^{13}C^{12}CF_4 + ^{13}C_2F_4)}{\sigma_{C_2F_4}} / \left\{ \frac{P_{ALL}}{\sigma_{CF_2HCl}} \right\}$$

#### 4. 3. 3 試験の結果と考察

照射中の分離係数αの時間変化を図4. 7に示す。最初のαは6.8であるが20分かかる45付近まで低下し、その後はほぼ一定である。照射時間81分間についての平均はα=4.7である。またコールドトラップに捕集した後に、温度を上げてC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>を蒸発させたが、このときの測定ではα=4.0であった。

本試験で得られた解離量は81分間の照射において炭素原子で2.7mgであった。したがって生成速度として2.0mg/hが得られた。これはA. Outhouseらによって得られた生成速度220mg/hの1/10程度であり、1gの製品を分離回収するのに500時間程度も要する。この理由はバッチ式のセルでの照射試験の結果と考察でも述べたが、焦点距離の大きい凹面鏡を使用したため、原料ガスの光の吸収に起因するフルエンスの減少を十分補正できなかったためと考えられる。

光の透過率は最初80%程度であったが、徐々に減少していき、窓板が破損する直前には38%程度まで減少した。これはバッチ式のセルでの照射試験の結果と考察でも述べたが、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が重合してできたテフロンの粉末が付着したためと考えられる。

レーザー照射中のC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とCF<sub>2</sub>HClの分圧比とコールドトラップを-115°Cで冷却したときの分圧比を比較すると、後者の方が1.4倍も大きい。したがって高さのさらに高い蒸留塔を作れば、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とCF<sub>2</sub>HClは分離可能であることがわかった。

