

論 文

同位体水 (H_2O , D_2O) に対する Zr-V-Fe の排気作用

市 村 憲 司 ・ 芦 田 完* ・ 松 山 政 夫
渡 辺 国 昭 ・ 竹 内 豊三郎

富山大学トリチウム科学センター

*富山大学 R I 総合実験室

〒930 富山市五福3190

Sorption of Isotopic Water (H_2O , D_2O)

by Zr-V-Fe Getter

Kenji ICHIMURA, Kan ASHIDA, Masao MATSUYAMA,
Kuniaki WATANABE, and Toyosaburo TAKEUCHI

Tritium Reserach Center, Toyama University

*Radioisotope Laboratory, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930

(Received December 25, 1984)

Abstract

Recovery and storage of tritiated water is one of the important problems for the safe handling of large amounts of tritium, because it is anticipated that a considerable amount of tritium becomes tritiated water once tritium is introduced into the handling system. From this viewpoint, we have studied the absorption/desorption phenomena of water (H_2O and D_2O) for the Zr-V-Fe getter (St-707, SAES Getters) by means of mass analyzed thermal desorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and secondary ion mass spectrometry.

The absorption rate of water vapor changed linearly with exposure pressure. The activation energies and frequency factors were determined as $E_a(H_2O) = 1.8$ kcal/mol and $\nu_a(H_2O) = 2.1$ cc/sec \cdot cm² (projected area), and $E_a(D_2O) = 2.7$ kcal/mol and $\nu_a(D_2O) = 4.0$ cc/sec \cdot cm² (projected area), respectively. Only hydrogen molecules (H_2 or D_2) was desorbed when the getter was heated after exposure to water. The desorption obeyed second order kinetics with respect to the amount of water

absorption. The activation energies and frequency factors were the same as those observed for desorption of hydrogen after hydrogen exposure. The XPS analysis made it clear that the surface mainly consisted of metallic Zr and V; a part of them, however, was oxidized due to exposure to water. In the SIMS measurement, $ZrOD^+$, VOD^+ , VOD^+_2 , and OD^- peaks appeared after exposure to D_2O vapor. The intensities of these peaks and intensities of the oxide peaks of $Zr3d_{5/2}$ and $V2p_{3/2}$ decreased as the exposure temperature increased.

It was concluded that: (1) the rate determining steps for the absorption and desorption were the surface decomposition reaction of adsorbed water molecules or hydroxyl groups and surface association reaction of hydrogen atoms diffused to the surface from the bulk; (2) both Zr and V work as active sites for absorption where the Zr-site plays a more important role than the V-site; and (3) the Zr-V-Fe getter is suitable for the recovery and storage of tritiated water as well as tritium gas.

1. 緒 言

核融合反応実験装置では、 $1\text{M Ci}/\text{m}^3$ にも及ぶ大量トリチウムが使用される¹⁾。したがって、大量トリチウムの安全取扱い技術の確立が必要不可欠である。この観点からは、使用したトリチウムを効率良く回収し、更に長期間安全に貯蔵する技術及び材料の開発が重要な課題である。これらの問題にたいしては、従来モレキュラーシーブあるいはウランゲッターが使用されてきたが、前者ではトリチウム水回収のみに有効であり、かつ平衡圧が比較的高いこと、後者では繰り返し使用すると微粉化すること及び発火性のあること等の問題がある²⁾。他方、真空ポンプ用素材として開発された種々のゲッターは、室温で水素同位体に対して大きな排気速度を有し、また平衡分圧も極めて低いので、トリチウムの回収-貯蔵材としても有用である。

これらのゲッターの中で、Zr-V-Feは低温活性型(標準活性化条件：真空化 500°C -10分間)であり、水素同位体に対する平衡分圧は低く(飽和吸蔵量附近でも約 10^{-8} Torr, 室温)³⁾、また排気速度は極めて大きい($S_{T_2} \approx 1 \text{ cc}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2(\text{getter})$)⁴⁾。さらに、吸蔵-脱離を繰り返しても微粉化しにくい等の特徴をもっており、トリチウムガスの貯蔵-供給-回収に最適である。

