

## 論 文

### Zr-V-Fe ゲッターの活性化過程及び 水素同位体の吸蔵-脱離機構と同位体効果

井上直哉・市村憲司・渡辺国昭・竹内豊三郎

富山大学トリチウム科学センター  
富山市五福3190.

### Absorption-Desorption Mechanism and Isotopic Effects of Hydrogen Isotopes on Zr-V-Fe

Naoya Inoue, Kenji Ichimura,  
Kuniaki Watanabe, and Toyosaburo Takeuchi

Tritium Research Center, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan.

(Received December 24, 1983)

#### Abstract

The absorption-desorption behavior of hydrogen isotopes in a non-evaporable getter (Zr-V-Fe) was examined, with respect to tritium storage and recovery, by mass analyzed thermal desorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy. The activation (in vacuo at 700°C) formed pure Zr and V from the oxides of these metals initially present on the as-received surface. Fe existing as an oxide migrated into bulk during the activation.

The absorption rate of hydrogen isotopes was in proportion to their pressure, indicating the rate determining step to be the dissociative adsorption process. The activation energy was very small, being from 10 to 20 calories per mole. The desorption rate was proportional to the square of the amount of absorption, so that the associative desorption process was the rate determining step. The activation energies were 28.0, 28.6 and 29.3 kcal/mol for H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> and T<sub>2</sub>, respectively. This is in agreement with the heat of absorption observed by Boffito et al., 27.8 and 28.8 Kcal/mol for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>, respectively.

## 1 緒 言

トリチウムの安全取り扱い方法の確立は小規模な実験装置から核融合反応装置にいたるまで、装置の大小を問わず核融合研究における最も重要な課題の一つである。とりわけ大量のトリチウム取り扱いの際には貯蔵と回収が問題になる。このための一方法として水素同位体に対し大きな排気作用を示し平衡圧が低いゲッター材が考えられてきた。この種のゲッター材は加熱により容易に水素同位体を再放出するのでトリチウムの供給—回収材として有効である<sup>1)</sup>。従来ウランが多く用いられてきたがウランは核燃料物質であり、どこでも手軽に使用できるわけではない。また多くの場合、粉体として使用するので真空装置内での取扱いに問題がある。

Zr-V-Fe (St-707, SAES Getters 社) は真空ポンプ用のゲッター材として開発されたものであり、容易に活性化 (500°C—10min) できるという点及びコンスタンタン板上に圧着されており粉体でないという点から取り扱い易い。また水素同位体に対する排気速度も極めて大きい。しかし Zr-V-Fe ゲッターにおける活性化過程及び水素同位体の吸蔵—脱離過程とその同位体効果についての報告はあまり例がない。これらの過程及び同位体効果を検討することはトリチウムの取り扱いにおける問題に対し有用な知見を与える。本研究では活性化過程を X 線光電子分光法 (XPS) 及び二次イオン質量分析法 (SIMS) により調べ、吸蔵—脱離過程を昇温脱離法により動力学的に検討することを目的とした。

## 2 実 験

### 2-1 活性化過程

1) 装置：Zr-V-Fe 合金の活性化過程は XPS—SIMS 表面分析装置<sup>2)</sup>により調べた。本装置はクライオポンプ及びターボ分子ポンプにより排気され、その残留圧は  $5 \times 10^{-10}$  Torr 以下である。

2) 試料：活性化の実験で用いた試料は Zr-V-Fe 合金は SAES Getters 社製 St-707 ゲッターである。St-707 は Zr-V-Fe 合金粒 (Zr 70wt%—V 24.6wt%—Fe 5.4wt%) をコンスタンタン基板 (Cu 45wt%—Ni 55wt%) のシートに圧着したものである。このシートを  $5 \times 30 \text{mm}^2$  に切り取り使用した。この試料片上にある Zr-V-Fe 合金粒の重量は 45 mg であった。

3) 操作：試料は通電加熱できる試料台に取りつけた。また試料片に熱電対 (W-W/Re 3%) を直接、点溶接して取りつけた。XPS 測定のプロープには Mg K $\alpha$  線 (1253.6 eV) を、また SIMS 測定には Ar<sup>+</sup> (5 keV) を用いた。この時 Ar の導入圧は  $1 \times 10^{-7}$  Torr であった。試料を通電加熱し加熱温度を 300—700°C に段階的に上げ、その都度放冷により室温にもどした後 XPS 及び SIMS により表面の状態及び定量分析を行なった。なお活性化

