

論 文

Pd で表面改質された ZrNi 合金による重水素の吸蔵-脱離 - Ar 搬送ガス中の重水素の回収 -

西田 航, 芦田 完, 渡辺国昭

富山大学・水素同位体機能研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190 番地

Absorption and desorption kinetics of deuterium in/from ZrNi covered with Pd-overlayers.

- Recovery of deuterium from Ar carrier gas -

Wataru NISHIDA, Kan ASHIDA and Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center,
Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received January 29, 1999; accepted March 15, 1999)

Abstract

Pd-coating of Zr-based alloys is effective for avoiding surface poisoning by impurity gases such as N_2 , CO_2 and so on. The effectiveness of electroless Pd-coating layers over ZrNi was investigated from view points of ab/desorption kinetics of deuterium and durability toward impurity gases in Ar. The rate determining steps of deuterium absorption and desorption were not altered by Pd-coating. The absorption obeyed first order and desorption second order kinetics. Regarding the durability toward impurity gases, the Pd-coated ZrNi (Pd/ZrNi) showed much higher affinity to deuterium carried by Ar flow than bare ZrNi. The former was particularly more capable at 573K of avoiding surface poisoning. Surface modification of Zr-based alloys by Pd-coating is thus effective against impurity gases and a packed column of Pd/ZrNi is applicable to the processing of hydrogen isotopes containing impurity gases.

1. 緒言

D-T 核融合炉では燃料のトリチウム安全取扱いの観点から吸蔵、供給、回収及び精製などからなる一連の燃料プロセスへの水素吸蔵合金の利用が有用である。トリチウムの安全な取扱いと再利用を考えると室温付近では極めて低い平衡圧が必要であり、同時に 400~500 °C 程度で高い平衡圧を持つような水素吸蔵合金が必要である^{1,2}。このような条件を満たすものとして幾つかの Zr 系の水素吸蔵合金が提案され、その平衡論あるいは速度論的な性能評価が、行われてきた³⁻¹⁰。一方、水素吸蔵合金は水素のみならず H₂O、CO 及び CO₂ などに対しても活性で、これらを吸着あるいは吸蔵することにより表面に酸化物や炭化物層を形成し水素に対する活性を失う¹¹⁻¹³。このため、水素吸蔵合金の不純物ガスに対する耐久性の向上は水素吸蔵合金そのものの健全性や信頼性に大きな影響を及ぼす。吸蔵合金の活性を維持する手段の一つとして、表面を不純物に対する耐久性が高く、水素透過性を持つ被膜で覆う方法が考えられ、めっき法、スパッタ法、或いは蒸着法などが適用されている^{14,15}。本研究では不純物ガスに対する耐久性と水素透過能に優れた表面被膜を形成することが期待される Pd を被覆材として選択した。また、細かい粒状の水素吸蔵合金表面へ均一に Pd を被覆するために無電解めっき法を用いた^{16,17}。水素吸蔵合金には従来から水素同位体の吸蔵・脱離速度の評価を行ってきた ZrNi 合金^{3,4,18}をモデル系として選び、重水素の吸蔵及び脱離、並びに不純物ガス存在下での重水素の回収に対する Pd 被覆の影響を検討した。

2. 実験

2-1. 実験装置

2-1-1. 重水素吸蔵・脱離速度測定装置

Fig.1 に重水素吸蔵及び脱離速度実験に使用した高真空装置の概略図を示す。装置にはロータリーポンプ(ALCATEL製 2033A)とターボ分子ポンプ(LEYBOLD HERAEUS製 TURBO VAC50)及びスパッタイオンポンプ(UNELVA製 TYPE912-7120)が装備されている。装置内の圧力は電離真空計(UNELVA製

N1-10D)により測定でき、通常は 8×10^{-5} Pa 以下の真空を保っている。なお重水素素圧は、測定範囲 $1.3 \times 10^{-1} \sim 1333$ Pa の隔膜型真空計(MKS製 TYPE122A)で測定した。