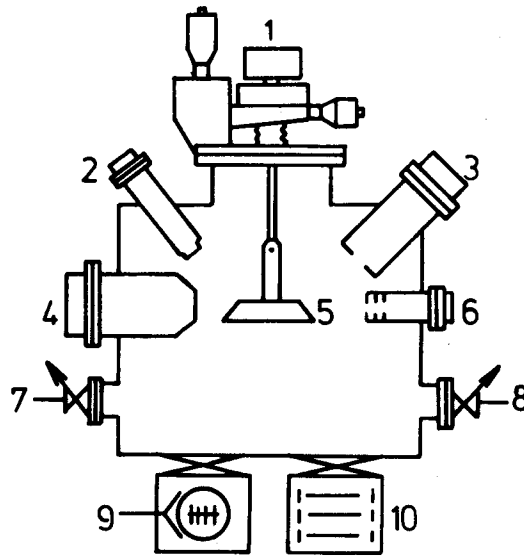
一方、真空容器等へトリチウムガスを導入すると、その一部はトリチウム水となる。このため、大量トリチウム取扱い装置ではトリチウムガスのみならずトリチウム水の回収法の確立が重要な課題となっている。このような観点から、本研究ではZr-V-Feゲッターによる水の吸蔵-脱離機構及び同位体効果を明らかにするために、 H_2O 及び D_2O の吸蔵-脱離速度を測定し、いくつかの知見が得られたので報告する。

2 実 験

2-1 装置及び試料

用いた装置を Fig. 1 に示す。本装置はステンレス鋼製のオイルフリーの超高真空系であり、スパッターイオンポンプ及びターボ分子ポンプで排気され、その残留圧は通常 5×10^{-10} Torr 以下である⁵⁾。系内の全圧は B-A ゲージで、分圧は質量分析計 (Extranuclear, Quadrupole Mass Filter) で測定できる。なお、この四重極型質量分析計は副々標準の B-A ゲージにより校正してある⁶⁾。

Zr-V-Fe ゲッターは SAES Getters 社の St-707 で、その合金組成は Zr=70, V=24.6, 及び Fe=5.4wt% である。使用した試料片は、この合金粒をコンスタンタン基板に圧着したりボン状のもので、これを $5 \times 30\text{mm}^2$ に切り出した。この試料片には 45mg の Zr-V-Fe が担持されている。なお、この合金粒の比表面積は、Ar ガスを用いた液体窒素温度での BET 測定により、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ と求められている⁴⁾。



FFig. 1. Schematic diagram of apparatus

1. Manipurator, 2. X-ray source, 3. Quadrupole mass spectrometer, 4. Cylindrical millor analyzer, 5. Sample holder, 6. Ion gun, 7,8. Variable leak valve connected to gas inlet system, 9. Turbomolecular pump, 10. Sputter ion pump

軽水は蒸留水を真空蒸留し、また重水は Merck 社製99.75%以上の NMR 用試薬を真空蒸留して使用した。質量分析計による不純物分析によれば、軽水蒸気中の不純物はCO(<0.1%), O₂(\approx 0.1%), N₂(\approx 0.4%)及びHDO(<0.1%)で、重水蒸気ではCO(<0.1%), O₂(\approx

0.1%), N_2 ($\approx 0.4\%$)及び HDO ($< 0.1\%$)であった。なお, SIMS 測定に用いたArガスでは, CO ($< 0.1\%$)のみが不純物として検出された。

2-2 操 作

上記の試料片をステンレス鋼製のホルダーに取りつけた。吸蔵実験に先だち, この試料片を 5×10^{-9} Torr 以下の真空中で, 700°C で10分間加熱-脱ガスして活性化した。なお, 加熱は直接通電により行ない, 温度は試料片に点溶接した Pt-Pt/Rh 熱電対で測定した。

試料活性化ののち, 試料温度を $20 \sim 300^\circ\text{C}$ として, 系をターボ分子ポンプのみで排気しつつ, H_2O あるいは D_2O 蒸気を $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr 導入し, $30 \sim 180$ 分間試料に接触-吸蔵させた。その後, 試料を加熱し, その際脱離した気体の量を測定して吸蔵量を求めた⁴⁾。

脱離過程の測定では, プログラム昇温装置により試料を一定の昇温速度で加熱し, そのとき得られた質量分析昇温脱離スペクトルにより, 脱離反応の速度式, 活性化エネルギー及び頻度因子を求めた。

更に, 活性化処理の前後及び D_2O 吸蔵時の表面状態を XPS-SIMS で測定し, 表面組成及び結合状態を測定した。その際, XPS のプローブとしては $MgK\alpha$ 線 (1253.6eV , $I_e = 40\text{mA}$)を, また SIMS のプローブとして Ar^+ ($P_{Ar} = 1 \times 10^{-7}$ Torr, $E = 5\text{keV}$, $I_e = 25\text{mA}$)を用いた。なお, これらの測定はいずれも室温で行なった。