時に脱離する気体成分を Fig. 1 に示す装置 (2-2 吸蔵-脱離過程) を用いて昇温脱離法により調べた。

## 2-2 吸蔵-脱離過程

1) 装置：測定装置を Fig. 1 に示す。本装置はステンレス製で、水銀拡散ポンプとスパッターイオンポンプで排気されるオイルフリー系である。その残留圧は  $5 \times 10^{-8}$  Torr 以下であった。系には全圧測定のため2つのタイプの電離真空計 (B-A型  $< 10^{-4}$  Torr, Schulz型  $> 10^{-4}$  Torr) 及び分圧測定のため質量分析計 (日本真空 QMS-150A) が取り付けられている。水素同位体に対し質量分析計の校正は副々標準 B-A型真空計を用いて行なった。水素同位体に対する相対感度は  $S = 0.49(\text{H}_2)$  の値<sup>3)</sup>を用い、重水素及びトリチウムについては軽水素の相対感度と同じとした。

2) 試料：吸蔵-脱離の実験で用いた試料片は  $20 \times 30 \text{mm}^2$  とし 198mg の Zr-V-Fe 合金粒が保持されている。

3) 操作：試料片に熱電対 (Pt-Pt/Rh13%) を点溶接し、これを石英製の試料管に入れ、軽水素及び重水素の測定では水銀拡散ポンプとスパッターイオンポンプを用いて排気した。トリチウムの測定に対してはスパッターイオンポンプのみで排気した。始めに前処理として活性化 (真空加熱排気) を行なった。この時の活性化条件は軽水素及び重水素の測定では  $780^\circ\text{C} - 30 \text{min}$ 、トリチウムの測定では  $700^\circ\text{C} - 90 \text{min}$  とした。条件の差違は残留圧を  $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下にするためである。このように活性化された試料に対し次に、軽水素 (99.999%)、重水素 (99.9%) 及びトリチウム (99%, New England Nuclear 社) ガスをリークバルブより一定圧流し接触させた。この流通法による接触条件は接触圧が  $5 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-4}$  Torr、接触時間が 2~20min、接触温度が  $-196 \sim 200^\circ\text{C}$  である。またト

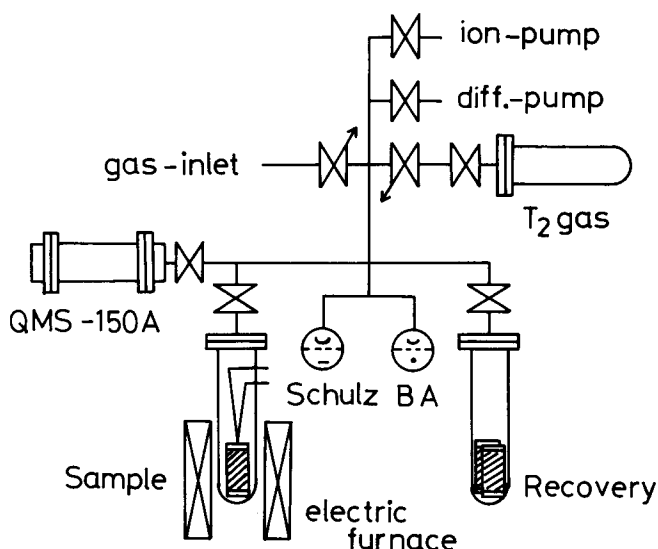


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for absorption-desorption measurements

リチウムの接触吸蔵にはバッチ法も併用した。この時トリチウムの接触圧は  $2\sim 6\times 10^{-2}$  Torr でこの系の体積は 1400cc である。次にプログラム温度制御装置により一定速度で加熱し脱離してくる水素同位体の分圧を質量分析計で測定した。昇温速度は  $5\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とし  $780^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 活性化過程

入手状態の試料表面及び  $300\sim 700^{\circ}\text{C}$  で各々 10min 活性化を行なった試料表面を、XPS で調べた結果を Fig. 2 に示す。入手状態の試料及び各温度で活性化を行なった試料はいずれも Zr, V, Fe 及び Cls, O2p のピークがみられた。しかしながら活性化の温度が高くなるにつれ Cls 及び O2p が減少することがわかった。さらに Zr, V 及び Fe に注目し詳細な XPS スペクトルを調べた。

Zr3d<sub>(3/2,5/2)</sub> の XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。これより明らかに入手状態の試料では  $\sim 182\text{eV}$  (3d<sub>5/2</sub>) にピークがみられ Zr は酸化物として存在することがわかった。しかるに  $300^{\circ}\text{C}$  では酸化物に相当するピークが減少し Zr 金属に相当するピーク ( $178.7\text{eV}$ , 3d<sub>5/2</sub>) が出現した。さらに活性化温度をあげるとピークが低エネルギー側にシフトし  $700^{\circ}\text{C}$  では Zr 金属だけとなった。V2p<sub>3/2</sub> と O1s の XPS スペクトルを Fig. 4 に示す。V も Zr と同様に活性化の温度の上昇に伴ない酸化物 ( $\sim 516\text{eV}$ ) から金属状態 ( $512.0\text{eV}$ ) への移行を示すが  $700^{\circ}\text{C}$  においても酸化物がショルダーとして認められた。Fe2p<sub>3/2</sub> と O(KVV) の XPS スペクトルを Fig. 5 に示す。Fe は Zr 及び V の傾向と異なり入手状態の試料では酸

