Zr 系合金ゲッターによる水素同位体および 同位体水の吸蔵と再放出*

市村 憲司**・松山 政夫**・渡辺 国昭**

(昭和61年1月6日 受理)

Absorption and Desorption of Hydrogen Isotopes and Isotopic Waters by Zr-alloy Getters

Kenji ICHIMURA**, Masao MATSUYAMA** and Kuniaki WATANABE**

** (Tritium Research Center, Toyama University, 3190, Toyama 930)

(Received January 6, 1986)

1. はじめに

DT 核融合反応を目指す各種の核融合実験装置では、 $10^6 \sim 10^8$ Ci にも及ぶ大量のトリチウムが使用される¹⁾。その際、トリチウムの供給—回収—貯蔵サイクル（トリチウムプロセッシング）技術を確立することが不可欠である。また、この技術は、トリチウムを用いない重水素放電実験の場合にも、DD 反応によりトリチウムが生成するので重要となる。

Zr 系合金は、水素あるいは一酸化炭素などの種々の気体に対して大きな吸蔵速度をもち、通常の真空装置のバルクゲッターポンプ素子として広く使用されている²⁾が、平衡論的観点からは、吸蔵水素の平衡分圧が著しく低いので、トリチウムの回収—貯蔵材としても適している。ただし、現在までに種々の Zr 系合金ゲッターが開発されているが、トリチウムプロセッシング用として必ずしも満足できるものではない。プロセッシングの各段階では要求される性能も各段階に応じて異なるので、様々な特性を有するゲッターを開発する必要がある。そのためには、トリチウムの吸蔵—脱離（再放出）の基本的過程の解明、即ち、活性化および不活性化過程^{3~7)}、活性サイト⁴⁾、および吸蔵—脱離過程等の解明^{8,9)}、ならびに平衡論的データ^{10~13)}の蓄積が不可欠である。

さらに、上記の過程に及ぼす不純物の影響も検討する

必要がある。特に、トリチウムガスをトリチウム取り扱い真空容器に導入すると、器壁との相互作用によりトリチウム水が生成するので、トリチウムガスのみならずトリチウム水の回収も重要な課題となる。

以上の観点より、本研究では既報の Zr-V-Fe 合金の結果^{3,4,8,9)}を踏まえ、Zr-Ni 合金の活性化過程を表面科学的に測定するとともに、水素同位体および同位体水の吸蔵—脱離過程の速度論的測定を行ない、回収—貯蔵の素過程を検討した。

2. 実 験

2.1 表面状態分析

Zr-Ni 合金試料は、6 mm 直径×5 mm の大きさの St-199 (SAES Getters 社) で、これを Ta 板に取り付けて使用した。合金の原子組成比は Zr:Ni=2:1 である。試料温度は、合金にスポット溶接した Pt-Pt/Rh 熱電対により測定した。

使用した装置は、オイルフリーの XPS-SIMS 表面分析装置である。本装置の残留圧は、通常 5×10^{-8} Pa 以下である。

上記試料をステンレス鋼製試料ホルダーに取り付け、700°C まで 100°C ごとに 10 分間づつ直接通電により真空加熱し、室温にて XPS-SIMS 測定を行なった。なお、測定法の詳細は、既報^{3,4)}の通りである。

2.2 吸蔵—脱離速度測定

水素同位体および同位体水の吸蔵速度は、流通法ある

* 昭和60年11月7日 第26回真空に関する連合講演会で講演 (7Bp-6)

** 富山大学トリチウム科学センター (富山市五福3190)

Fig. 1 Changes in XPS spectra and peak shifts for Zr-Ni.