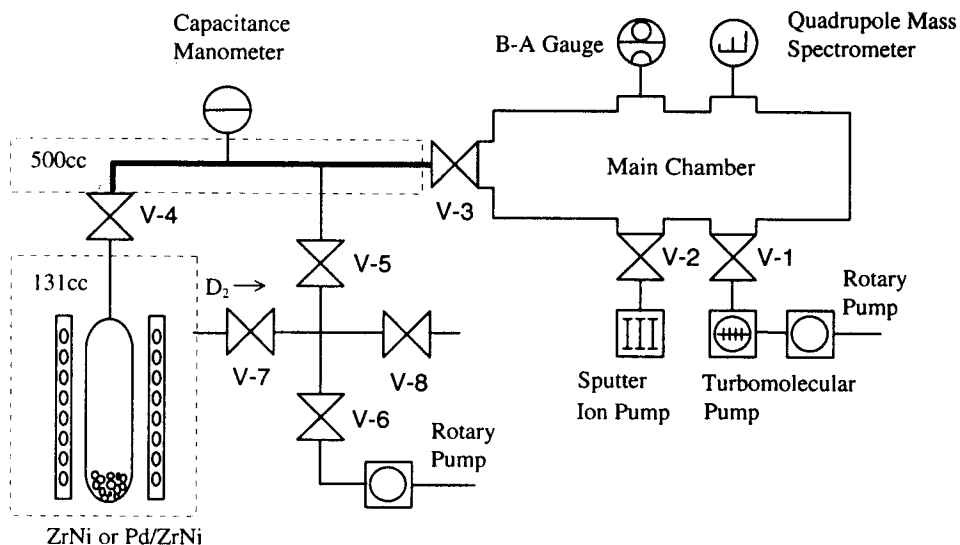


Fig.1. Schematic drawing of a high vacuum apparatus used for deuterium absorption and desorption measurements.

2-1-2.重水素回収実験装置

Fig.2 は流通式の重水素回収実験装置の概略図で、キャリアガスとしてAr(日本酸素製 純度 99.9995%)を用いている。なお、Ar 中には不純物ガスとして O_2 (0.2ppm), N_2 (3ppm), H_2 (1ppm), CH_4 (0.5ppm) 及び CO_2 (0.2ppm) が含まれている。ガスの流路はステンレス製の配管(1/16inch)と並列に置かれた二本の試料用石英製カラム(直径1.5mm)により構成されており、バルブ操作で一方のカラムを選択した。重水素(日本酸素製 純度 99.6%)はシリンジ(HAMILTON社製, No.4015-52001)により注入口(図中のInjection port)から導入した。試料カラムを未回収で通過する重水素の量は、熱伝導度検出器(日本ガスクロ工業製 TC-370A 以下「TCD」と記す)により測定した。

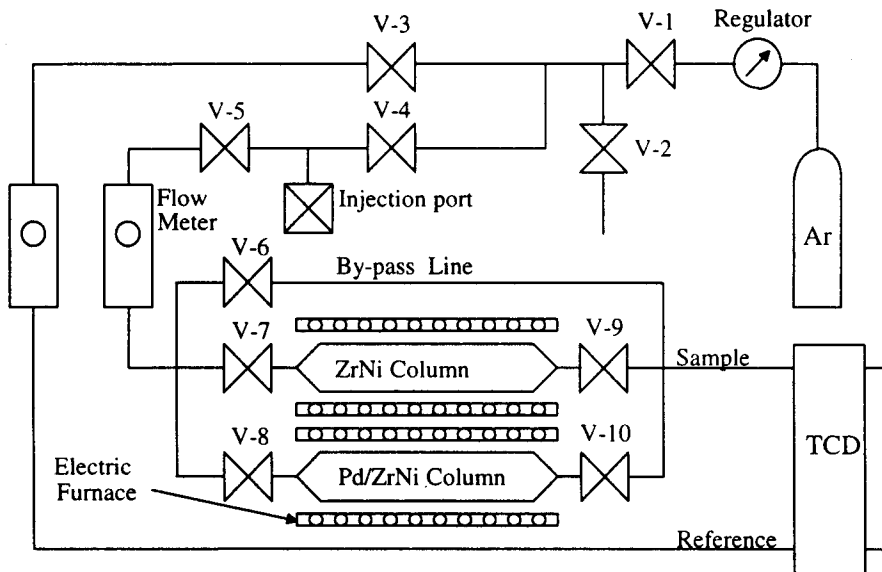


Fig.2. Schematic drawing of a flow system used for deuterium recovery measurement.