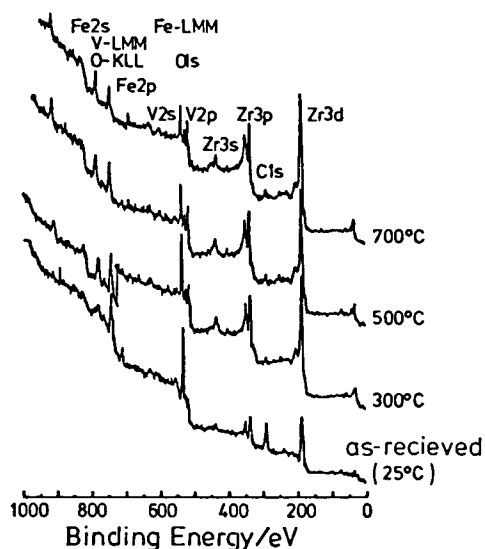


Fig. 2. XPS spectra for the as-received getter and those after vacuum heating

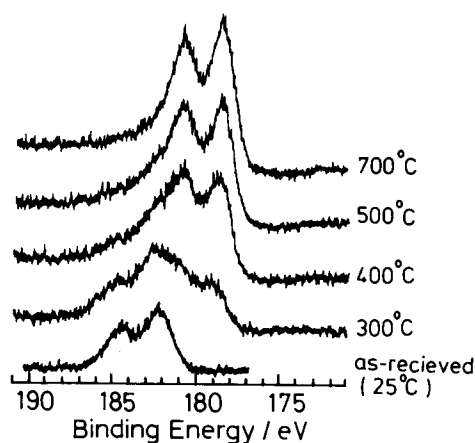


Fig. 3. Zr3d spectra for the as-received getter and those after vacuum heating.

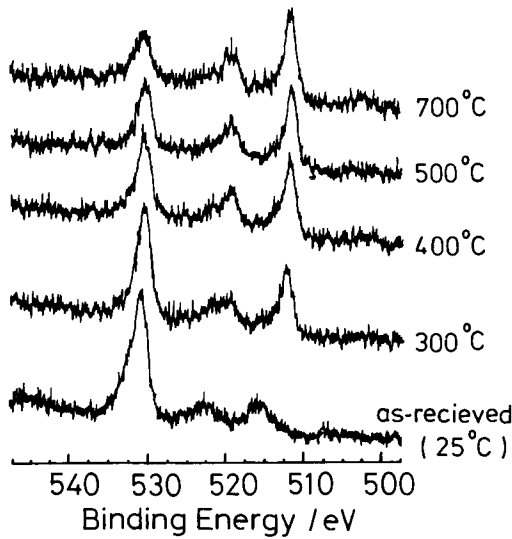


Fig. 4. V2p and O1s spectra for the as-received getter and those after vacuum heating.

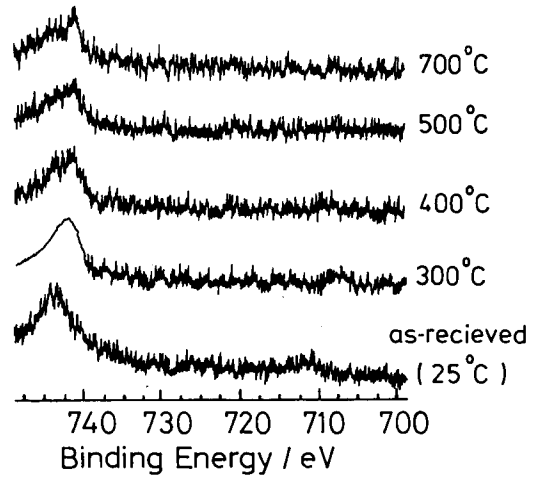


Fig. 5. O(KVV) and Fe2p spectra for the as-received getter and those after vacuum heating

化物に相当するピーク ( $\sim 711\text{eV}$ ) が認められたが活性化の温度が高くなるにつれピークが消失し試料表面から内部へ拡散することが知られた。以上の XPS の結果を整理して活性化温度に対し表面組成の変化をプロットしたものを Fig. 6 に示す。活性化により Fe, C 及び O が減少し試料表面の Zr 及び V の金属種が増加することがわかった。700°C-10min 活性化後の Zr 及び V の組成は 68at%, 10at% である。また Zr, V 及び Fe の原子比をとったものを Fig. 7 に示す。700°C -10min 活性化後では Zr87at%, V13at%, Fe0at% となった。