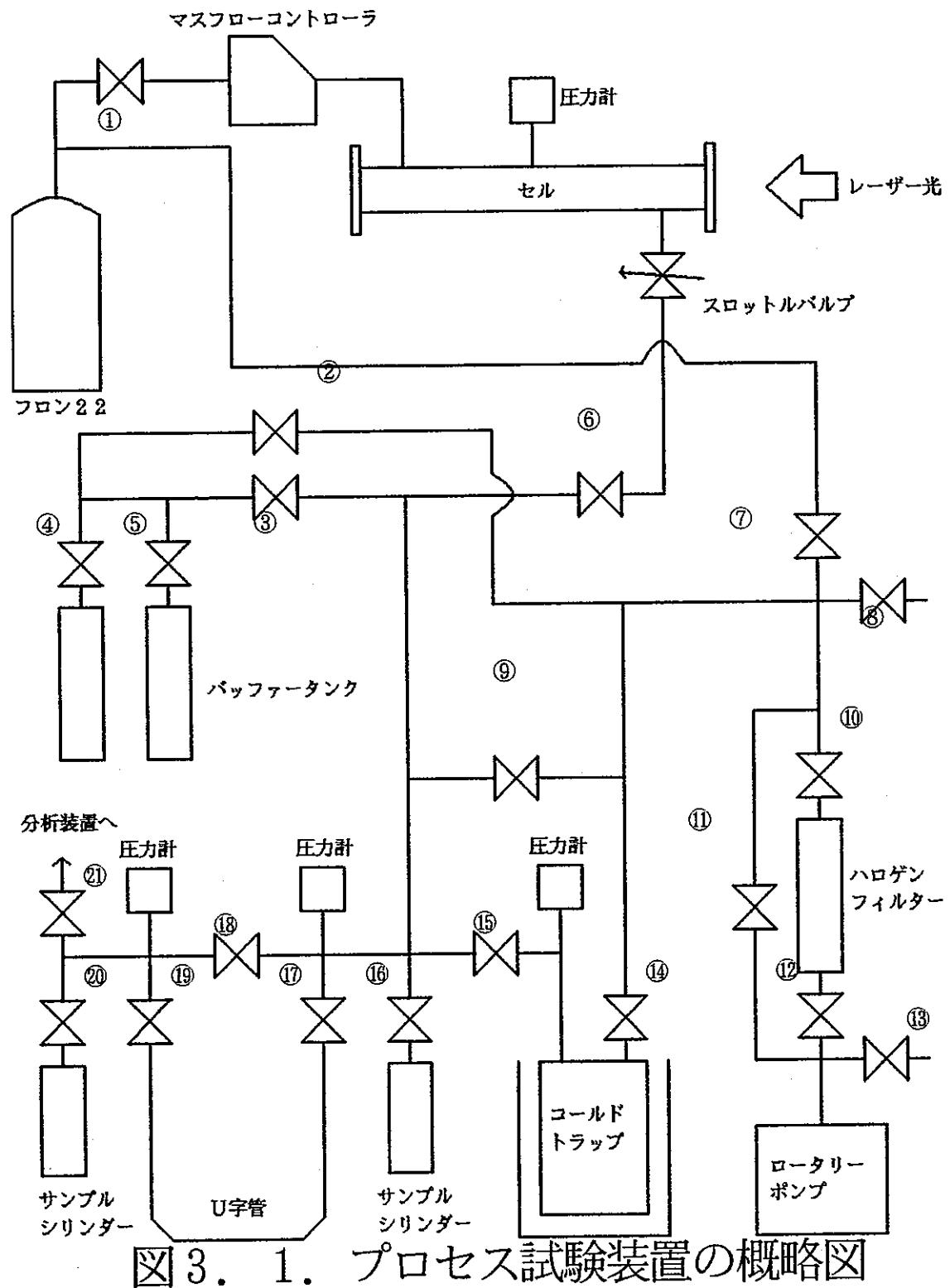
## 5. 結論

本試験研究により、以下の結論が得られた。

1. 分離係数  $\alpha$  は 50 % 濃縮度の製品を得るのに、十分な値が得られた。
2. 解離率は予想していた値の 1 / 100 程度であった。したがって数時間の照射でマクロ量の炭素 13 を生成する目標は達成できなかった。この目標を達成するには解離率の改善が必要であり、レーザービームの形状やセルの大きさの改良、ラインの変更等が必要である。
3. 照射フルエンスが大きいと解離生成物  $C_2 F_4$  が重合してテフロンの粉末が生成し、窓板に付着して解離率の減少や破損の原因になることがわかった。
4. エタノールを融点まで冷却した寒剤を用いての低温蒸留により、 $C_2 F_4$  と  $CF_2 HC1$  は分離できる可能性があることがわかった。
5. ガスフローセルの大まかな特性が把握でき、1000 sccm 程度の流量であれば十分実用になることがわかった。

### 参考文献

- 1) 矢島達夫, 霜田光一, 稲葉文男, 難波 進: "レーザーハンドブック", 岩倉書店(1989).
- 2) A. Outhouse, P. Lawrence, M. Gauthier, P. A. Hackett: Appl. Phys. B36, 63(1985).
- 3) 鈴木政浩, 他: "レーザーによる炭素同位体分離", 社内資料 PNC PN 8410 92-342  
先端技術開発室(1992).



