

論 文

高エネルギーD⁺イオンおよび重水素 RF プラズマ照射した シリカからの捕捉重水素の熱脱離挙動 ——FTIR と TPDMS の同時測定——

東 直 人・宮 崎 哲 郎^{a)}・芦 田 完*
渡 辺 国 昭*・古 川 勝 敏**・大 野 新 一**

名古屋大学工学部合成化学科

〒464 名古屋市千種区不老町

*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

**日本原子力研究所東海研究所化学部

〒319-11 茨城県那珂郡東海村

Thermal Desorption of Trapped Deuterium from Silica
Irradiated by High-energy D⁺ Ions and D₂ RF Plasma.
——Simultaneous Measurements of FTIR and TPDMS.——

Naoto AZUMA, Tetsuo MIYAZAKI^{a)}, Kan ASHIDA*
Kuniaki WATANABE*, Katsutoshi FURUKAWA**
and Shin-ichi OHNO**

Faculty of Engineering, Nagoya University,

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

*Tritium Research Center, Toyama University,

Gofuku, Toyama 930, Japan

**Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,

Tokai-mura, Ibaraki 319-11, Japan

(Received December 25, 1987)

Abstract

When silica is irradiated by 80 keV D^+ ions or RF plasma of D_2 gas, deuterium is trapped in the silica forming $\equiv Si-OD$ bonds. This phenomenon has been detected by infrared Fourier transform spectrometer (FTIR). The deuterium, trapped as OD bonds, is desorbed from the silica upon heating. The thermal desorption mechanisms of the trapped deuterium were studied here with FTIR and thermal programmed desorption mass spectrometer (TPDMS). The thermal desorption rate of the trapped deuterium, that is the decrease in the rate of the OD bonds upon heating, was measured by FTIR. The desorption products, such as HD, D_2 , HDO, and D_2O , were measured by TPDMS. HD and D_2 were produced at a temperature range of 550-700°C, while HDO and D_2O were produced above 750°C. The thermal desorption spectra of both hydrogen (HD and D_2) and water (HDO and D_2O) corresponded to the thermal decrease spectra of the OD bonds. Thus it was concluded that the desorption products of both hydrogen and water are produced by the thermal decomposition of the OD bonds.

1. 序 論

核融合炉において非金属材料はトリチウム透過防止材、第一壁のコーティング材、炉の観測用窓材等として用いられる。特に第一壁には高エネルギーのトリチウムが入射する。このトリチウムは材料に捕捉され、材料中を拡散し、ついには材料から脱離する。核融合の燃料であり放射性物質でもあるトリチウムが漏洩しないようにするためには、材料と水素の相互作用を解明しなくてはならない。この相互作用についてのこれまでの研究は、高エネルギー水素と材料との物理的相互作用、例えばスパッタリングや放射線損傷等に関するものが多い。トリチウム透過において重要である材料中での水素の捕捉と脱離に関する研究は少ない。捕捉過程と脱離過程をそれぞれ独立に研究した例はあるが、両者を統一的に研究する試みは極めて少ない。

本研究では酸化物材料の典型例としてシリカ (SiO_2) を取り上げる。シリカは比較的簡単な構造をしており、中性子の捕捉断面積が小さく、トリチウム拡散に対して高い活性化エネルギーを持つ。シリカと水素との相互作用に関する従来の研究は、シリカ中での水素の拡散^{1,2)} シリカに対する高エネルギー水素イオンの打ち込み^{3,4)} シリカ中での水素原子の挙動⁵⁾ 等がある。最近シリカに高エネルギー水素を打ち込み、水素の捕捉・脱捕捉・拡散・熱脱離の微視的挙動に関する研究が報告された⁶⁾。しかしこの研究では検出感度の点から、捕捉過程はフーリエ変換型赤外吸収 (FTIR) 法を用いて、脱離過程はトリチウム分析を用いた⁶⁾。そのため捕捉状態と脱離過程とを十分解明することが出来なかった。

本研究では 80 keV D^+ イオン照射又は D_2 ガスの RF プラズマ照射によってシリカ中に重

水素を導入し、捕捉重水素の熱脱離過程を研究する。特に捕捉状態を FTIR 法によって観測し、同時に質量分析による温度制御した熱脱離生成物測定 (TPDMS) を同じ試料で行なった。今回捕捉状態の観測と脱離生成物測定とを同時測定する方法に成功し、捕捉重水素の熱脱離機構について新しい知見を得た。