入手状態の試料表面及び 300°C, 700°C-10min 活性化を行なった試料表面を SIMS で調べた結果を Fig. 8 に示す。入手状態の試料では主として ZrO, VO, FeO, CO が観測された。また活性化の温度が高くなるにつれ酸化物の減少が認められ XPS の結果とよい一致を示した。

以上の XPS 及び SIMS の結果より活性化に伴ない金属状態の Zr 及び V が表面に現われこれにより活性を示すことがわかった。しかし Fe の役割については明らかではない。

入手状態の試料の活性化時に脱離してくる気体を質量分析計で調べた結果を Fig. 9 に示す。昇温速度は 5°C/min である。100°C 付近で水の, 200°C 付近では CO<sub>2</sub>, CO の脱離が認められた。また, 200~300°C 付近にかけて炭化水素種 (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>系) が脱離することがわかった。この結果は XPS 及び SIMS の結果とよい一致を示した。500°C 以上に軽水素の脱離がおきているが 220°C 付近にも脱離ピークがみられた。他方, 活性化を行った試料に水素同位体を接触させ再び脱離させた場合 220°C 付近に脱離ピークがみられない (3-2 吸蔵-脱離過程)。従って入手状態の試料の活性化時に 220°C 付近で脱離する水素は水の分解によって生じたものと考えられる。

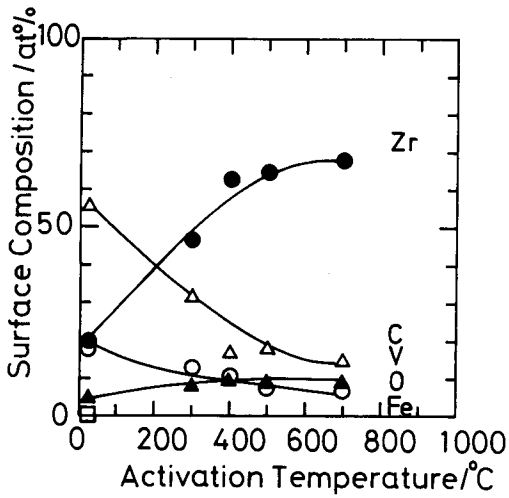


Fig. 6. Changes in the surface composition of the getter with vacuum heating.

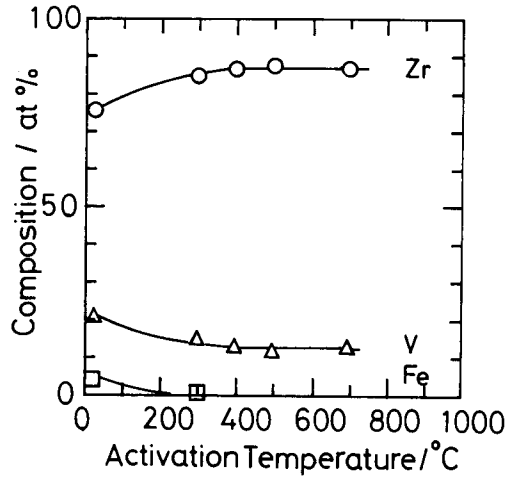


Fig. 7. Changes in the surface composition of Zr/V/Fe with vacuum heating.

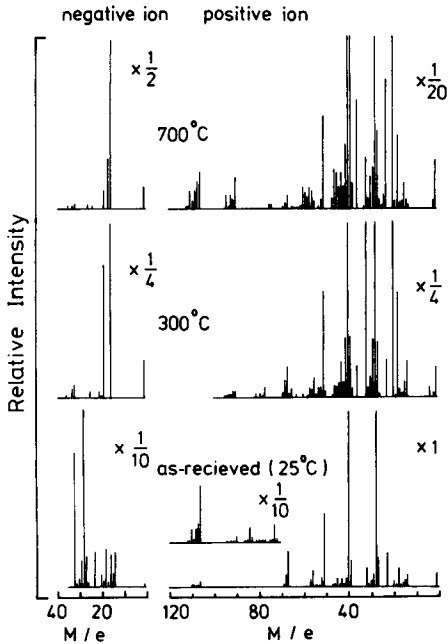


Fig. 8. Positive and negative SIMS spectra for the as-received and those after vacuum heating.

