

論 文

熱分解黒鉛に捕獲された水素同位体の昇温脱離スペクトルの解析

芦 田 完 ・ 渡 辺 国 昭 *

富山大学放射性同位元素総合実験室

*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190番地

Analysis of Thermal Desorption Spectra of Hydrogen Isotopes Trapped in Pyrolytic Graphite

Kan ASHIDA and *Kuniaki WATANABE

Radio-isotope Labs., Toyama University,

*Tritium Research Center, Toyama University,

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1985)

Abstract

To evaluate the recycling and inventory of tritium in the first wall for thermonuclear fusion devices, detailed investigation is required regarding the trapping and release of tritium in first wall materials. Among a variety of materials, graphite is the primary candidate for the first wall. In this respect, the thermal desorption spectra of hydrogen isotopes trapped in graphite was measured and analyzed. The thermal desorption spectra consisting of three peaks (I, II, and III) were deconvoluted into individual components with step-wise detrapping method. It is shown that the desorption of hydrogen isotopes forming the peak II obeyed the second order kinetics with respect to the amount of trapped isotope atoms, indicating that the rate determining step for desorption is the recombination reaction of the trapped isotope atoms. The kinetic parameters were determined as

$$k_{II}(\text{H}_2) = (7.5 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3 / RT)$$

$$k_{II}(\text{D}_2) = (2.4 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3 / RT)$$

where the frequency factor and activation energy are in [$\text{molec}\cdot\text{sec}$] and [cal/mol] unit, respectively. The activation energy for desorption of T_2 was the same as that for the other two isotopes. The frequency factor for T_2 , however, considerably deviated from those for the other two. This is considered due to the presence of impurity gases in the tritium gas used in the present study.

1 緒 言

核融合炉第一壁材料と核融合炉の燃料となる重水素およびトリチウムの相互作用に関する知見は燃料のリサイクリングやイベントリーを定量的に評価する上で重要である。この観点から、第一壁候補材料中での水素同位体の捕獲・吸蔵状態、拡散および表面における再結合等の基礎的データの蓄積が望まれている。

第一壁材料としては様々な候補材が考えられているが¹⁾、その際、スパッタリングやアーキング等による炉壁材料構成元素のプラズマ中への混入、即ちその結果として起こる制動放射損失が問題となる。この制動放射損失を低減させるためには低原子番号材料の使用が不可欠である。黒鉛は低原子番号材料であり、耐熱性および加工性に優れかつ高融点であるなどの特長を有し有力な候補材料として注目され、燃料のリサイクリングおよびイベントリーに関する広範な研究が行なわれている²⁾。

筆者らはこれまでに、黒鉛に打ち込まれた水素同位体の捕獲状態³⁾、イオン照射による黒鉛の構造変化⁴⁾および昇温による水素同位体の脱離挙動⁵⁾について調べてきた。その結果、黒鉛中に打ち込まれた水素同位体は二種以上の捕獲状態で存在し、昇温脱離スペクトル(TDS)には三つの脱離ピークが存在することを明らかにした。さらに、最も低温側の脱離ピークについては実験的にその脱離のパラメータ(活性化エネルギーおよび頻度因子)を決定した⁵⁾。

本報では、従来解析が困難であった高温側のピークを分離・解析する方法を確立し、水素、重水素およびトリチウムの脱離のパラメータを決定したので報告する。

2 実 験

Fig. 1 は使用した装置の概略図である。装置はスパッタイオンポンプ(SIP)、クライオポンプ(CP)、バルクゲッターポンプ(BGP)およびターボ分子ポンプ(TMP)により排気される。この装置は5Ci程度のトリチウムガスを使用できるように設計されたもので、通常はSIPおよびBGPのみで排気され、その時の残留圧力は $1\times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下である。なおSIPとBGPを同時に使用した時の水素同位体分子(H_2 、 D_2 および T_2)に対する排気速度は $40\ell/\text{sec}$ であった。