2. 実 験

試料は無定形の熔融シリカ (SiO_2) を用いた。これは不純物として Mg (10ppm), Fe (2.1ppm), Zn (2.4ppm), Ca (5.9ppm) を含み、またこれには 4000ppm の OH 基が存在する。試料の形状は $3.3 \times 9 \times 0.3 \text{ mm}$ の板である。D⁺ イオンの照射は低エネルギーイオン加速器を用いた。80 keV に加速した重水素イオンを $2.5 \times 10^{14} \text{ ions} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ の強度で試料に照射した。重水素イオンの組成は D⁺ (78%), D₂⁺ (13%), D₃⁺ (19%) である。試料は約 10^{-5} Pa の真空下で室温照射した。照射重水素の照射量は $2.7 \times 10^{18} \text{ D} \cdot \text{sample}^{-1}$ である。また RF プラズマ照射は約 200Pa の D₂ ガスをマイクロ波 (2.45GHz) 放電し、試料を 120hr 室温で照射した。

照射によって重水素は主に OD 結合を作って捕捉され⁶⁾、これはフーリエ変換型赤外吸収によって測定した。捕捉重水素の熱脱離挙動を調べるため、照射試料を約 10^{-5} Pa の真空下で一定温度の高温に20分間保った後、室温に急冷し FTIR を測定した。一方、照射試料の加熱による熱脱離生成物の測定は、Fig. 1 の装置によって行った。試料 (S) を約 10^{-5} Pa の真空下で $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱し、脱離生成物を四重極質量分析計 (QMS) で測定した。脱離生成物は HD, D₂, HDO, D₂O である。

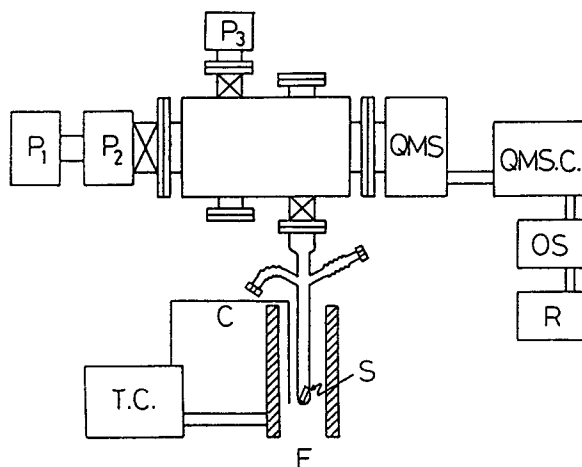


Fig. 1. Schematic diagram of a thermal programmed desorption mass spectrometer (TPDMS). P₁, rotary pump; P₂, turbo-molecular pump; P₃, sputter-ion pump; QMS, quadrupole mass spectrometer; QMS.C., controller of quadrupole mass spectrometer; OS, oscilloscope; R, recorder; T.C., temperature controller; C, thermocouple; F, electric furnace; S, sample.

3. 結果と検討

3-1 捕捉重水素の熱脱離—FTIR測定

シリカに 80 keV の D^+ イオンを打ち込んだ時の赤外吸収スペクトルを Fig. 2A に示す。実線で示すように 2670cm^{-1} 付近に吸収がみられる。未照射の試料には、この吸収は存在しない⁶⁾。 2670cm^{-1} の吸収帯は O—D 結合の伸縮振動による吸収と同定され^{4,7,8)}、シリカに入射した重水素はシリカ中に O—D 結合を作って捕捉されることがわかる。 D_2 ガスの RF プラズマ照射した時も同様に O—D 結合生成がみられる (Fig. 2B 実線)。 80 keV D^+ イオン照射又は D_2 RF プラズマ照射した試料を 983°C まで加熱した後、室温で測定した赤外吸収スペクトルを Fig. 2A および B の点線で示す。両者共、OD 結合の量は昇温前に比べ減少し、加熱によって捕捉重水素が脱離したことがわかる。