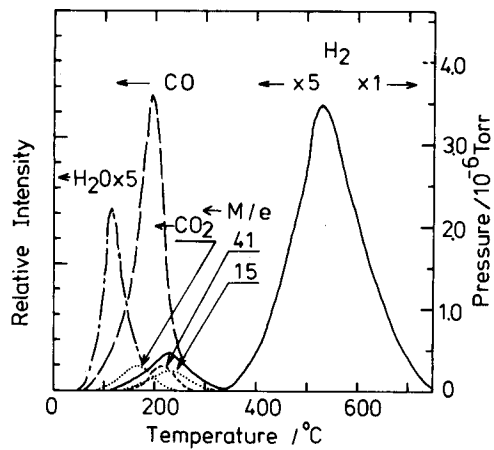


Fig. 9. Desorption spectra for the as-received getter

## 3-2 吸蔵-脱離過程

$4 \times 10^{-5}$  Torr のトリチウムを真空排気下、室温(25°C)で、それぞれ 2, 5 及び 8min 接触させた後、昇温脱離を行なった時のトリチウム( $T_2$ )の脱離スペクトルの一例を Fig. 10 に示す。脱離スペクトルは接触時間に関係なく単一ピークが認められた。軽水素及び重水素についても同様の結果が得られた。脱離スペクトルを積分して求めた水素同位体の吸蔵量を接触時間に対しプロットすると Fig. 11 のようになった。軽水素、重水素及びトリチウム共に直線関係が得られた。従ってこの条件では水素同位体は一定速度でゲッターに取りこまれていることがわかる。また軽水素、重水素及びトリチウムの吸蔵速度を比較すると軽水素>重水素>トリチウムの順となり同位体効果がみられた。

Fig. 12 にこのようにして求めた吸蔵速度の圧力依存性を示す。軽水素、重水素ともに直線の傾きが1となり吸蔵の反応次数は1次であることがわかった。このことから Zr-V-Fe における水素同位体の吸蔵過程は表面での解離吸着が律速となると考えられる。



従って吸蔵の速度式は次式で表わされる。

$$v_a = k_a \cdot P_i^{1.0} \quad (2)$$

$$(i = H_2, D_2)$$

$$k_a = v_a \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

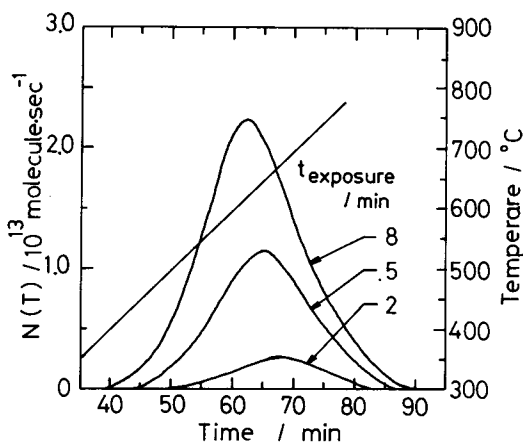


Fig. 10. Desorption spectra of  $T_2$  for the getter exposed at  $4.1 \times 10^{-5}$  Torr at 25°C

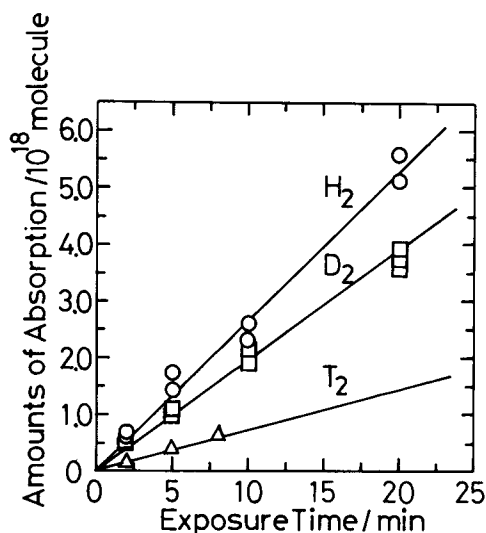


Fig. 11. Variation of the amount of absorption at 25°C, exposure pressure;  $5.1 \times 10^{-5}$  Torr for  $H_2$ ,  $4.1 \times 10^{-5}$  Torr for  $D_2$  and  $T_2$