試料として日本カーボン社製の熱分解黒鉛(PG-A, $15\times 10\times 0.3\text{mm}$, $\rho=2.2\text{g/cm}^3$)を用い、これをモリブデン製の電極で保持した。この試料は直接通電(最大4.5V, 70A)

黒鉛による水素同位体の捕獲と再放出

により約950℃まで加熱できる。なお、温度は試料に取り付けた Pt/Pt-Rh (13%) 熱電対で測定した。

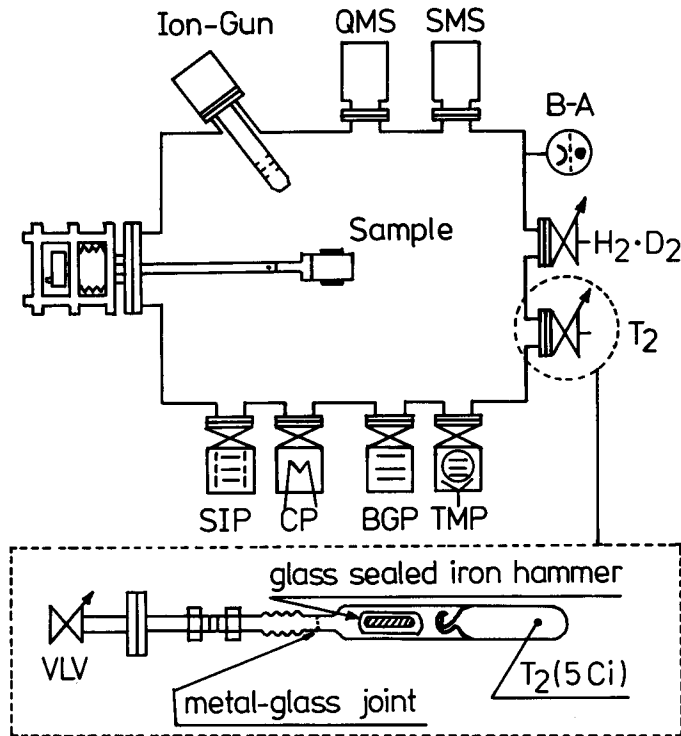


Fig. 1. Experimental apparatus for hydrogen isotope ion implantation and thermal desorption.

水素および重水素ガスは昭和電工社製で、純度はそれぞれ 99.999 および 99.98 % である。一方、トリチウムは New England Nuclear 社製のトリチウムガスで、パイレックスガラスシリンダー内に充填されており、総量は 5Ci (約200Pa·ℓ) である。これらの水素同位体ガスはバリアブルリークバルブを介して系内に導入した。

実験は次の手順で行なった。試料を真空中 950℃ で 5 分間加熱脱ガスし、表面を清浄化した後⁶⁾、室温で水素あるいは重水素イオンを照射した。この際、系全体は照射中に発生する不純物気体 (CO, CO₂, H₂O 等) を除去するため SIP および BGP で連続的に排気した。ただし、この際にはそれぞれのポンプに付属しているバルブを調節し、排気速度が 2 ~ 5 ℓ/sec となるようにした。一方、トリチウムを用いる場合には排気系をすべて閉じ、系内に一定量のトリチウムガスを導入した後バッチ方式でイオン照射した。

イオン照射には通常型のイオン銃 (PHI 04-191) を用いた。イオンの加速電圧は 5 kV、イオンビームの直径は約 4 mm で、照射時のイオン電流は水素および重水素では一定で 26 μA/cm²、他方トリチウムの場合は照射当初 26 μA/cm² であったが照射とともに約 15 μA/cm² まで減少した。なお、イオン照射時の試料温度は室温である。