80 keV D^+ イオン打ち込みで生成した OD 結合が加熱と共に脱離する様子をさらに詳しく調べた。 Fig. 3 に各温度に 20 分間保持した後の残存する OD 結合量を示す。 OD 結合は 500

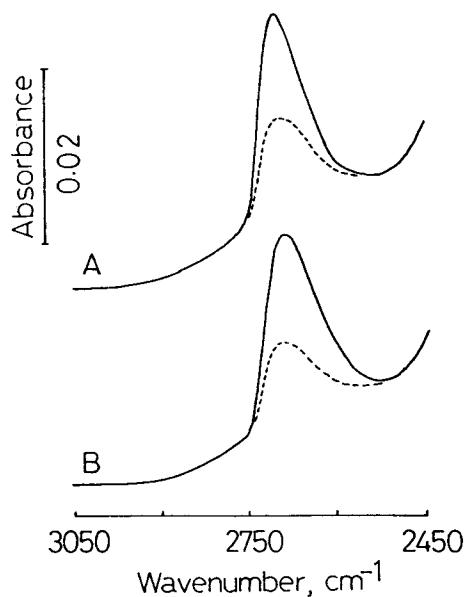


Fig. 2. Effect of heating on infrared absorption spectra of silica measured at room temperature. A, silica irradiated by 80 keV D^+ ions; B, silica irradiated by RF plasma of D_2 gas; —, before heating; ·····, after heating at 983°C .

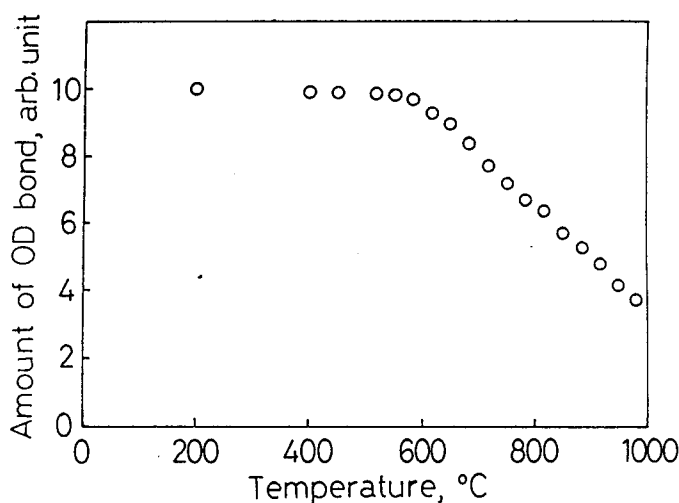


Fig. 3. Temperature effect on the amount of OD bonds in silica. The OD bonds were produced at room temperature by irradiation of 80 keV D^+ ions.

°C 付近から徐々に減少し始める。各温度での減少量から、単位時間当りの減少量（すなわち、減少速度、Disappearance rate）を求め、これを各温度ごとに示した（Fig. 4）。OD 結合の減少速度、すなわち捕捉重水素の熱脱離速度は 500°C 付近から徐々に増加し、700°C 付近からは、ほぼ一定の値になる。

Fig. 5 に D₂ RF プラズマ放電によって生成した OD 結合量が加熱と共に変化する様子を示す。加熱方法は Fig. 3 の場合と同じである。OD 結合は 400°C 付近から徐々に減少し、

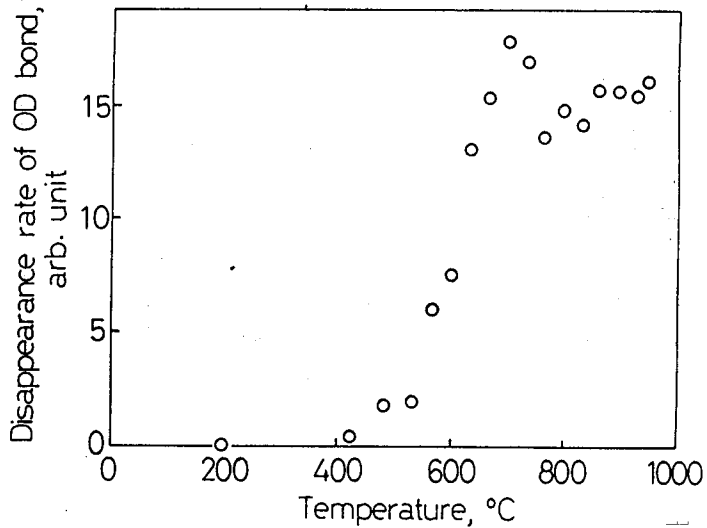


Fig. 4. Temperature effect on the disappearance rate of OD bonds in silica. The OD bonds were produced at room temperature by irradiation of 80 keV D⁺ ions.