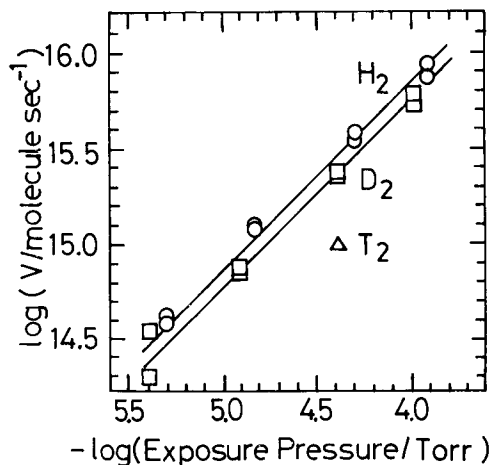


Fig. 12. Pressure dependence of the absorption rate at 25°C

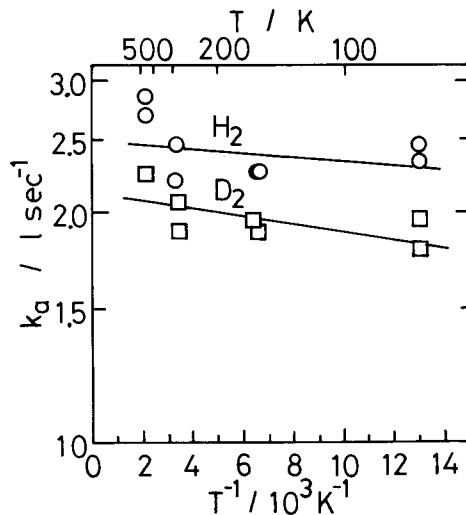


Fig. 13. Temperature dependence of the rate constant for the absorption

- $v_a$  : 吸蔵速度
- $k_a$  : 吸蔵の速度定数
- $P_i$  : H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> ガスの分圧
- $\nu_a$  : 吸蔵の頻度因子
- $E_a$  : 吸蔵の活性化エネルギー

Fig. 13 に様々の接触温度での、水素及重水素の吸蔵速度定数に対するアレニウスプロットを示す。液体窒素温度から 200°C までの範囲では速度定数に大きな変化はみられず活性化エネルギーが非常に小さいことがわかった。吸蔵の活性化エネルギーは軽水素 13cal/mol, 重水素 24cal/mol で、頻度因子は軽水素 2.5l/sec, 重水素 2.1l/sec と求められた。活性化エネルギーは軽水素に比べ重水素の方が大きく、頻度因子は逆に小さくなるという同位体効果がみられた。

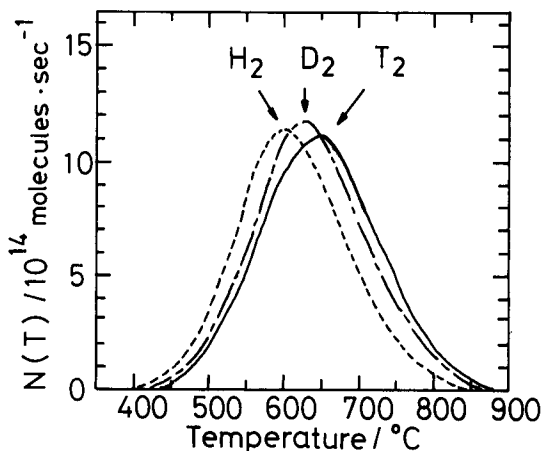


Fig. 14. Isotope shift of the peak for the desorption spectra

ほぼ同じ吸蔵量の水素同位体の脱離スペクトルを比較すると Fig. 14 に示すようになり、ピーク温度に差がみられた。ピーク温度は軽水素, 重水素, トリチウム の順に高温側にシフトした。また Fig. 10 に示したように吸蔵量が少なくなるとトリチウムのピーク温



度が高温側へシフトした。軽水素及び重水素についても同様の結果が得られた。このピーク温度の吸蔵量依存性に対し拡散律速，表面脱離律速の1次，2次の場合について検討した。

流通系における昇温脱離スペクトルでは時刻  $t$  における脱離速度  $N(t)$  は

$$N(t) = SP^*(t) + V \left( \frac{dP^*(t)}{dt} \right) \quad (4)$$

$$P^*(t) = P(t) - P_{res} \quad (5)$$

$S$  : 排気速度

$V$  : 系の体積

$P^*(t)$  : 時刻  $t$  における水素同位体圧

$P_{res}$  : 残留ガス圧

と表わせる。

$N(t)$  は表面脱離律の場合には

$$N(t) = \nu_d \cdot \sigma^n \cdot \exp(-E_d/RT) \quad (6)$$

$\nu_d$  : 脱離の頻度因子

$\sigma$  : 吸蔵量

$n$  : 脱離の反応次数

$E_d$  : 脱離の活性化エネルギー

拡散律速の場合には

$$N(t) = \sigma \cdot D^{1/2} (\pi t)^{-1/2} \quad (7)$$

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (8)$$

$D_0$  : 拡散係数

$E_D$  : 拡散の活性化エネルギー

と表わせる。

ここで本実験では

$$T = T_0 + \beta t \quad (9)$$

$\beta$  : 昇温速度

である。またピーク温度  $T_M$  では

$$(dN/dT)_{T=T_M} = 0 \quad (10)$$

となるから次に示す関係式が得られる。

拡散律速の場合

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{1}{T_M - T_0} \quad (11)$$

## 表面脱離律速

## 1 次の場合

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{\nu_d}{\beta} \cdot \exp(-E_d/RT_M) \quad (12)$$

## 2 次の場合

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{2\nu_d\sigma_M}{\beta} \cdot \exp(-E_d/RT_M) \quad (13)$$