3 結果と考察

(1) 吸蔵過程

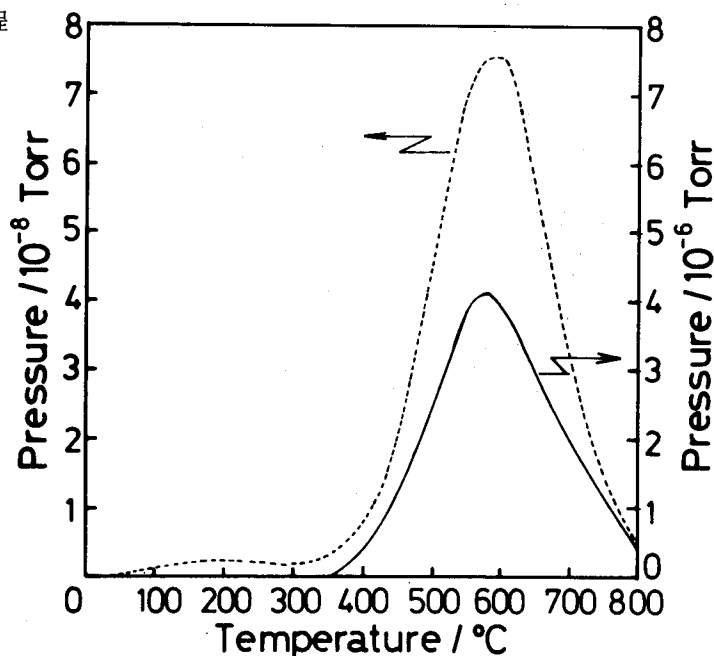


Fig. 2. Thermal desorption spectra of D_2 for the activated getter exposed to D_2O of 4×10^{-7} Torr

----- for 30 min at 25°C , — for 60 min at 300°C

H₂O あるいは D₂O を吸蔵させたのち、試料を加熱すると H₂ あるいは D₂ のみが脱離し、H₂O (D₂O), O₂ あるいは CO 等の脱離は認められなかった。Fig. 2 は 4×10^{-7} Torr の一定の接触圧で D₂O 蒸気を60分間、25°C または 300°C で接触させたのちの D₂ の脱離スペクトルである。25°C の場合には 200°C 及び 590°C に、また、300°C 接触の場合には 580°C に単一のピークが認められた。後に述べるように H₂O あるいは D₂O 接触後の H₂ あるいは D₂ の脱離量は吸蔵された水蒸気量に一致するので、この系の排気速度を測定すれば、これらの脱離スペクトルより水蒸気吸蔵量を S/Pdt として求めることができる。なお、25°C 接触の場合、200°C にピークが出現した理由は後で考察する。

D₂O 蒸気の接触温度を 300°C、圧力を 4×10^{-7} Torr としたときの吸蔵量と接触時間の関係を Fig. 3 に示した。これより、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、この直線の勾配から吸蔵速度 R が求められ、その値はこの場合では $R = 8.3 \times 10^{11}$ molecules(D₂)/sec であった。

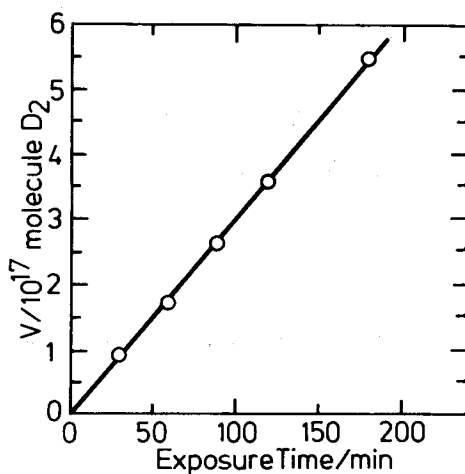


Fig. 3. Changes in the amount of D₂O absorption with exposure time at a constant pressure of 4×10^{-7} Torr

次いで、接触時間を一定 (30分) とし、吸蔵速度の圧力依存性を調べた。その結果を、Fig. 4 に示す。吸蔵速度は D₂O 蒸気の接触圧に比例し、速度式は

$$R(D_2O) = k(D_2O) \cdot P^{1.0}(D_2O) \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 $k(D_2O)$ は D₂O 蒸気に対する吸蔵の速度定数、 $P(D_2O)$ は接触圧である。吸蔵速度の単位を [Torr·cc/sec] と表わした場合、速度定数は [cc/sec] の単位