イオン照射後、SIP および BGP を開け系内を排気し残留ガス圧 1×10^{-6} Pa になった後に試料を通電加熱した。その際、昇温速度を $1 \sim 5$ K/sec に調節し 950°C まで加熱して質量分析昇温脱離スペクトルを得た。用いた質量分析計は四重極型 (QMS) である。昇温脱離スペクトル (TDS) の測定に先だち、この QMS の水素および重水素に対する感度を予め副々標準 B-A 真空計により校正した。なお、トリチウムに対する感度は重水素と同じであるとされた。

3 結 果

Fig. 2 に重水素の昇温脱離スペクトル (TDS) およびその分離手順を示す。まず、室温で一定量の重水素イオンを照射し、引き続き 950°C まで昇温した時の全体の TDS を測定する。図中の [Total] がこれに対応し、この時の照射量は 3×10^{16} ions/cm², 昇温速度は 5 K/sec であった。[Total] のスペクトルは図のように幅広なものとなったが、分解能のより高い別の装置で測定した結果によれば、このスペクトルは三つの脱離ピークで構成されている⁵⁾。前報に従い、これらのピークを低温側から順にピーク I、ピーク II およびピーク III と名付ける。前報の結果によれば、室温で重水素イオン照射した試料を適切な温度で適切な時間真空加熱 (以後「予備加熱」と記す) すると、その後に得られる TDS からはピーク I が消失するがピーク II およびピーク III の形状および強度は殆んど変化しない⁷⁾。即ち、この現象を応用すると両スペクトルの差からピーク I のみを分離して測定できる⁷⁾。Fig. 2-(A) の一点鎖線のスペクトルはこの手法でピーク I を分離した結果を表わしている。即ち、上記の [Total] スペクトルを測定した後あらためて同一条件下で重水素イオン照射を行なう。次いで、この試料を 620°C で 5 分間予備加熱した後、先と同じ条件下で昇温脱離スペクトルを測定する。この時に得られたスペクトルを図中の点線 (PH_I(620, 5)) で示した。予備加熱中に脱離した重水素による脱離スペクトルは両者の差 (以後「差スペクトル」と記す) として求められる。

予備加熱温度が高すぎると、ピーク I を構成する重水素のすべてとピーク II の一部が脱離し、予備加熱後の TDS は Fig. 2-(B) の PH_{I'} (660, 5) のようになり差スペクトルはピーク I にピーク II の一部が重なったもの (Fig. 2-(B) の [I] + [II] part) として観測される。即ち、単一のピークとはならない。他方、予備加熱温度が低すぎると以下に述べるピーク II の分離の際に矛盾が生じ、この時に得られた差スペクトルは正しいピーク I ではないと結論される。即ち、適正な予備加熱を行なった時にのみピーク I が単一のピークとして観測される (Fig. 2-(A) の [I])。

同様の手順でピーク II を分離できる。この場合にはピーク I を分離した際の TDS, (PH_I (620, 5)) を基準とし、より高い温度で予備加熱した後の TDS (PH_{II} (700, 5)) を測定し PH_I (620, 5) との差スペクトルを求める。この際、PH_I および PH_{II} 測定時の予備加熱条件が適正な時のみピーク II が単一ピークとして観測される (Fig. 2-(C) の [II])。即ち、PH_I

測定時の予備加熱が適正であっても、 PH_{II} 測定時の予備加熱温度が低すぎると PH_{II} の低温側の裾にピークまたは肩が生じ、逆に高すぎると PH_{I} と PH_{II} の差スペクトルには二つのピークが現われ、いずれの場合にも正しいピーク II は得られない。他方、 PH_{II} 測定時の予備加熱が適正であっても PH_{I} 測定時の予備加熱が不十分の場合にはピーク II に相当すべき差スペクトルには二つのピークが現われる。また、 PH_{I} 測定時の予備加熱温度が高すぎると、上に述べたようにピーク I に相当すべき差スペクトルに二つのピークが出現し、いずれの場合にも差スペクトルが単一ピークとならない。Fig. 2-(C) の $[\text{II}] + [\text{I}]_{\text{part}}$ は PH_{I} 測定時の予備加熱が不十分な場合の一例で、差スペクトルはピーク II に脱離せずに残ったピーク I の一部が重畳したものとなっている。