いは閉鎖法で測定した。接触温度は室温～400°C、接触圧力は 10^{-5} ～ 10^{-3} Pa、接触時間は10～180 minの範囲で変え、吸蔵速度を測定した。

脱離過程は、昇温脱離法により調べた。昇温速度を5～150°C/minとして脱離気体を質量分析計により測定し、脱離ピークの吸蔵量依存性、昇温速度依存性を動力学的に調べた。

なお、測定方法の詳細は、既報^{4,8,9)}の通りである。

3. 結 果

3.1 活性化過程

Fig. 1は、真空加熱に伴うZr-Niの表面状態の変化を示したものである。室温から600°Cの真空加熱においては、表面金属元素はZrのみであり、700°Cで初めてNiが表面に現われた。Zr 3d_{5/2}のXPSピークは真空加熱前には182.4 eVに見出されたが、400°Cから低結合エネルギー側へシフトし始め、500°C以上では4～4.5 eVシフトした単一ピークが見出された。

一方、不純物酸素および炭素は、700°Cの真空加熱によっても完全には除去されず、O 1s XPSピークは加熱温度によらず常に530.0 eVに見出された。また、C 1s XPSスペクトルでは、加熱前では285.2 eVにピークが現われたが、500°C以上での加熱後には284.7 eVと281.4 eVの2つのピークが見出された。

3.2 水素同位体および同位体水の吸蔵—脱離過程

Fig. 2は、重水素を接触—吸蔵させたのちの昇温脱離スペクトルの一例である。この場合の脱離種は、重水素のみである。脱離量は、排気速度を実測して、脱離ピークを積分することにより求められる。なお、このようにして求めた脱離量は、閉鎖法で求めた吸蔵量と良く一致

Fig. 2 Thermal desorption spectra of D₂.

した。

吸蔵量の接触時間依存性および圧力依存性の一例を、Fig. 3に示す。図は重水素の結果を示しているが、接触圧を 1.3×10^{-5} Pa (1×10^{-7} Torr)とし、接触時間を10～30分と変え吸蔵量変化を測定したところ、吸蔵量は接触時間に比例して増加することが知られた。したがって、傾きから吸蔵速度が求められる。また、吸蔵速度の圧力依存性は、図示されるように一次であることが見出された。即ち、吸蔵量(σ)および吸蔵速度(R)は、圧力を P 、吸蔵の速度定数を k とすると、次式のように表わされる。

$$\sigma(i) = R(i) \cdot t \quad (1)$$

$$R(i) = k(i) \cdot P(i)^{1.0} \quad (2)$$

ここで、 i は水素同位体を表わしている。

同様な速度式が、同位体水についても得られた。同位

Fig. 3 Time-course of amount of absorption and pressure dependence of absorption rate for D_2 absorption.

Fig. 4 Arrhenius plots of rate constants of absorption for hydrogen isotopes and isotopic waters.

体水を接触—吸蔵させたのちの再放出気体は、 H_2O では H_2 , D_2O では D_2 のみであった。この際、吸蔵量と再放出量が一致することは、別の閉鎖系による吸蔵—脱離量測定により確認されている。

(2)式より、吸蔵速度および圧力の単位を各々 $[Pa \cdot l/s]$ および $[Pa]$ とすると、速度定数 k の単位は $[1/s]$ とな

り、排気速度と一致する。次に、この速度定数あるいは排気速度の温度依存性を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。吸蔵の活性化エネルギーとして、 $0.63(H_2)$, $0.86(D_2)$, $0.72(H_2O)$ および $1.6(D_2O)$ kcal/mol の値が得られた。

水素同位体 (X_2) および同位体水 (X_2O) を吸蔵させたのちの脱離種は、 X_2 のみであった (X は H または D を表わす)。これらの脱離スペクトルでは、Fig. 2 に示したように、脱離ピーク温度 (T_M) は吸蔵量の増加に伴ない低温側へシフトし、吸蔵量依存性を示した。

Zr-Ni 合金で得られた上記の結果、即ち、水素同位体および同位体水の吸蔵速度式、脱離スペクトルの吸蔵量依存性は、既報の Zr-V-Fe 合金の結果^{3,8,9)} と同じであり、吸蔵—脱離の律速段階は両者とも同じであることを示唆している。