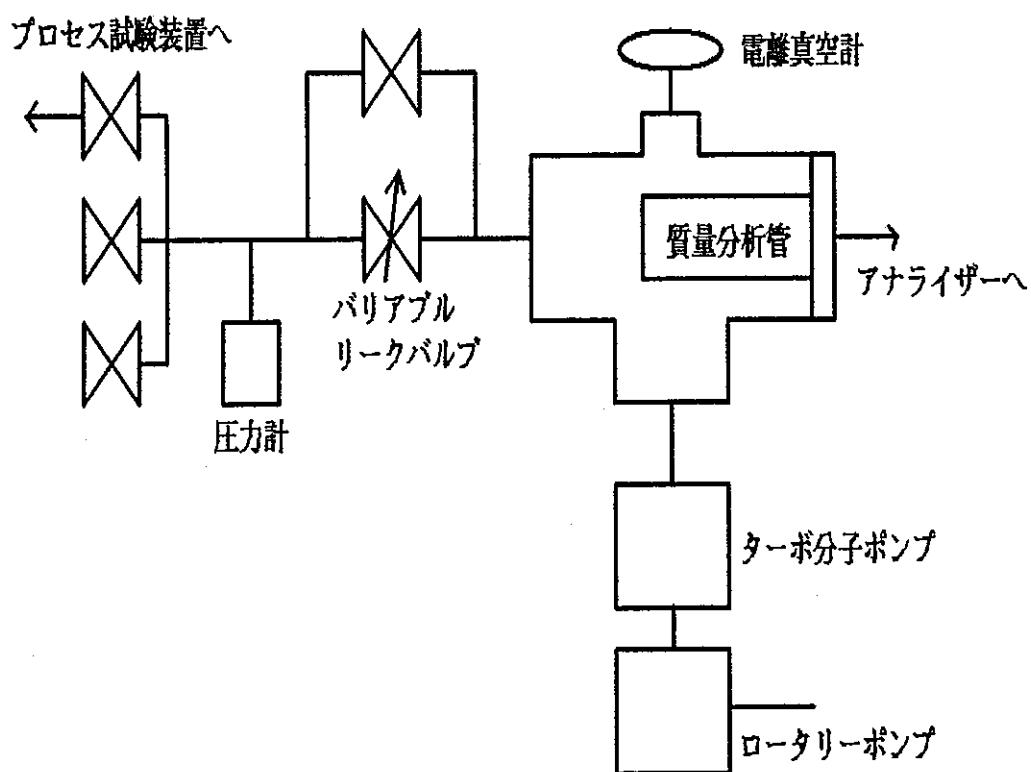


図3. 2. 分析装置の概略図

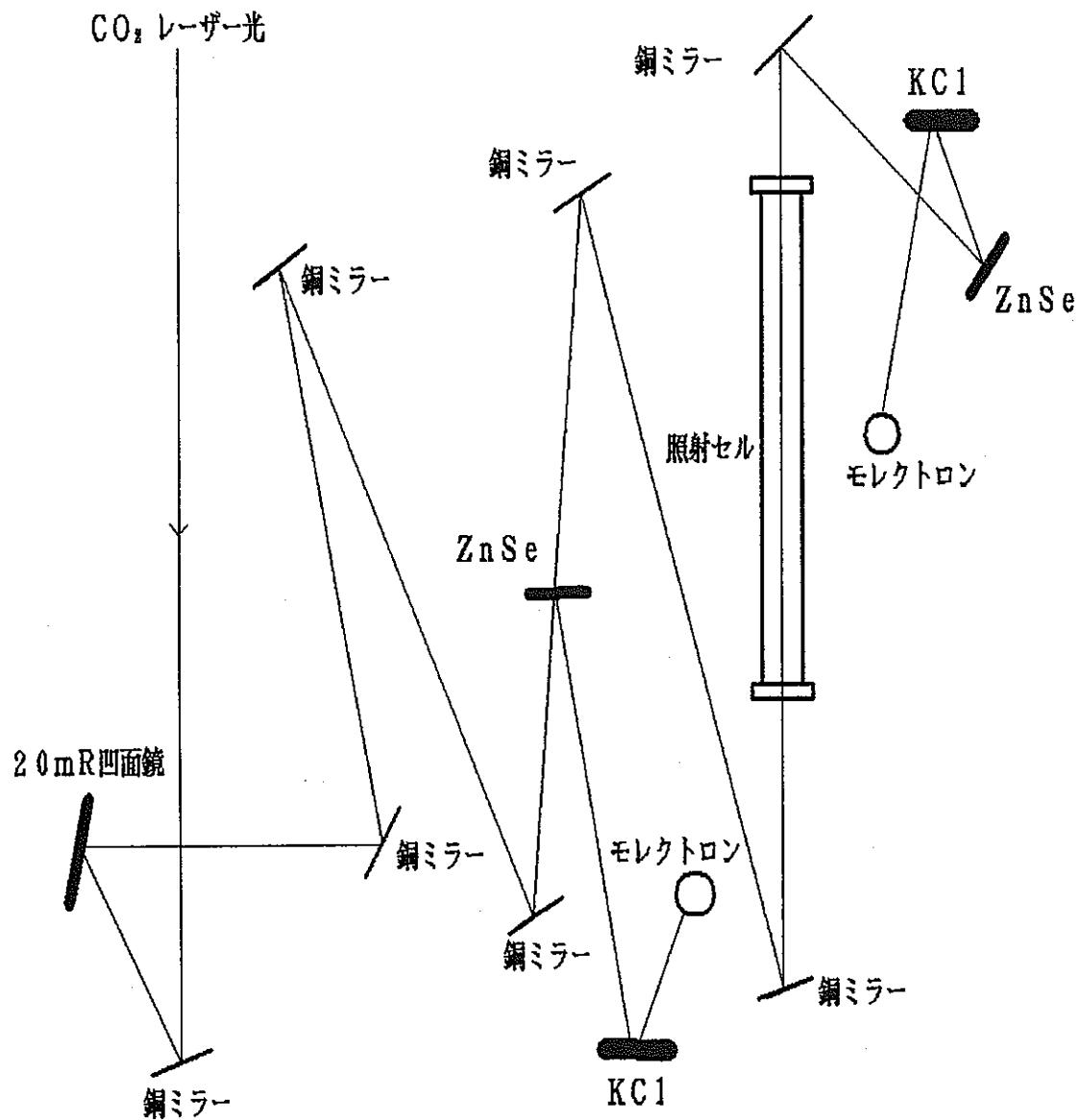


図3. 3. レーザー照射系の概略図