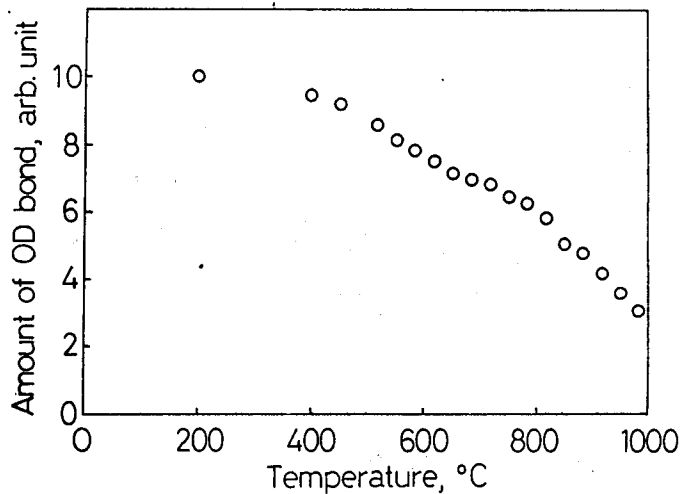


Fig. 5. Temperature effect on the amount of OD bonds in silica. The OD bonds were produced at room temperature by irradiation of RF plasma of D₂ gas.

700°C 付近で若干減少量が抑えられ、800°C 以上で再び減少が著しくなる。減少の温度依存性を明確にするため、Fig. 6 に OD 結合の加熱減少速度の温度依存性を示す。550°C 付近で減少速度はピークを持ち、700°C 付近で若干減少する。800°C 以上で再び減少速度は増加する。

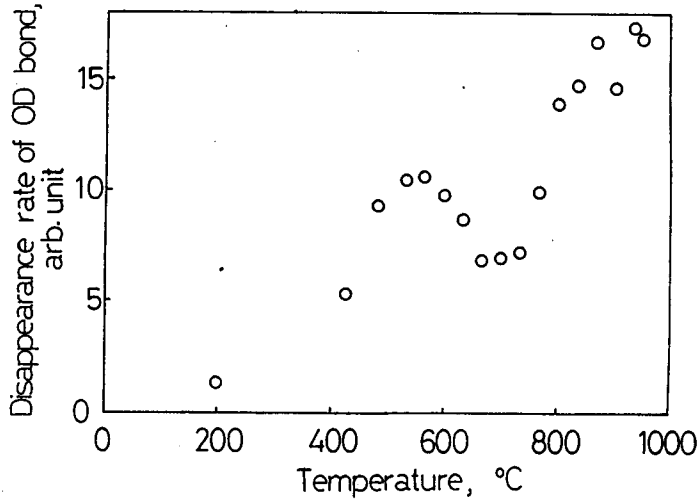


Fig. 6. Temperature effect on the disappearance rate of OD bonds in silica. The OD bonds were produced at room temperature by irradiation of RF plasma of D₂ gas.

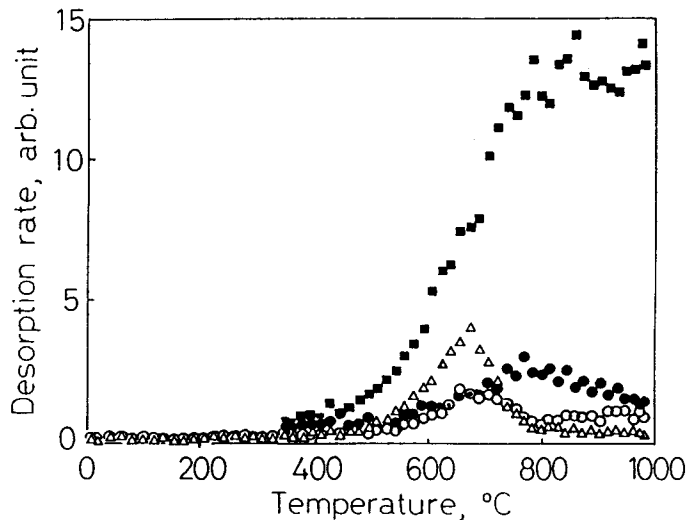


Fig. 7. Thermal desorption spectra of silica, irradiated at room temperature by 80 keV D⁺ ions. ○, HD; △, D₂; ■, HDO; ●, D₂O.