2-2.実験方法

2-2-1.ZrNi合金の調製

Zr(Fukuda metal & foil Co.), 及び Ni(Fukuda metal & foil Co.)を化学天秤(シーベルヘグナー社製 AG-204)を用いて 1:1 の化学量論比に混合し, これを圧縮成形器(Riken製 P-1B)を用いて, 40MPa で 15min の圧縮成型を行い, 直径 18mm のペレットを作製した。これを非消耗型トリアーク溶解炉(日本特殊機械製 NAF-361-63T 形)を用いて溶解し ZrNi を調製した。その際, まず溶解炉内をロータリーポンプとターボ分子ポンプで 8.7×10^{-4} Pa 以下に排気した。その後, 炉内に Ar(日本酸素 純度 99.9995%)を 0.1MPa 導入した。電極電流は 100A, 1回の溶解時間は 1min とした。溶解操作は 6 回行った。

合金試料の結晶構造はX線回折装置(Philips 社製 PW1820)を用いて同定した。測定には CuK α 線を用い, 管電圧と管電流はそれぞれ 40KV 及び 30mA とした。Fig.3 は Ar アーク溶解法により作製した ZrNi 合金の X 線回折パターンである。測定結果を JCPDS カードを用いて同定した結果, 調整された試料は

ZrNi 合金である事が確認された。調製した ZrNi を高真空装置内で軽水素(日本酸素製, 純度 99.9995%)を吸蔵させて水素化粉碎した。重水素吸蔵・脱離速度実験用に平均粒径が約 0.5mm のものを, また重水素回収実験用には平均粒径が約 0.1~0.25mm のものを用いた。

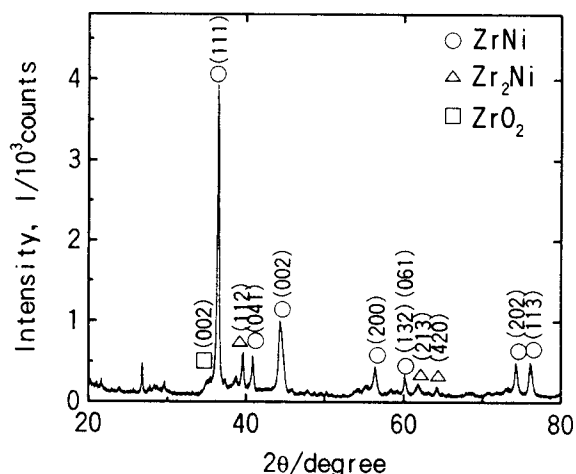


Fig.3. XRD patterns for ZrNi alloy.

2-2-2.無電解Pdめっき

ZrNi 合金表面への Pd めっきには無電解めっき法を用いた¹⁹。めっき液は次の手順で調製した。即ち蒸留水 500ml を 30min , Ar (日本酸素製 純度 99.9995%)で脱気した後, 攪拌しながら 323K に加熱してエチレンジアミンを $8.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 加えて溶解した。次に塩化パラジウム II を $1.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 加えて約 4hr の攪拌を行い, Pd エチレンジアミン錯体を調製した。この溶液に安定剤としてチオジグリコール酸を $6.7 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ 加えた。次いで, ZrNi の粒状試料を液温 313K のめっき液 100ml に浸し, 還元剤として $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ のヒドラジンを加えて 90min めっきを行った。こうして得た試料を, 高真空装置内で 1073K で 30min の真空焼鈍を行い Pd 被覆試料(以下Pd/ZrNiとする)とした。