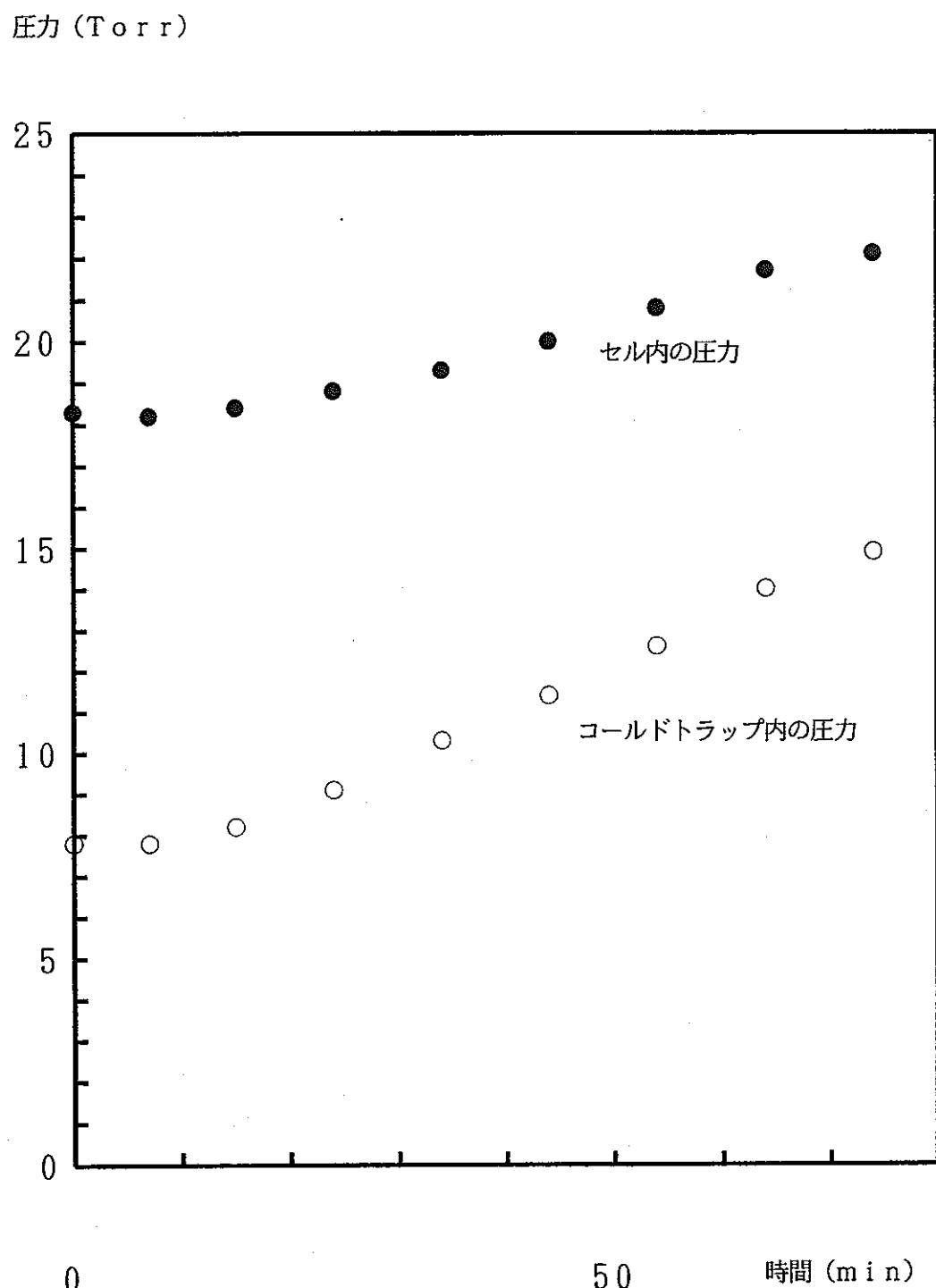


図 4. 1. プロセス装置内圧力の時間変化

流量 = 2 0 0 0 s c c m      スロットルバルブ全開

バルブ開 ①⑥⑯      バルブ閉 ②③⑦⑨⑩⑪⑭⑮

圧力 (Torr)