4. 考 察

4.1 活性化過程

As-received 状態の Zr-Ni 合金表面では、Zr, O および C が検出された。Zr $3d_{3/2}$ および $3d_{5/2}$ ピークは 184.7 および 182.4 eV に見出され、既報の Zr-V-Fe の結果⁴⁾ と同様に、Zr は ZrO $_2$ 型の酸化物状態で存在することが知られた。このことは、O 1s ピークが 530.0 eV に出現し、酸素は格子酸素 (O^{2-}) として同定されることと対応している。また、炭素は 285.2 eV にブロードなピークを形成し、CO 等の吸着種とコンタミナントタイプの炭素が共存していることを示唆している。

500°C 以上の真空加熱により Zr $3d_{3/2}$ ピークは当初の 182.4 eV から徐々に低結合エネルギー側へシフトし、700°C では 178.8 eV までケミカルシフトした。このケミカルシフトは、Zr が酸化物状態から金属状態へ変化したことに対応している。また、Ni は 700°C の真空加熱により初めて表面に現われ、Ni $2p_{1/2}$ および $2p_{3/2}$ XPS ピークは各々 869.7 および 852.3 eV に現われた。両ピークの分離幅および $2p_{3/2}$ ピークの結合エネルギーは、金属状態 Ni の報告値¹⁴⁾ と一致している。

一方、不純物炭素および酸素は真空加熱では完全に除去されず、700°C 加熱後においても 25(C) および 10(O) % 表面に残留した。炭素は C 1s XPS ピークのケミカルシフトより、コンタミナントタイプ (284.7 eV) およびカーバイドタイプ (281.4 eV) に帰属され^{4, 14)}、それらは 3 : 2 の組成比で表面に共存している。他方、酸素は as-received と加熱後とで存在状態に変化なく、ともに酸化物格子酸素と同定される。

上述の表面状態の変化、即ち、400°C 加熱による Zr 金属あるいはカーバイドの形成は水の選択的排気(吸蔵)

Fig. 5 Second order plots for desorption of H_2 and D_2 .

のための活性化に、また、 700°C 以上のZr-Ni金属表面の形成は H_2 およびCO等排気のための活性化処理と対応している。これに対し、Zr-V-Fe合金では、 400°C 以上の真空加熱によりほぼ一定組成のZrおよびV金属表面が形成され、それとともに顕著な排気作用が発現する。即ち、水素吸蔵に対するZr-Niの活性化温度がZr-V-Feより約 300°C 高いのは、不純物炭素および酸素の挙動が異なるためである。

4.2 水素同位体および同位体水の吸蔵—脱離過程

水素同位体の吸蔵速度は、Fig. 3に示したように式(1)および(2)で表わされた。この吸蔵速度式は、Zr-V-Fe合金の場合と同じであり^{3,8,9)}、Zr-Ni合金においても水素同位体吸蔵の律速段階は吸着水素分子の解離反応であることを示している。即ち、吸蔵の律速過程は、

で表わされる。なお、XはH, D, Tを、また、(a)は吸着状態を示している。

同位体水の吸蔵速度式も一次の圧力依存性を示し、この点もZr-V-Feと同じである。この吸蔵速度式、活性化エネルギーの同位体効果、および表面分析結果^{3,4,8,9)}を考慮すると、Zr-Ni合金においても吸着水分子あるいは表面水酸基の解離が水の吸蔵過程の律速段階であると結論される。この律速過程は、各々

で表わされる。

水素同位体を吸蔵させたのちの昇温脱離スペクトルの

†1 C. Boffito, et al., J. Vac. Sci. Technol., A1(1983)1279.

†2 G. U. Greger, et al., J. Nucl. Mater., 88(1980)15.

†3 Diffusion Data, Diffusion Information Center, Solothurn, Switzerland & Cleveland, Ohio.

†4 J. C. Bailar, Jr., et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 3, Pergamon Press (1973), p. 419.

Fig. 6 Energy diagram of ab-/desorption of hydrogen isotopes and isotopic waters for Zr-Ni and Zr-V-Fe getters.