となり、排気速度に対応する。使用したゲッターの見掛けの面積(幾何学的面積: projected area) は 1.5cm^2 ($0.5 \times 3\text{cm}^2$) であるから、排気速度は $39\text{cc}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ (projected area) となる。他方、このゲッター自身(合金粒)の比表面積は $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であること、及びこの測定では 45mg のゲッターを用いていることを考慮すると、比排気速度は $0.24\text{cc}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2(\text{getter})$ となる。

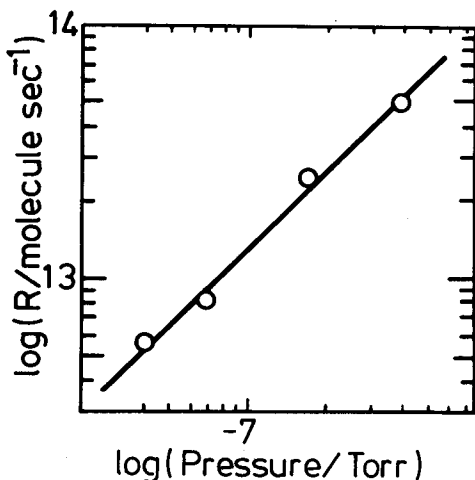


Fig. 4. Dependence of the absorption rate on D_2O pressure at 300°C

次いで、 D_2O 蒸気の接触圧 $4 \times 10^{-7}\text{Torr}$ 、時間30分の一定条件で、接触温度を変えて吸蔵速度を測定した。また、 H_2O 蒸気についても同様の測定を行なった。得られた結果を、Fig. 5 に示す。図より、 H_2O 及び D_2O 蒸気にたいする活性化エネルギーは、各々 1.8 及び $2.7\text{kcal}/\text{mol}$ と、また各々に対応する頻度因子は 2.1 及び $4.0\text{cc}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2(\text{projected area})$ と求められた。

清浄金属表面では水分子は一般に解離吸着する⁸⁾。また、後で述べるように活性化後のこのゲッター表面は金属状態の Zr 及び V で構成されている。更に、このゲッターは CO に対しても室温で大きな排気作用を持ち⁷⁾、表面に吸着した CO がさらに C 及び O に解離し、これらは室温でも速やかに内部に拡散、溶解するものと考えられる。これらの事実及び本実験で得られた結果を考慮すると、水分子の吸蔵機構は Fig. 6 のようであると考え

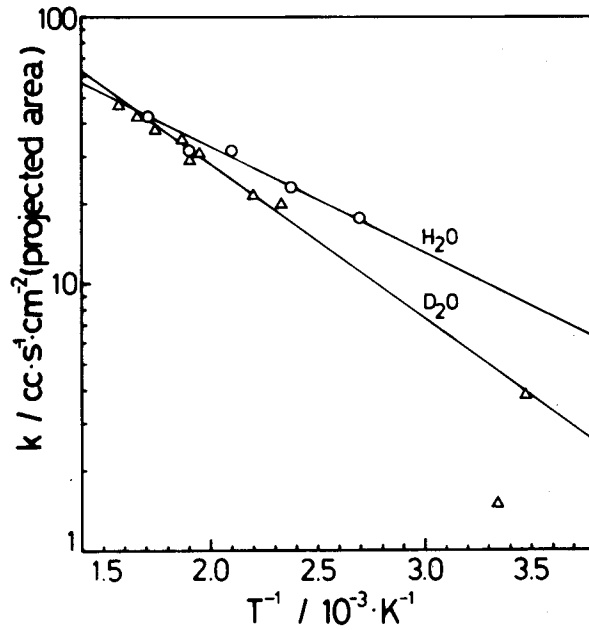
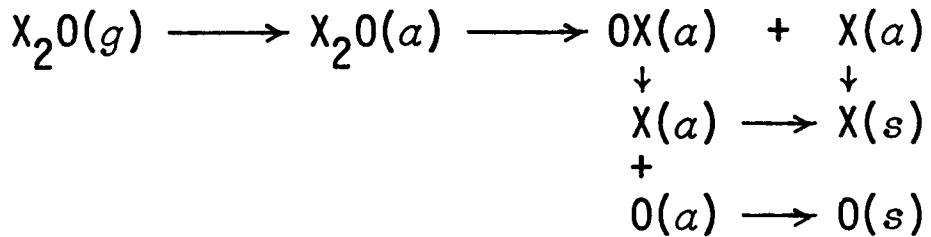