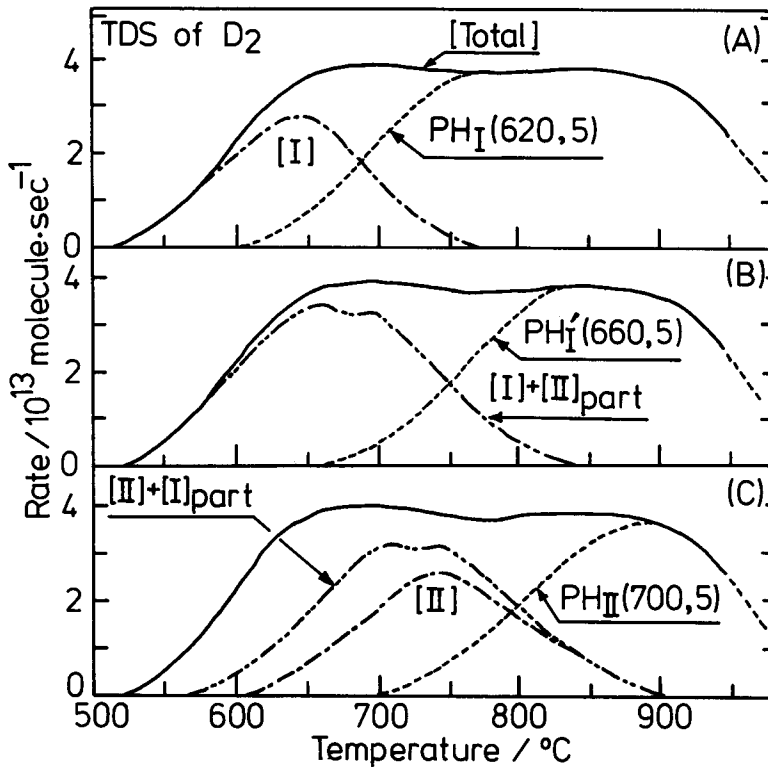


Fig. 2. Deconvolution procedures of thermal desorption spectra.

上記の方法に従って H_2 、 D_2 および T_2 三種の水素同位体の TDS をピーク I、II および III に分離した結果を Fig. 3~5 に示す。なお、この時のイオン照射量および昇温速度は H_2 、 D_2 および T_2 についてそれぞれ 4×10^{16} 、 5×10^{16} 、 6×10^{15} ions/cm² および 5、1.5、5K/sec であった。図のように適正な予備加熱を行なうことによりピーク I ($[\text{Total}] - \text{PH}_{\text{I}}$) およびピーク II ($\text{PH}_{\text{I}} - \text{PH}_{\text{II}}$) が単一成分として分離観測された。なお、 PH_{II}

は本来ピークIIIに相当するものであるが、本実験においては850°C付近から昇温速度が小さくなったため幅広なスペクトルとなっている。また、ピークIIIを構成する捕獲種は950°Cまでの加熱ではその一部が脱離するのみであるので、本報の解析対象とはならない。

分離後のH₂、D₂およびT₂のピークIを解析した結果をFig. 6~8に示す。それぞれの図で実線は上記の手順で得られたピークI、●印は計算結果を示している。なお、計算は前報の結論⁵⁾に基づき2次の表面脱離反応が律速であるとして行なった。適正な予備加熱を行なった場合のみ図のように、単一ピークとして求めた計算スペクトルと実測の分離ピークIが一致する。この際、カーブフィッティング法により分離ピークIを最も精度良く再現できる唯一組の脱離の頻度因子および脱離の活性化エネルギーが求められる。このようにして求められた水素同位体のピークIに対する脱離の速度定数は次のように表わされる。