ピーク温度 (T_M) は、Fig. 2に示したように吸蔵量の増加に伴ない低温側へシフトした。この依存性は、既に報告したZr-V-Feの場合^{3,8,9)}と同じであり、二次の脱離律速機構により説明し得る。吸蔵量、昇温速度、脱離の活性化エネルギーおよび頻度因子を各々 σ , β , E_d および ν_d として、ピーク温度 T_M において次式の関係が成立する。

$$E_d/RT_M^2 = \nu_d \cdot \sigma \cdot \exp(-E_d/R \cdot T_M)/\beta \quad (6)$$

$$\ln(T_M^2 \cdot \sigma/\beta) = (E_d/R \cdot T_M) + \ln(E_d/R \cdot \nu_d) \quad (7)$$

左辺を T_M^{-1} に対してプロットした結果を、Fig. 5に示す。 H_2 および D_2 の結果はともに良い直線性を示し、二次の脱離律速機構であることが結論される。この律速過程は、式(3)の逆反応であり、次式で表わされる。

直線の傾きより脱離の活性化エネルギーは、 29.6 ± 0.3 (H_2) および 30.0 ± 0.3 (D_2) kcal/mol と求められた。

上記の測定結果より、Zr-Ni合金での水素同位体および同位体水の吸蔵—脱離過程のエネルギーダイアグラムは、Fig. 6のように表わされる。なお、別の検討結果により吸蔵—脱離の活性サイトはZrが主であるので、当ダイアグラムはZrについて描かれている。同図には比

較のため Zr-V-Fe 合金での結果も合わせて示してあるが、合金元素を V-Fe から Ni に変えると、水素同位体の吸蔵熱と吸蔵の活性化エネルギーが増加し、その結果脱離の活性化エネルギーも増加する。他方、同位体水の吸蔵の活性化エネルギーは減少する。同位体水吸蔵後の再放出気体は両合金とも水素同位体のみであるが、これは酸素の吸蔵熱が水素同位体に比べて著しく大きいためである。

合金化元素を V-Fe から Ni に変えた場合、水素同位体の吸蔵熱が増加したにもかかわらず吸蔵の活性化エネルギーが増加した理由は、吸蔵の前駆体である吸着分子(式(3)の $X_2(a)$)の吸着熱が小さくなったためと考えられる。他方、同位体水吸蔵の場合には前駆体の $X_2O(a)$ あるいは $XO(a)$ の吸着熱が増加し、吸蔵の活性化エネルギーが減少したものと考えられる。

以上の結果をまとめると、

- 1) 顕著な排気作用は金属表面の生成により発現するが、合金の不純物炭素および酸素の挙動が異なるため、活性化の条件も異なる。
- 2) 吸蔵過程では吸着分子の解離、脱離過程では表面会合反応が律速段階である。
- 3) 合金化元素を V-Fe から Ni に変えると、水素同位体の吸蔵熱、吸蔵および脱離の活性化エネルギーは増加するが、同位体水吸蔵の活性化エネルギーは低下する。

本研究は一部、文部省科学研究費・エネルギー特別

(核融合)の補助を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) For example, M. E. Malinowski: J. Nucl. Mater., 93/94 (1980) 96.
- 2) For example, T. A. Giorgi, B. Ferrario and B. Storey: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 417.
- 3) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, K. Watanabe and T. Takeuchi: J. Nucl. Mater., 128/129 (1984) 876.
- 4) K. Ichimura, K. Ashida and K. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 346.
- 5) W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamertine and T. W. Haas: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981) 1121.
- 6) M. E. Malinowski: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 483.
- 7) J. L. Cecchi, P. H. LaMarche, H. F. Dylla and R. J. Kinze: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 487.
- 8) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi: J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1341.
- 9) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: FUSION TECHNOLOGY, 8 (1985) 2407.
- 10) C. Boffito, B. Ferrario and D. Martelli: J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983) 1279.
- 11) C. Boffito: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981) 1117.
- 12) A. Baroshi: NTIS Report N. PPPL 1668, 1980.
- 13) R. J. Knize: J. Vac. Sci. Technol., 20 (1982) 1135.
- 14) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer, 1979).