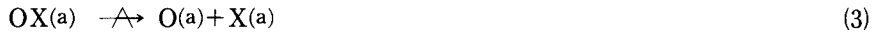
Fig. 5. Arrhenius plots of absorption rate constants for H₂O and D₂O



g : gas phase
 a : adsorbed state
 s : absorbed state
 X : H, D, and T

Fig. 6. Schematic reaction pass for water absorption

られる。また、圧力依存性が一次であったことから、吸蔵の律速段階は以下で表わされるようなゲッター表面での吸着水分子の解離、または吸着水酸基の解離であると考えられる。



X : H または D

(2) 脱離過程

先に述べたように、水蒸気 (H₂O または D₂O) に接触させたのち試料を加熱すると、水素同位体 (H₂ または D₂) のみが脱離した。この原因は、H₂ または D₂ の吸蔵熱が約 28~29 kcal/mol であるのに対し³⁾、酸素の吸蔵熱が著しく大きいためと考えられる。すなわち、このゲッターにたいする酸素の吸蔵熱は報告されていないが、ZrO₂ の生成熱の約 1/2 程度とすると、80 kcal/mol 前後の値となり、本実験での昇温領域及び吸蔵量 (<0.1at%) では O₂ の脱離は起き得ず、水素同位体分子のみが脱離するものと考えられる。また、このゲッターに吸蔵された水素は 900°C までの加熱により完全に脱離することが知られているので、同位体水の吸蔵量は脱離した水素同位体量に一致する。

Fig. 2 にも示したように、600°C 附近の高温領域での脱離ピークは吸蔵量の減少とともに高温側へシフトした。この現象は、ゲッター内部から表面へ拡散してきた水素同位体原子が表面で会合する反応が律速段階であるとして説明できる⁴⁾。したがって、脱離速度 N (s) は以下の式で表わされる。

$$\begin{aligned} N(t) &= SP(t) + V(dP(t)/dt) \\ &= \nu_a \sigma^2 \exp(-E_d/RT) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、S は系の排気速度、V は体積、P(t) は時刻 t における水素同位体の圧力である。また、E_d、ν_a 及び σ は、各々脱離の活性化エネルギー、頻度因子及び吸蔵量である。試料を昇温速度 β の一定速度で加熱する場合には、ピーク温度 T_M にたいして以下の関係式が導びかれる⁹⁾。

$$E_d/RT_M = (\nu_a \sigma / \beta) \exp(-E_d/RT_M) \quad (5)$$

この式より、β を一定としたときピーク温度が吸蔵量の増加とともに低温側へシフトすることを説明できる。

このゲッターにたいする水素同位体の脱離のパラメータはすでに測定されており⁴⁾、それによれば重水素では E_d = 28.6 kcal/mol、ν_a = 2 × 10⁻¹⁷ / molecule·sec である。Fig. 7 はこれらの値を用いて計算した脱離スペクトルと本研究で測定されたスペクトルを比較したものである。両者は良く一致しており、同位体水分子は Fig. 6 のように内部へ拡散、溶解するが、そのときに生じた溶解酸素は水素同位体の脱離反応にたいして何の影響も与えていないことがわかる。

他方、室温接触の際みられた低温領域での脱離ピーク (Fig. 2) は、上記の機構では説明できない。室温接触の場合には、水蒸気の吸蔵速度は 300°C の場合の ¹/₂₀ ~ ¹/₂₅ であり、解離

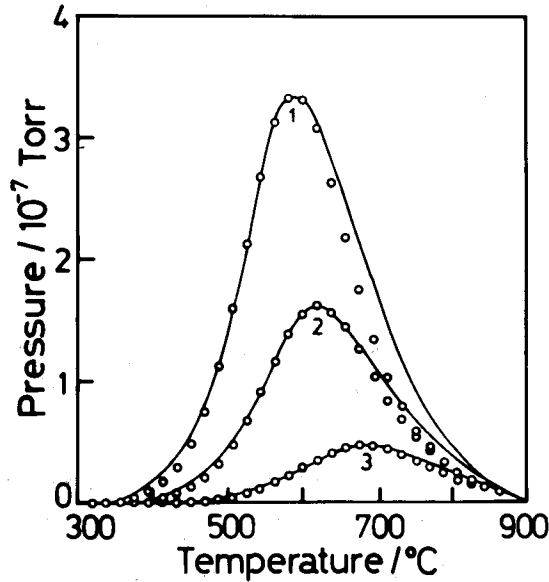
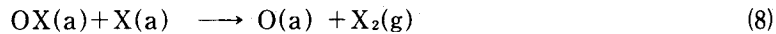
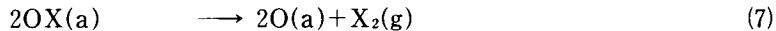