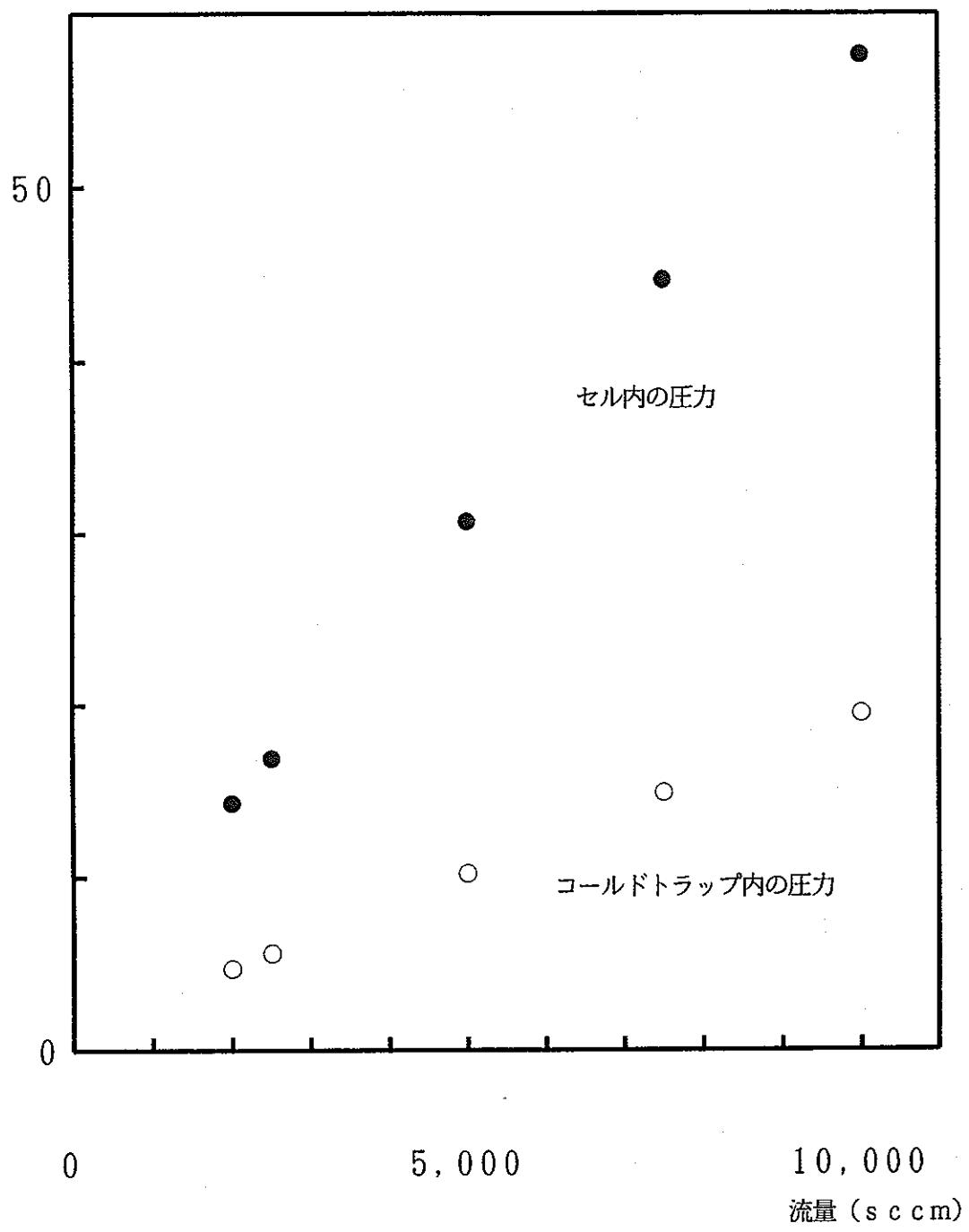


図4. 2. プロセス装置内圧力の流量変化

スロットルバルブ=全開

バルブ開①⑥⑮

バルブ閉②③⑦⑨⑭⑯⑰⑱

TOTAL PRESSURE 7.2 E-6

FIL #1 . . . . .	ON	PRINTING . . . . .	ON	RANGE . . . . .	E-10