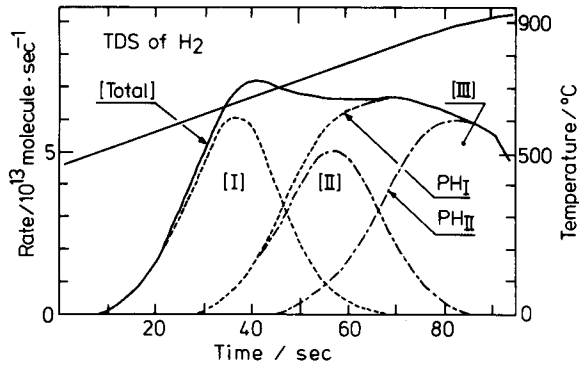


Fig. 3. Thermal desorption spectra of H₂ ([Total], PH_I, and PH_{II}) and separated peak components ([I], [II], and [III]).

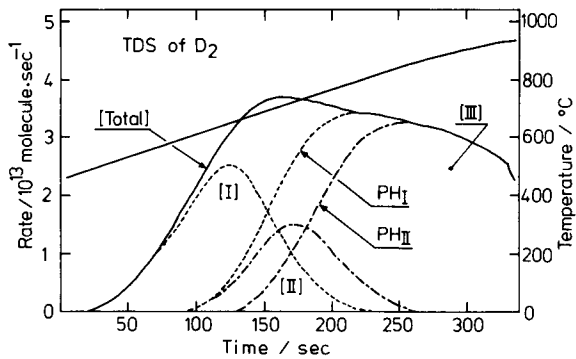


Fig. 4. Thermal desorption spectra of D₂ ([Total] PH_I, and PH_{II}) and separated peak components ([I], [II], and [III]).

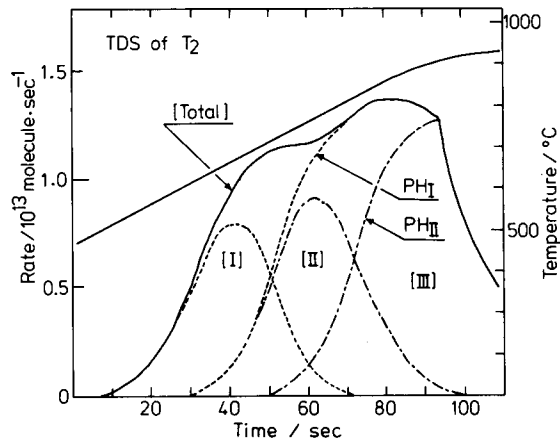


Fig. 5. Thermal desorption spectra of T₂ ([Total], PH_I, and PH_{II}) and separated peak components ([I], [II], and [III]).

$$k_{1d}(H_2) = (1.5 \times 10^{-6}) \exp(-43 \times 10^3 / RT) \quad (1)$$

$$k_{1d}(D_2) = (4.0 \times 10^{-7}) \exp(-44 \times 10^3 / RT) \quad (2)$$

$$k_{1d}(T_2) = (9.3 \times 10^{-6}) \exp(-45 \times 10^3 / RT) \quad (3)$$

ここで、頻度因子は [/molecule·sec], 活性化エネルギーは [cal/mol] である。上記の値はトリチウムの結果を除外すると別の方法で求めた前報での解析結果⁵⁾と良く一致し、本報での方法が正しいことをうらづけている。なお、トリチウムの結果は前報での値と異なっているがその理由は後で考察する。

ピークIIの解析を行なう前にその脱離機構を調べるため、昇温速度を一定にし、黒鉛に打ち込む水素同位体イオンの量を変えてTDSを測定した。その一例としてトリチウムで得られた結果を Fig. 9 の実線で示す。●印は後述の計算結果である。分離後のピークIIはトリチウムの脱離量が増加するにつれて低温側にシフトした。重水素を用いた場合も同様であった (Fig. 11)。このピーク温度の濃度依存性は2次の脱離反応が律速段階であることを示唆している⁸⁾。従って、ピークIIの解析もピークIと同様に行なうことができる。