Fig. 7. Comparison of D₂ desorption spectra after exposure at 300°C for 30 min with those of calculation using the kinetic parameters for D₂ desorption⁴⁾
 $P_{D_2O} = 4 \times 10^{-7} \text{ Torr (1)}, 2 \times 10^{-7} \text{ Torr (2)}, \text{ and } 6 \times 10^{-8} \text{ Torr (3)}$

速度または拡散速度は著しく小さい。このため、表面では分子状吸着種及び水酸基の被覆率が増加するものと考えられる。したがって、この状態でゲッターを昇温すると、一部には吸着水素の再結合反応



が進行するとともに、他の金属及び金属酸化物表面での反応と同様に



X : H または D

のような分解反応あるいは再結合反応が進行するものと考えられる。

(3) 表面状態

D₂O 蒸気を $4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の接触圧で、25°C–60分間あるいは300°C–180分間接触させたのち、試料を室温にもどして XPS 及び SIMS スペクトルを測定した。Fig. 8 に Zr3d, V2p, O1s 及び C1s の XPS スペクトルを示す。同図には、活性化処理後の表面 (活性化面と略記) も示してある。なお、Fe のスペクトルは、いずれの場合にも観測されなかった。Zr 3d_{5/2} ピークについてみると、このピークは D₂O の接触により高結合エネルギー側ヘテイルングしたが、明らかなケミカルシフトはなく、結合エネルギーは活性化

面と同じく 182.4eV であった。ピーク強度は D₂O 接触により低下するが、低下の度合は 300°C よりも 25°C の場合の方が大きい。これらの結果は、D₂O 接触後も Zr は主として金属状態で存在しているが、一部は酸化物となっていることを示している^{10,11)}。V2p_{3/2} ピークも、516eV 附近に肩が出現した以外は、Zr3d_{5/2} と同じ傾向が認められた。したがって、V も主として金属状態が保たれているが、一部は酸化されている^{10,12)}。

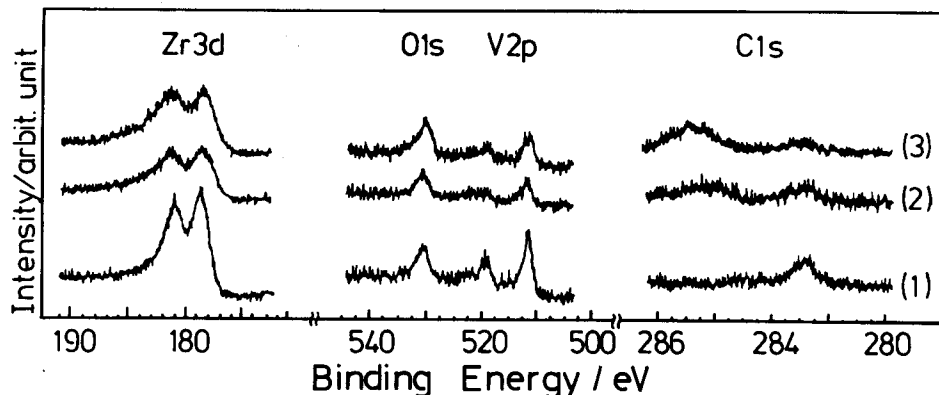


Fig. 8. Changes in the XPS spectra of Zr3d, V2p, O1s, and C1s with exposure to D₂O vapor of 4×10^{-7} Torr for 30 min

- (1) after activation at 700°C for 10 min
- (2) after exposure at 25°C
- (3) after exposure at 300°C

O1s のピーク形状はいずれの場合も変化がなく、結合エネルギーは 530.0eV と一定であったが、ピーク強度は、25°C接触、300°C接触、活性化面、の順に低下した。一方、25°C接触後の C1s スペクトルには、280.8eV に主にピークが、283~286eV に小さなピークが観測された。300°Cの場合には、280.8eV のピークの他に 285.0eV に大きなピークが出現した。前者は炭化物、後者は吸着 CO 分子または“contaminant carbon”によるものと考えられる^{10,13,14)}。