3-2 熱脱離生成物—TPDMSの測定

捕捉重水素が加熱により脱離することが前節の結果から明確になったが、これに対応する脱離生成物を超高真空下で四重極質量分析計(QMS)を用いて測定した。Fig. 7に80keV

D⁺イオン照射したシリカを昇温加熱した時の脱離生成物の生成速度を加熱温度に対して示す。生成物はHD, D₂, HDO, およびD₂Oである。一般に四重極質量分析計(QMS)の測定では、測定するイオンの質量が増加すると共に感度が減少する⁹⁾。HDO(分子量19), D₂O(分子量20)とHD(分子量3), D₂(分子量4)とのQMSの相対感度比を測定することは出来なかったが、N₂(分子量28)とH₂(又はD₂)とのQMSの相対感度比は約0.8であること¹⁰⁾を考えると、HDO(D₂O)とHD(D₂)との間の相対感度比が桁違いに異なるとは考え難い。それでFig.7には感度比を考慮せずQMSの検出値をそのまま図示した。HDOとD₂Oは600°C付近から生成し始め、750°Cぐらいで生成速度はほぼ一定となる。一方D₂とHDは600°C付近から生成し始め、生成速度は670°Cぐらいで最大となり、さらに高温では減少する。

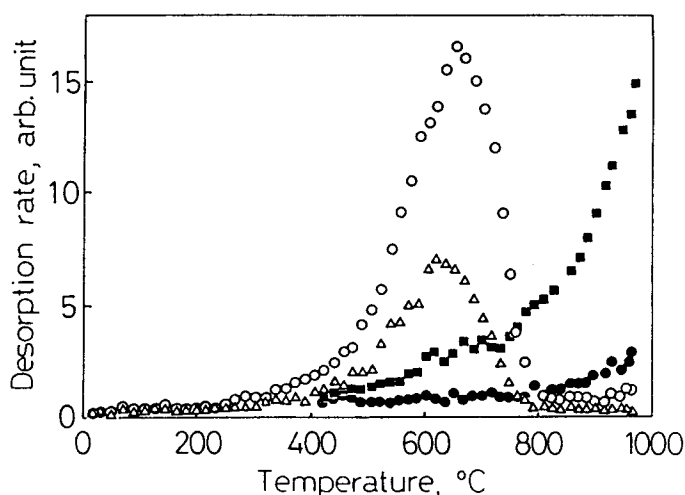


Fig. 8. Thermal desorption spectra of silica, irradiated at room temperature by RF plasma of D₂ gas. ○, HD; △, D₂; ■, HDO; ●, D₂O.

Fig. 8にD₂ RF プラズマ照射したシリカを昇温加熱した時の脱離生成物の生成速度を加熱温度に対して示す。HDとD₂は400°C付近から生成し始め、生成速度は630°C付近で最大になる。一方HDOとD₂Oは600°C付近から生成し始め、生成速度は850°C以上で大きな値となる。

3-3 捕捉重水素の熱脱離と脱離生成物との比較

80 keV D⁺イオン照射によって生成したOD結合の熱脱離速度(Fig. 4)と脱離生成物の生成速度(Fig. 7)とを比較すると、OD結合の脱離速度の温度依存性とHDOの生成速度の温度依存性とが良く一致していることがわかる。このことよりOD結合は熱分解してHDOになることがわかる。