分離後の水素同位体のピークIIを解析した結果を Fig. 9~11 に●印で示した。ピークIの場合と同様、カーブフィッティング法により実測のピークIIを最も精度良く再現する唯一組の脱離の頻度因子と脱離の活性化エネルギーが得られた。その結果水素同位体のピークIIの脱離の速度

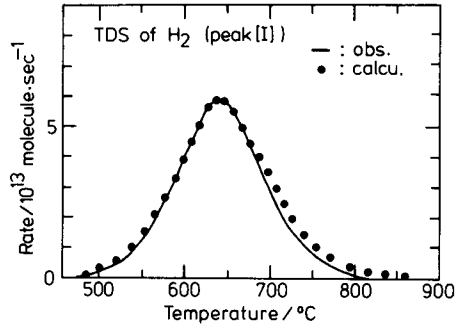


Fig. 6. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [I] for D₂.

$$* \nu_d = 1.5 \times 10^{-6} / \text{molecule} \cdot \text{sec.}$$

$$E_d = 43 \text{Kcal/mol, } n = 2$$

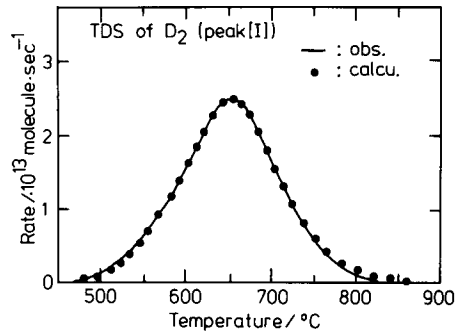


Fig. 7. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [I] for D₂.

$$* \nu_d = 4.0 \times 10^{-7} / \text{molecule} \cdot \text{sec.}$$

$$E_d = 44 \text{kcal/mol, } n = 2$$

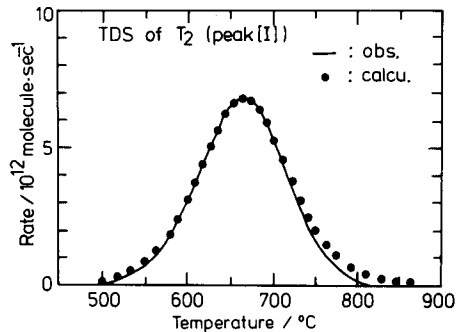


Fig. 8. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [I] for T₂.

$$* \nu_d = 9.3 \times 10^{-6} / \text{molecule} \cdot \text{sec.}$$

$$E_d = 45 \text{kcal/mol, } n = 2$$

定数は次のように求められた。

$$k_{IIa}(H_2) = (7.5 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3 / RT) \quad (4)$$

$$k_{IIa}(D_2) = (2.4 \times 10^{-4}) \exp(-59 \times 10^3 / RT) \quad (5)$$

$$k_{IIa}(T_2) = (1.3 \times 10^{-3}) \exp(-59 \times 10^3 / RT) \quad (6)$$

ここで、頻度因子は〔/molecule・sec〕、活性化エネルギーは〔cal/mol〕である。

4 考 察

上で述べたように本報の手法で分離したピーク I を解析した結果、水素および重水素に対する脱離のパラメータは前報の方法で求めた値⁵⁾と実験誤差内で一致した。このことから、本報で用いたピークの分離方法は妥当なものであると結論できる。

ピーク II に関しては、その分離の際試料を予備加熱し、予めピーク I を脱離させた。この予備加熱条件でピーク I およびピーク II の捕獲種がどの程度影響を受けるか解析で得たピーク I およびピーク II の脱離のパラメータから計算した。その結果、予備加熱中にピーク I を構成する捕獲種は完全に脱離するが、それとともにピーク II の捕獲種も若干脱離する。ただし、その量はピーク II 構成捕獲種の総量に対して 5% 以内であった。黒鉛中のピーク II 構成種の量が 5% 程度変化しても、解析による脱離のパラメータの値に対しては有効数値内で影響はない。このことから本報の手法の妥当性が支持される。