Fig. 8 に対応する SIMS スペクトルの変化を、Fig. 9 に示す。正イオンスペクトルでは D₂O 接触により新たに VD⁺、VOD⁺、ZrD⁺、及び ZrOD⁺ ピークが検出された。なお、活性化面において観測されている同 M/e のピークは主として Zr 及び V の同位体及び残留 H ならびに OH によるものである。一方、負イオンスペクトルでは、D⁻、OD⁻、O⁻ 及び O₂⁻ ピークの強度が増加した。25°C と 300°C 接触後のスペクトルを比較すると、後者での負イオンピーク強度は前者よりも小さい。

金属表面に吸着した水分子の SIMS スペクトルには MO⁺、MOH⁺ 及び MOH₂⁺ ピークが、また、吸着水酸基 OH(a)からは OH⁻ ピークが出現する¹⁵⁾。これらの事実を考慮すると、Fig. 9 の結果は D₂O 分子は V-OD₂(a)、V-OD(a)、Zr-OD₂(a)、及び Zr-OD(a)として吸着するが、その一部は V-O(a)及び Zr-O(a)のように解離していることを示している。この結論は XPS の結果と一致する。

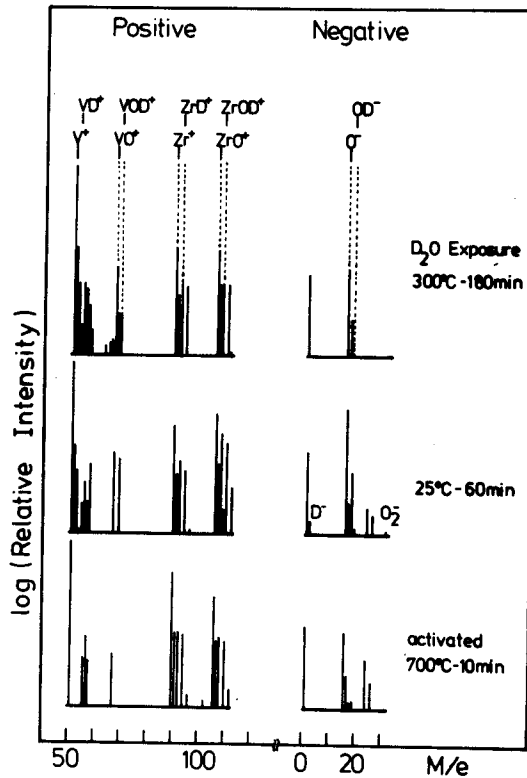


Fig. 9. SIMS analysis of getter surfaces before and after D₂O exposures at 25 or 300°C

300°Cの高温接触時には、25°Cの場合に比べて、VOD⁺、ZrOD⁺、OD⁻及びO⁻の相対強度が低下あるいは消失した。この傾向は、XPSのO1sスペクトル強度の変化とも一致する。D₂O蒸気の吸蔵速度が25°Cと300°Cとでは約1桁異なること、また接触後ゲッターを加熱してもD₂O及びO₂は脱離してこないことを考え合わせると、300°CではD₂O(a)あるいはOD(a)の大部分は解離しており、O(a)及びD(a)が相対的に増加するものと考えられる。

Fig. 10はXPSより得られた表面組成と接触時間の関係を示したものである。25°C及び30°C接触の場合とも、表面組成は短時間のうちに定常値に達することが知られる。また、活性化面にD₂Oを接触させるとOの存在比は増加(25°Cでは39%、300°Cでは33at%)し、Zrの存在比は減少(25°Cでは45%、300°Cでは50at%)した。他方、Vの存在比はほぼ一定で変化はなかった。同様の傾向は、SIMSスペクトルでのVO⁺/V⁺及びZrO⁺/Zr⁺の相対強度についても認められた。(Fig. 9)すなわち、前者はほとんど変化しないのに対し、後者は高温接触時に減少した。これらの結果より、Zr及びVが水分子の吸蔵反応の活性化サイトであるが、Vサイトでの解離反応の活性化エネルギーがZrサイトのそれに

比べて大きく、主として Zr サイトでの解離過程が吸蔵速度を決定していると結論できる
 上記のように、本研究により Zr-V-Fe ゲッターでの水蒸気 (H₂O 及び D₂O) の吸蔵-
 脱離に対する同位体効果の大きさ、及び反応機構が明らかになった。