$\sigma_M$ : ピーク温度  $T_M$  における吸蔵量

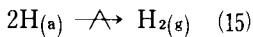
なお拡散律速の式(7)には半無限固体における拡散モデルを用いた。

拡散律速式(11)及び1次の表面脱離律速式(12)は吸蔵量  $\sigma_M$  の項を含まずピーク温度は吸蔵量に依存しない。他方2次の表面脱離律速(13)式は、 $\sigma_M$  の項が含まれておりピーク温度  $T_M$  が吸蔵量  $\sigma_M$  に依存していることがわかる。従って(13)式の両辺の対数をとった式(14)に

$$\ln T_M^2 \sigma_M - \ln \beta = \ln \left( \frac{E_d}{2R\nu_d} \right) + \frac{E_d}{RT_M} \quad (14)$$

基いてデータを整理すれば直線関係が得られるはずであり、この直線の勾配と切片より脱離の活性化エネルギー及

び頻度因子を求めることができる。Fig. 15 はこの(14)式に基いてプロットした結果を示しており軽水素、重水素及びトリチウム共に直線関係が得られた。従って2次の表面脱離律速であることが明らかとなった。律速過程は次のように示される。



このことは吸蔵において解離吸着が律速であることと対応する。また脱離の活性化エネルギーは軽水素 28.0Kcal/mol, 重水素 28.6Kcal/mol, トリチウム 29.3Kcal/mol

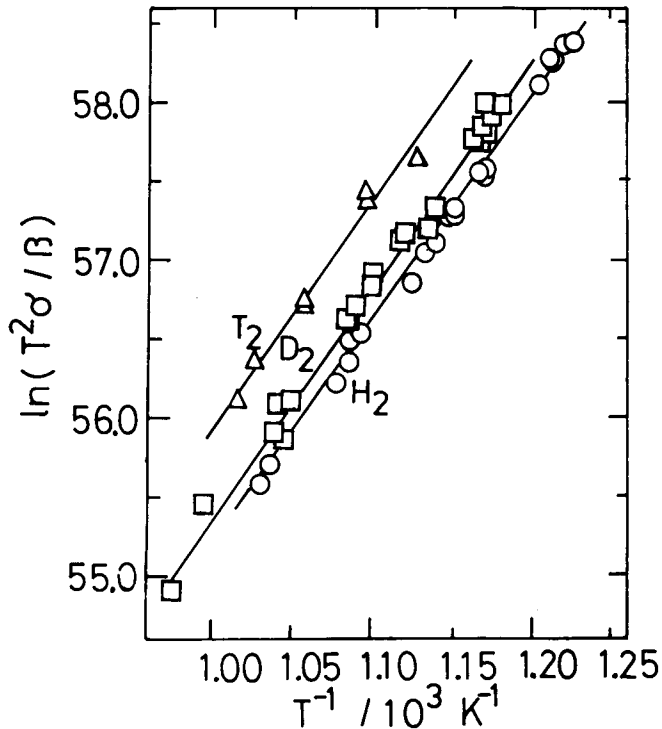


Fig. 15. Second order plots for the peak temperature

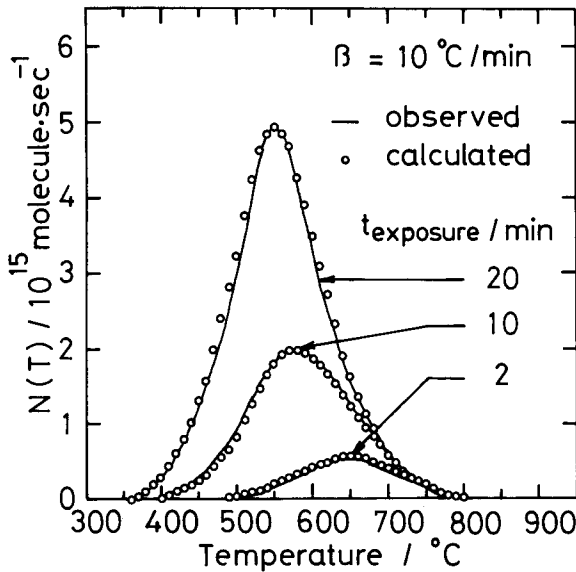


Fig. 16. Comparison of the observed desorption spectra of  $H_2$  with the calculated one ( $E_a$ : 28Kcal/mol,  $\nu_d$ :  $2.1 \times 10^{-17}$ /molecule·sec)

で頻度因子は軽水素  $2.1 \times 10^{-17}$ /sec·molecule, 重水素  $2.0 \times 10^{-17}$ /sec·molecule, トリチウム  $2.0 \times 10^{-17}$ /sec·molecule と求められた。Fig. 15 において測定点の多少のばらつきを示すがこれは表面の清浄度が各測定で若干異なっていたためと考えられる。Fig. 16 は軽水素について実測のスペクトル(—)と  $\nu_d(2.1 \times 10^{-17}$ /sec·molecule),  $E_a(28\text{Kcal/mol})$  より計算したスペクトル(○)を比較したもので両者はきわめて良く一致する。このことは重水素及び