トリチウムの解析結果に関しては、脱離の活性化エネルギーは他の同位

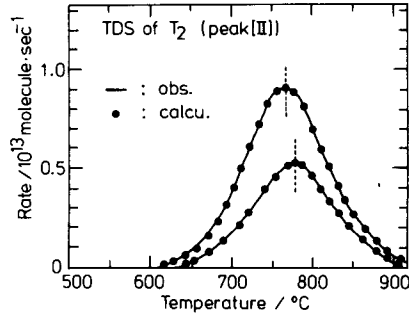


Fig. 9. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [II] for T_2 .

$$* \nu_d = 1.3 \times 10^{-3} / \text{molecule} \cdot \text{sec.}$$

$$E_d = 59 \text{kcal/mol, } n = 2$$

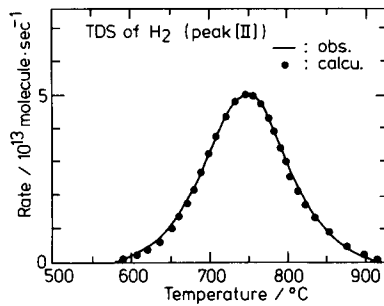


Fig. 10. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [II] for H_2 .

$$* \nu_d = 7.5 \times 10^{-4} / \text{molecule} \cdot \text{sec,}$$

$$E_d = 59 \text{kcal/mol, } n = 2$$

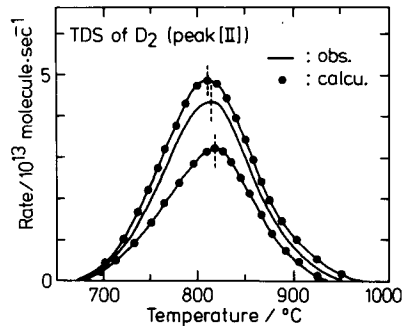


Fig. 11. Comparison of the observed and calculated* desorption peak [II] for D_2 .

$$* \nu_d = 2.4 \times 10^{-4} / \text{molecule} \cdot \text{sec,}$$

$$E_d = 59 \text{kcal/mol, } n = 2$$

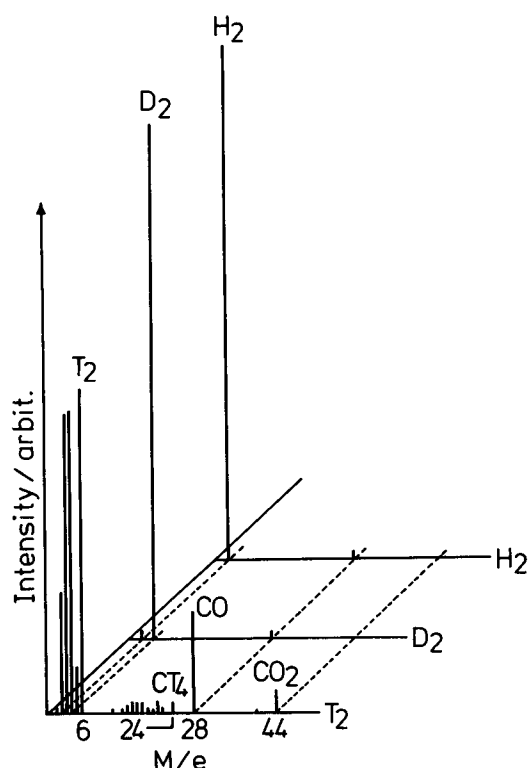
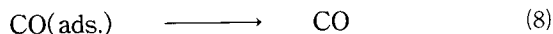
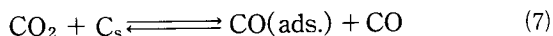


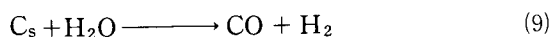
Fig. 12 Mass spectra of H₂, D₂, and T₂ used in this study.