MULTIPLIER . . . . .	ON	MASS CURSOR . . . . .	76+01	ACCURACY . . . . .	HIGH
1-3-10 AXIS . . . . .	ON	PARTIAL PRESS . . . . .	0.04	SPEED . . . . .	STD

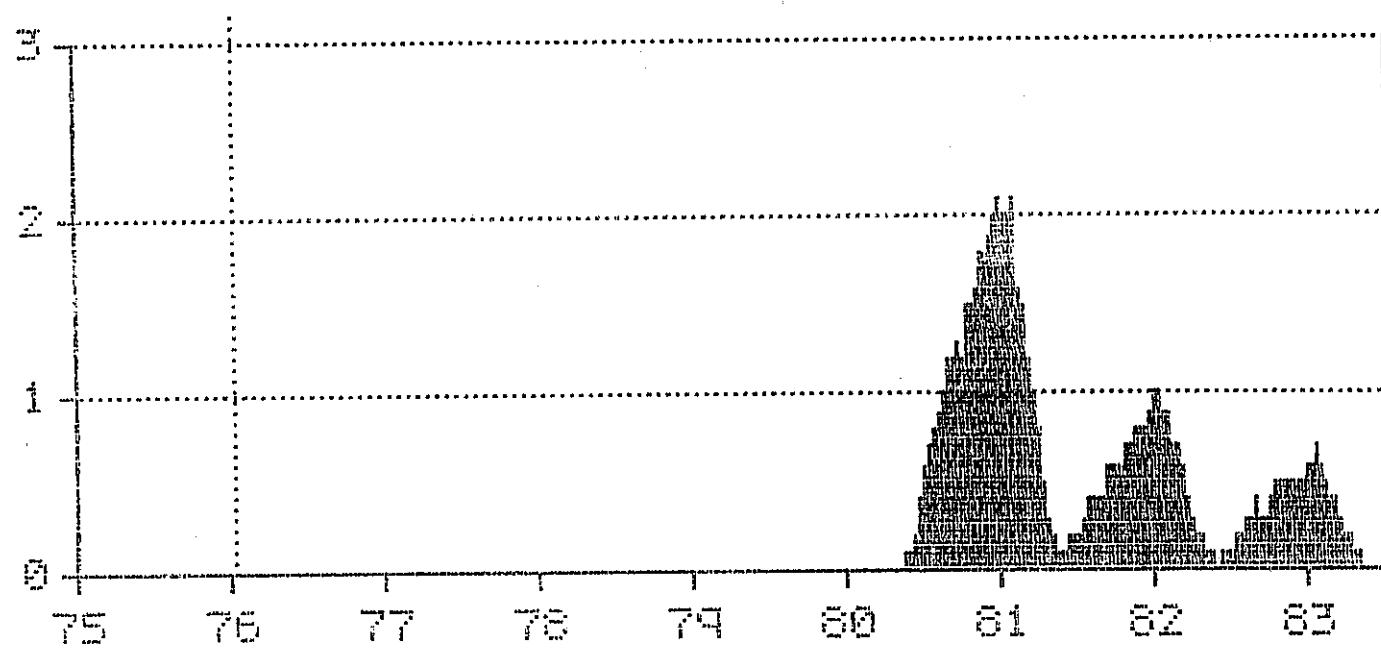
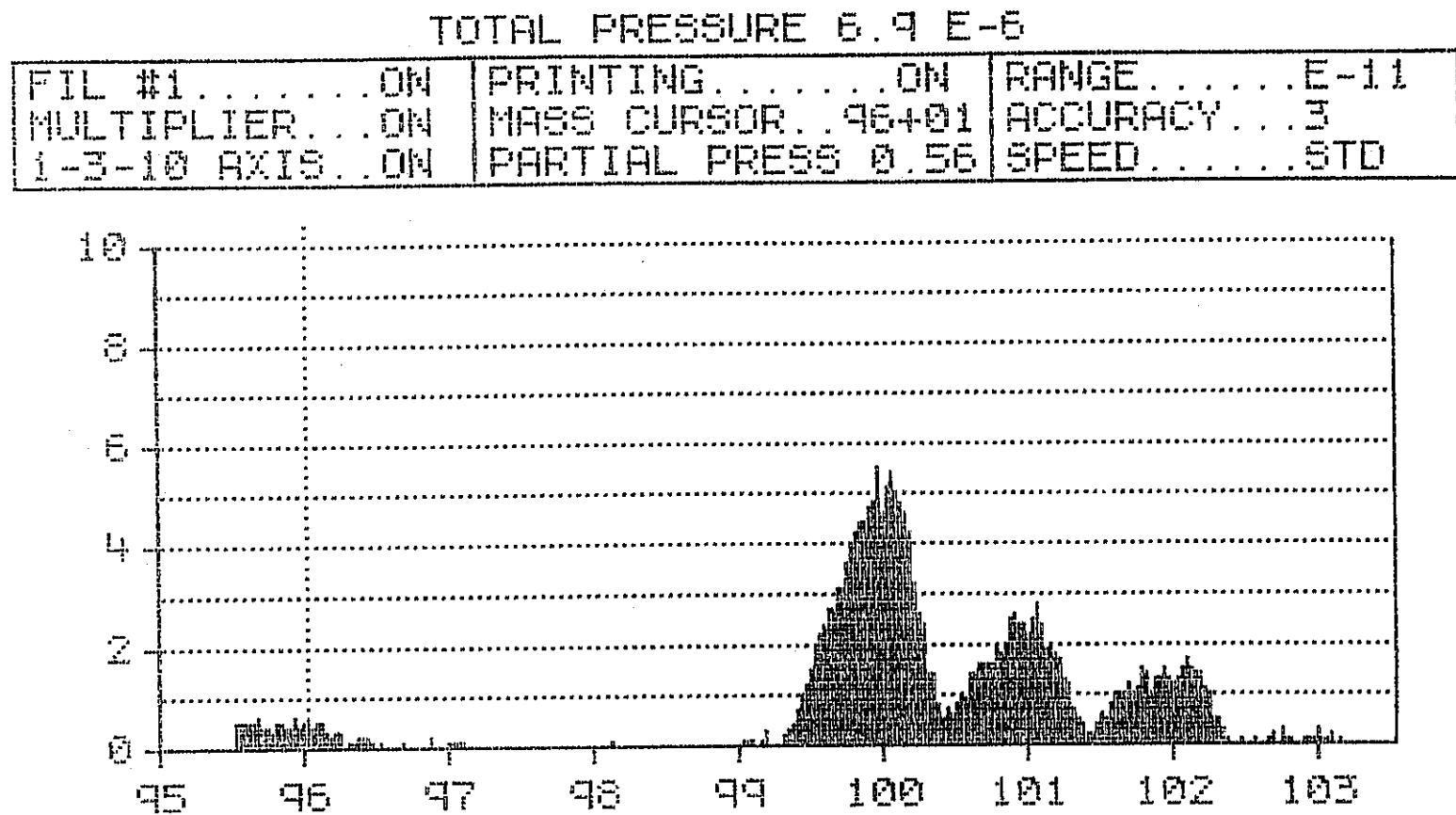