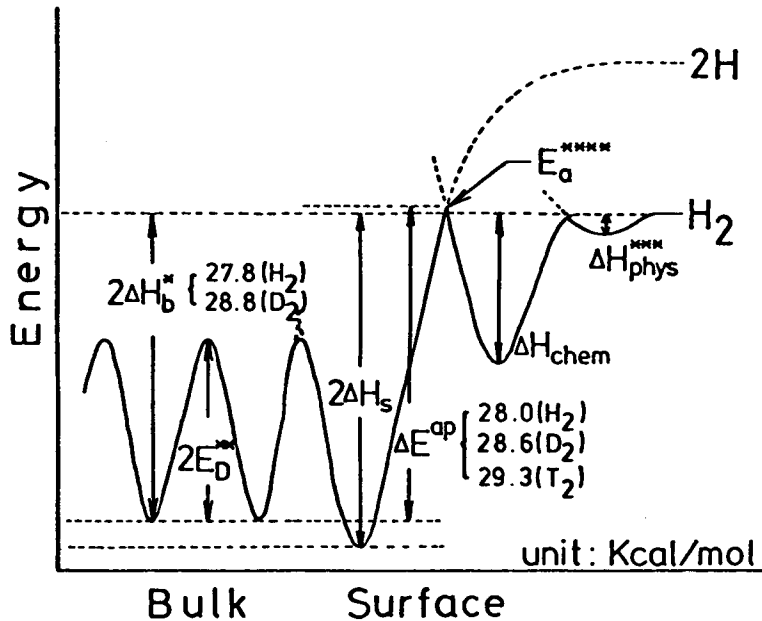


Fig. 17. Energy diagram for the absorption and desorption processes of hydrogen isotopes on Zr-V-Fe getter

- \* The heat of absorption (Ref. 4)
- \*\* The activation energy for diffusion;  $E_D \approx 10$  Kcal/mol (Ref. 5)
- \*\*\* The heat of physisorption;  $\Delta H_{phys} \approx 2$  Kcal/mol (Ref. 6)
- \*\*\*\* The activation energies for absorption were estimated as 10~20 cal/mol in the present study

トリチウムについても同様であった。すなわち脱離スペクトルは単一のピークより構成されていることが明らかとなった。

本研究で得た吸蔵-脱離の活性化エネルギーは Boffito ら<sup>4)</sup>が報告している吸蔵熱の値 ( $H_2$  27.8Kcal/mol,  $D_2$  28.8Kcal/mol-Zr-V-Fe) とよく一致しており, Zr 金属と Zr 化合物における拡散の活性化エネルギーが  $\sim 10$ Kcal/mol<sup>5)</sup>であることと考えあわせると Zr-V-Fe 合金において水素同位体の表面における解離吸着と再結合及び拡散のエネルギーダイアグラムは Fig. 17 のように示すことができる。

#### 4 ま と め

##### i) 活性化過程

真空加熱排気により清浄な Zr, V 表面が形成されることが活性化の要因である。他方 Fe は内部に拡散し表面での存在率は極めて小さい。

##### ii) 吸蔵-脱離過程

吸蔵過程では解離吸着が律速で  $-196\sim 200^\circ\text{C}$  まで吸蔵速度にほとんど変化がなく活性化エネルギーは非常に小さい。脱離過程では2次の表面脱離反応が律速である。脱離の活性化エネルギーは  $28\sim 29$ Kcal/mol で他の研究者が求めた吸蔵熱とほぼ一致した。

##### iii) 同位体効果

吸蔵-脱離過程での同位体効果は吸蔵過程では頻度因子に, 脱離過程では活性化エネルギーに主としてあらわれる。すなわち脱離の活性化エネルギーは  $H_2\sim T_2$  まで数 100 cal/mol の差がある。他方, 吸蔵の活性化エネルギーは  $H_2, D_2$  で数~数 10cal/mol 程度であるが頻度因子には約20%の差がある。

#### References

- 1) 芦田完・市村憲司・松山政夫・井上直哉・渡辺国昭・竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告 **2**, 69 (1982).
- 2) 芦田完・市村憲司・松山政夫・三宅均・渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告 **1**, 25 (1981).
- 3) K.Nakamura and H.Hojo, Japan J. Appl. Phys. Suppl. **2** (Pt.1), 113 (1974).
- 4) C.Boffito, B.Ferrario and D.Martelli, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 1279 (1983).
- 5) G.U. Greger, J. Nucl. Mater., **88**, 15 (1980).
- 6) P.A. Ledhead, J.P. Hobson and E.V. Kornolson, "The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum" (Chapman and Hill), p. 27 (1968).