DT), ヘリウム (³He), 炭化水素 (CT₄) の他に酸素を含む H₂O, CO および CO₂ が多量含まれていた。トリチウムイオンはバッチ方式で黒鉛に打ち込まれているため, 同時に上記の不純物も試料に打ち込まれている。即ち, 酸素も黒鉛中に打ち込まれていることになる。従って, トリチウムイオン照射中の気相には H₂O, CO, および CO₂ が, 一方, 試料中には酸素原子が打ち込まれ炭素原子と化学結合した酸素が存在する。

気相のCO₂ は黒鉛表面で次の反応を起こすことが知られている⁹⁾。



ここで C_s は黒鉛表面の炭素原子, CO(ads.) は炭素原子に吸着した酸素原子を表わしている。また, 気相の水分子は試料表面に物理吸着し, 試料の昇温に伴って次の水性ガス反応を起こす¹⁰⁾。



これらを考慮すると, トリチウムイオン照射に伴って試料表面は照射損傷を受け⁴⁾, 同時に打ち込まれた酸素の CO あるいは CO₂ としての脱離と(7), (8)および(9)の反応により, 水素同位体のみが存在する場合は異なった著しい表面侵食を受けるものと考えられる。その結果, 脱離反応のための活性サイトが増加し, 頻度因子が他の同位体に比べて大きな

体と同程度であるにもかかわらず, 頻度因子はピーク I およびピーク II ともに他と比較して大きな値となった。

特にピーク I においては前報で求めた脱離のパラメータ⁵⁾の中で頻度因子のみが大きく異なっている。水素および重水素で, ピーク I の脱離のパラメータが本報のカーブフィッティング法によるものと前報で実験的に求めたものが良い一致を示すことを考慮すると, トリチウムの脱離の頻度のみが前報の値と大きく異なることはピークの分離手法や同位体による相違とは考えにくい。本実験で用いた水素同位体の QMS による分析結果によれば (Fig. 12), トリチウムガス中には不純物として水素同位体 (H₂, HD, D₂, HT,

ったものと考えられる。また、昇温に伴うトリチウムガス (T_2) の脱離と競合して起こる CO あるいは CO_2 の生成反応によるためとも考えられるが、その原因の解明は今後の課題である。

5 ま と め

本研究の結果以下のことが明らかになった。

1. 黒鉛からの水素同位体の昇温脱離スペクトルは三つの脱離ピークから成るが、これらは水素同位体イオンが打ち込まれた試料を適正な条件下で予備加熱することにより単一のピークとして分離できる。
2. ピークIIを構成する捕獲種はピークIの場合と同様2次の表面脱離律速反応機構により脱離する。
3. ピークIおよびIIの脱離の速度定数が求められた。ただし、トリチウムの脱離の頻度因子については高純度トリチウムを用いて再検討する必要がある。

本研究は一部、文部省科学研究費・エネルギー特別（核融合）の補助を受けて行なわれた。

文 献

- 1) for example, Proc. 1st Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Tokyo, Japan (1984).
- 2) for example, Proc. 3rd Topical Meeting on Fusion Reactor Materials, Albuquerque, NM, USA (1983).
- 3) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983) 1465.
- 4) K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **136** (1985) 284.
- 5) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **128/129** (1984)729.
- 6) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **111/112**(1982) 769.
- 7) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真空, **26** (1983) 397.
- 8) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., **A2** (1984) 1341.
- 9) M. B. Rao, F. J. Vastola and P. L. Walker, Carbon, **21** (1983) 401.
- 10) K. Matsui, H. Tsuji and M. Atsumi, Combustion and Flame, **50** (1983) 107.