図 4. 3.  $C_2 F_3 +$  のマススペクトル

図 4. 4.  $C_2 F_4 + \text{O}_2$  マススペクトル

分離係数 $\alpha$

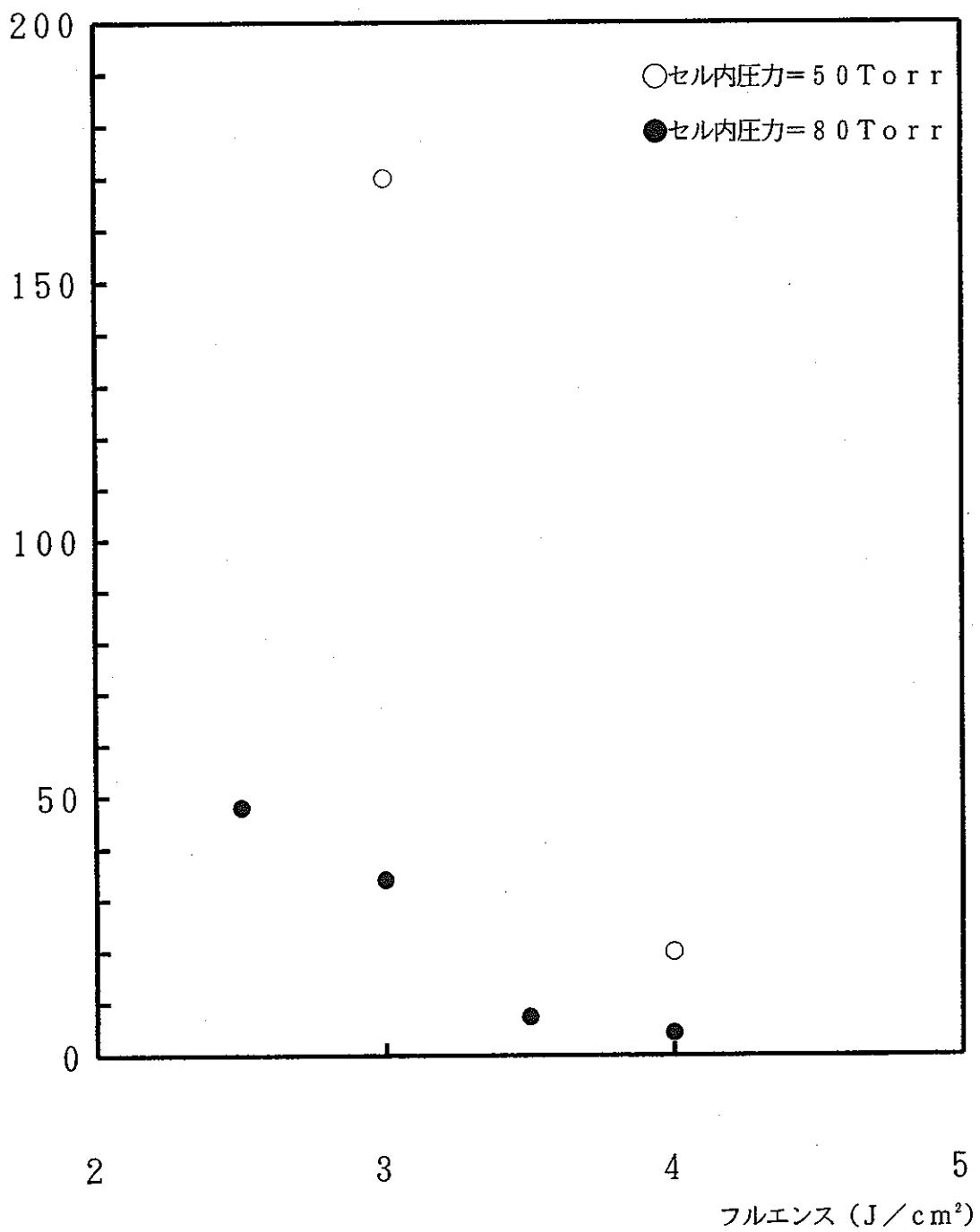


図4・5. 分離係数 $\alpha$ のフルエンス依存

ライン=9P(20) バッチ式のセルを使用 shot数=3000~18000

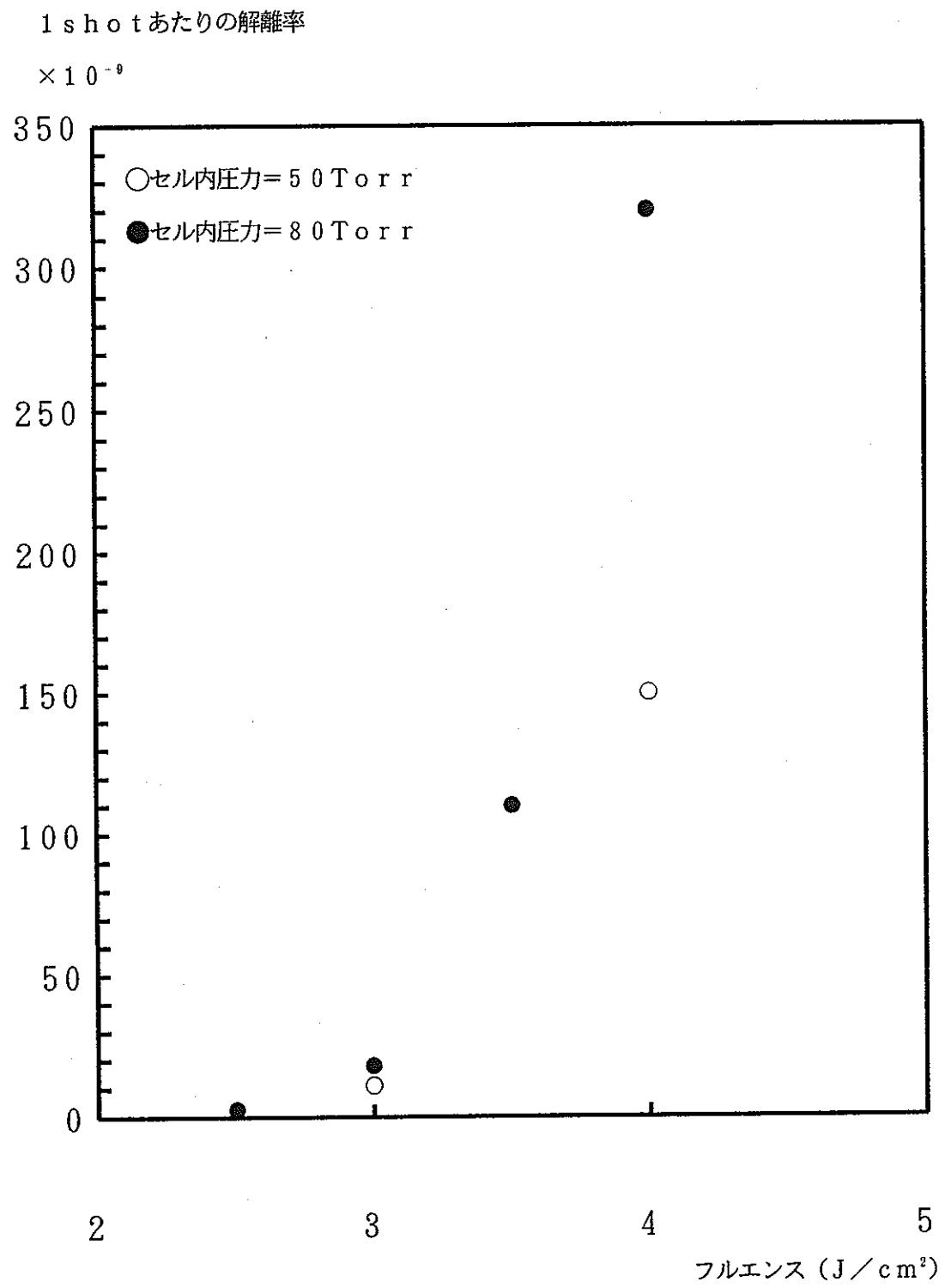