次にD₂ RF プラズマ照射によって生成したOD結合の熱脱離速度(Fig. 6)と脱離生成

物の生成速度 (Fig. 8) とを比較する。OD 結合の脱離速度は 570°C 付近と 800°C 以上で大きな値を示す。一方脱離生成物は HD と D₂ が 600°C 付近で生成し、HDO は 850°C 以上で効率良く生成する。このことから、水素と水の両方の生成が OD 結合の減少と対応していることがわかる。OD 結合の減少速度の曲線が水素と水の生成速度の曲線より若干低温側にシフトしているのは、前者の場合の昇温速度 (約 1.7°C/min) が後者の場合 (10°C/min) よりも遅いためであろう。このことより OD 結合は熱分して HD, D₂ および HDO になることがわかる。

以上の結果をまとめると下記のようになる。



ここで P, Q は或る生成物を表わす。高エネルギー D⁺ イオンをシリカに照射すると重水素は SiO₂ と反応して、≡SiOD 結合を作って捕捉される (反応(1))¹¹⁾。また D₂ RF プラズマ照射では低エネルギーの D 原子が主な照射粒子と考えられ、これが SiO₂ 中で反応して ≡SiOD 結合を作って捕捉される (反応(1))。これらの試料を昇温加熱すると ≡SiOD 結合は分解し HDO (D₂O) 又は HD (D₂) を生成する (反応(2), (3))。OD 結合が分解した際、水又は水素となる機構については現段階では結論を出せないが、シリカ中に存在する ≡SiOH 結合の量や ≡SiOD 結合の分布状態等に依存して、OD 結合が分解した時水又は水素になるものと思われる。

本研究で得られた捕捉重水素の熱脱離挙動は、反跳トリチウムをシリカに打ち込んで生成した捕捉トリチウムの熱脱離挙動⁶⁾ と類似している。捕捉トリチウムは 600—700°C で HT として脱離し、さらに 900°C 付近で HTO として脱離する。このことは Fig. 7 や 8 の結果と定性的に一致する。

本研究では捕捉重水素の熱脱離挙動を FTIR で追跡し、脱離物の生成挙動を QMS で観測し、両者に良い対応を見出した。今後トリチウム等の水素と材料との相互作用を研究する上で FTIR と QMS とを併用することは、従来得られなかった新しい知見を得ることが出来るものとして期待される。

謝 辞

本研究は名古屋大学、富山大学、および日本原子力研究所の共同研究で行った。共同研究に対し、文部省科学研究費エネルギー特別研究 (核融合) から御援助を頂いたことに感謝致します。また FTIR の測定には名古屋大学省資源エネルギー研究センターの後藤正志助教授に多大の御協力を得たことに感謝致します。さらに本研究中、筆者等を鼓舞して下さった名古屋大学工学部の笛木賢二教授と富山大学トリチウム科学センターの竹内豊三郎 (客員) 教授に感謝致します。

文 献

- a) to whom correspondence should be addressed.
- 1) J. E. Shelby, J. Appl. Phys., **48**(1977)3387.
 - 2) D. L. Griscom, J. Appl. Phys., **58**(1985)2524.
 - 3) G. W. Arnord and B. L. Doyle, Nucl. Instrum. Methods, **194**(1982)491.
 - 4) M. Saeki, S. Ohno, E. Tachikawa, N. Azuma, T. Miyazaki, and K. Fueki, J. Am. Ceramic Soc., **68**(1985)151.
 - 5) T. Miyazaki, N. Azuma, and K. Fueki, J. Am. Ceramic Soc., **67**(1984)99.
 - 6) N. Azuma, T. Miyazaki, K. Fueki, K. Furukawa, Y. Aratono, S. Ohno, M. Saeki, and E. Tachikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**(1987)3835.
 - 7) J. E. Shelby, P. L. Mattern, and D. K. Ottesen, J. Appl. Phys., **50**(1979)5533.
 - 8) B. Kumar, N. Fernelius, and J. A. Detrio, J. Am. Ceramic Soc., **64**(1981)C-178.
 - 9) F. W. Karasak, Research/Development, **Nov.** (1970)55.
 - 10) K. Ashida and K. Watanabe, unpublished results.
 - 11) OD 結合の生成機構として $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ に D が挿入して生成する場合と $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 結合の H と交換して生成する場合があるが、高エネルギー D⁺ イオン照射では前者の機構が 80—90% を占める (ref. (6))。D₂ RF プラズマ照射の場合は未だ確定していない。