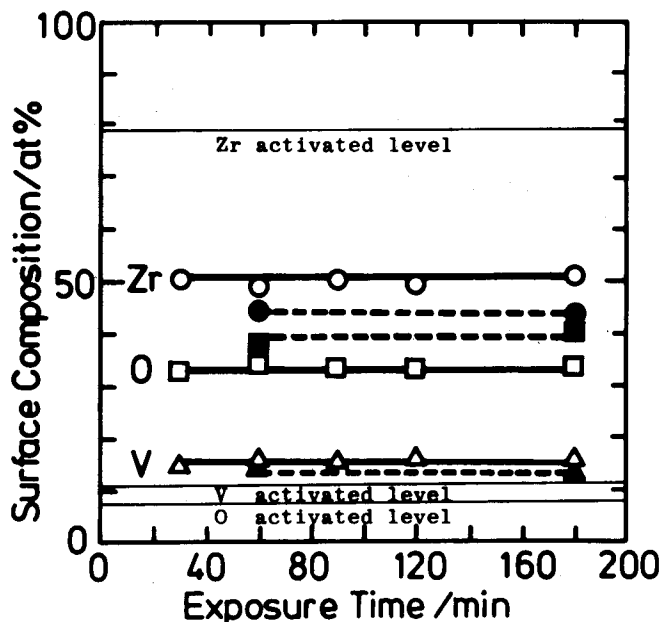


Fig. 10. Changes in surface composition of Zr, V, and O with exposure time at 25 or 300°C

4 ま と め

Zr-V-Fe ゲッターに対する水蒸気の吸蔵-脱離反応に関して以下のことが明らかになった。

- (1) 吸蔵速度は水蒸気圧に比例し、その律速段階は表面に吸着した水分子あるいは水酸基の解離過程である。
- (2) 吸蔵の活性化エネルギー及び頻度因子は、 $E_a(\text{H}_2\text{O})=1.8\text{kcal/mol}$, $\nu_a(\text{H}_2\text{O})=2.1\text{cc/sec}\cdot\text{cm}^2$ (projected area) 及び $E_a(\text{D}_2\text{O})=2.7\text{kcal/mol}$, $\nu_a(\text{D}_2\text{O})=4.0\text{cc/sec}\cdot\text{cm}^2$ (projected area) である。
- (3) 同位体水吸蔵後の昇温により水素同位体のみが脱離する。脱離は二次の速度式で表わされ、内部から拡散してきた水素原子が表面で会合する過程が律速段階である。
- (4) Zr 及び V が活性サイトであるが、その主たるものは Zr サイトである。
- (5) このゲッターはトリチウムガスのみならず、トリチウム水の回収-貯蔵にも有効である。

文 献

- 1) For example, M.E.Malinowski, J.Nucl.Mater., 93/94(1980)96
- 2) For example, Metal Hydrides, Eds. W.M.Meuller, J.P.Blackledge, and G.G.Libowitz (Academic Press, New York, 1968), p.123
- 3) C.Boffito, B.Ferrario, and D.Martelli, J.Vac.Sci.Technol., A1(1983)1279
- 4) K.Ichimura, N.Inoue, K.Watanabe, and T.Takeuchi, J.Vac.Sci.Technol., A2(1984)1341
- 5) K.Ashida, K.Ichimura, M.Matsuyama, H.Miyake, and K.Watanabe, J.Nucl.Mater., 111/112 (1982)1159
- 6) For exaple, M.Hirata, M.Ono, H.Hojo, and K.Nakayama, J.Vac.Sci.Technol., A1(1983) 1279
- 7) C.Boffito, B.Ferrario, P.della Porta, and L.Rosai, J.Vac.Sci.Technol., 18(1981)1121
- 8) For example, J.R.Andernson, Structure of Metallic Catalysts (Academic Press, New York, 1975)
- 9) For example, P.A.Redhead, Vacuum, 12(1975)201
- 10) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Co., 1979)
- 11) P.L.Tapping, J.Nucl.Mater., 107(1982)151
- 12) H.F.Fromzen and G.A.Sawatzky, J.Solid State Chem., 15(1975)299
- 13) L.Ramqvist, K.Hamrin, G.Johansson, A.Fahlman, and C.Nordling, J.Phys.Chem.Solids, 30 (1969)1835
- 14) P.R.Norton, Surface Sci., 47(1975)98
- 15) A.Benninghoven, Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS II, Eds. A.Benninghoven, C.A.Evans, Jr., R.A.Powell, R.Shimizu, and H.A.Storms (Springer-Verlag ; Berlin, Heidelberg, New York, 1979), p.116