図4. 6. 解離率dのフルエンス依存  
ライン9P(20) バッチ式のセルを使用 shot数=3000~18000

分離係数  $\alpha$

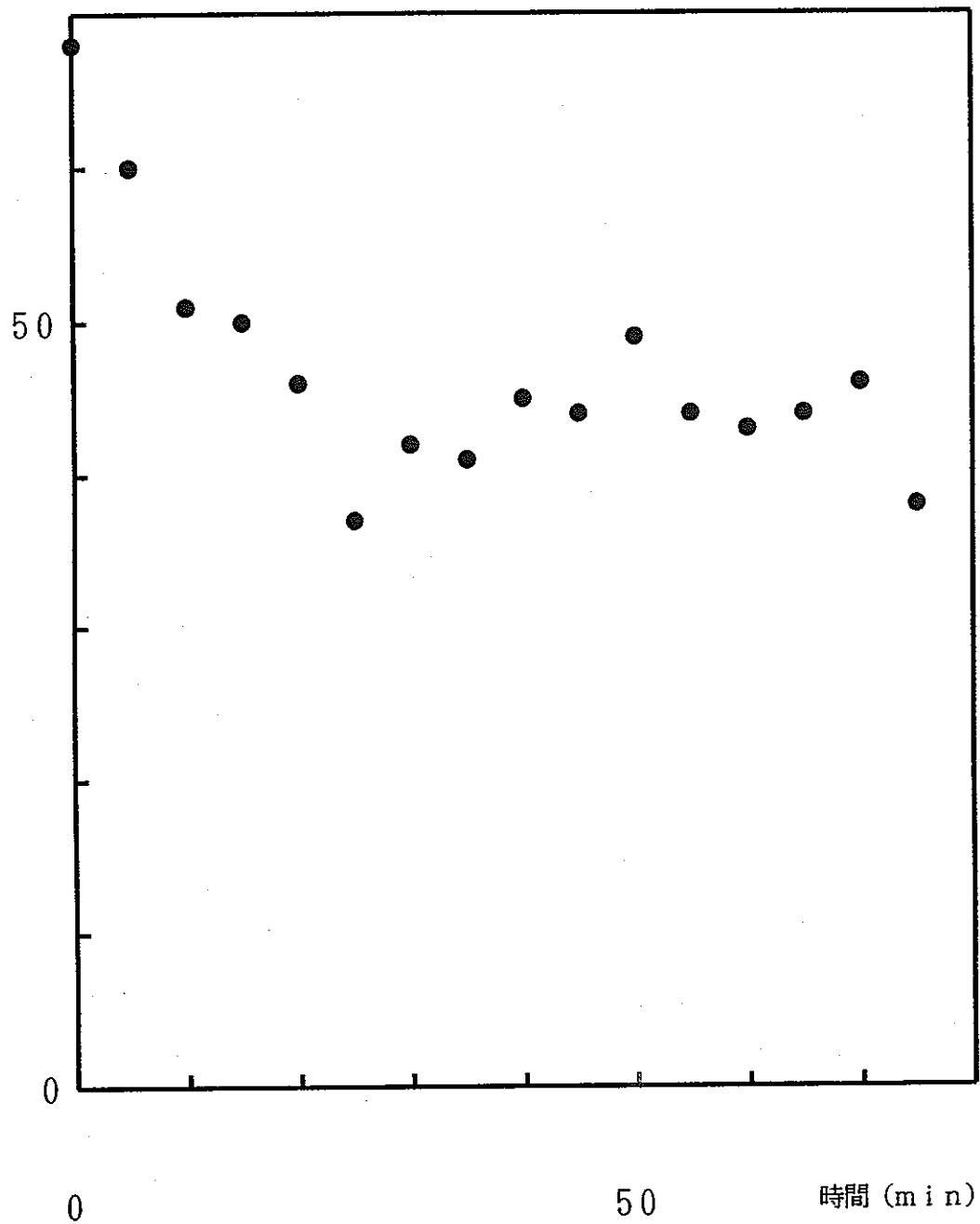


図 4. 7. 分離係数  $\alpha$  の時間変化

ライン=9P(20) フルエンス=4 J/cm<sup>2</sup> 繰り返し=10Hz  
ガスフローセルを使用 流量=1500 sccm セル圧力=50 Torr