2-2-3.吸蔵速度測定

測定には, 約 0.2g の ZrNi 或いは Pd/ZrNi 試料を Fig.1 に示した石英製の反応管に入れ, 1073K で30min の真空排気を行って活性化した。その後, バルブ V_3 及び V_4 を閉じて試料を室温まで冷却した。次いで, バルブ V_3 , V_4 及び V_5 から成る閉鎖系に所定圧(75.5~302.6Pa)の重水素を導入した。各試料を所定の温度に保ち, バルブ V_4 を開けて試料に重水素を吸蔵させた。その時の圧力の時間変化から吸蔵速度を評価した。なお, 測定では室温~473K の範囲で行った。

2-2-4.脱離速度測定

試料の活性化処理は重水素吸蔵実験と同様の操作を行った。次いで、試料を室温に冷却した後、バルブ V_3 , V_4 及び V_5 で囲まれる閉鎖系に重水素を導入し、室温で重水素を吸蔵させた。なお、この際の重水素圧は $0.53 \sim 3.6 \text{ Pa}$ とした。この全量は ZrNi に吸収された場合、 $[\text{H}] / [\text{ZrNi}]$ で約 $1.8 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-3}$ に相当する。その後、バルブ V_3 及び V_4 を開き、試料を 1073 K まで等速昇温した。なお、昇温速度(β)は 9 K/min とした。この際、脱離する重水素ガスを四重極型質量分析計(ULVAC製 QMS-150A)で測定した。

2-2-5.重水素回収実験

1 g の ZrNi 及び Pd/ZrNi 試料を Fig.2 に示したそれぞれのカラムに充填した。毎回の測定に先立ち、使用する試料カラムに Ar ガスを流しながら 1073 K で 2 hr 加熱し、活性化処理を行った。次いで、カラム両端のバルブを閉じて室温に冷却した後、測定前に所定温度(室温 $\sim 573 \text{ K}$)に保持した。カラム両端のバルブを開き、 Ar ガスを流して測定を開始した。測定開始から所定の時間毎にガスタイトシリンジにより 0.5 ml , 0.1 MPa の重水素を注入した。注入された重水素のうち、試料カラムを未回収で通過した重水素量を TCD で測定し、試料の重水素吸蔵活性の経時変化を評価した。なお、本実験では Ar ガスの流速を 20 ml/min 、圧力を 0.1 MPa とした。

TCD による重水素量の検出感度を調べた。キャリアガスの圧力を 0.1 MPa , 流速を 10 , 20 及び 30 ml/min とし、重水素を $0.1 \sim 0.5 \text{ cc STP}$ の範囲で測定した結果を Fig.4 に示す。なお、測定は室温で行った。横軸は導入した重水

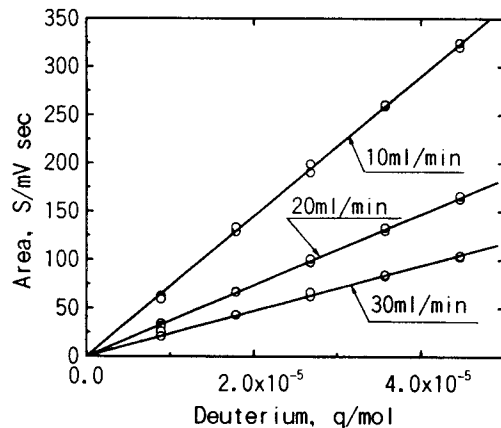


Fig.4. Relation between the sampling amount of deuterium and the TCD output at various Ar flow rates.

素原子のモル数 q ，縦軸は TCD のピーク面積 S を示している。図より，Ar の流速を変化させても測定範囲内では良い直線性を示す事が知られた。

3. 結果と考察

3-1. 重水素の吸蔵速度

Fig.5 及び Fig.6 はそれぞれ ZrNi，及び Pd/ZrNi 試料における室温，323 及び 373K での重水素の吸収曲線である。横軸は測定時間 t ，縦軸は気相の重水素圧力 P を示している。重水素の圧力は時間の経過と共に指数関数的に減少した。

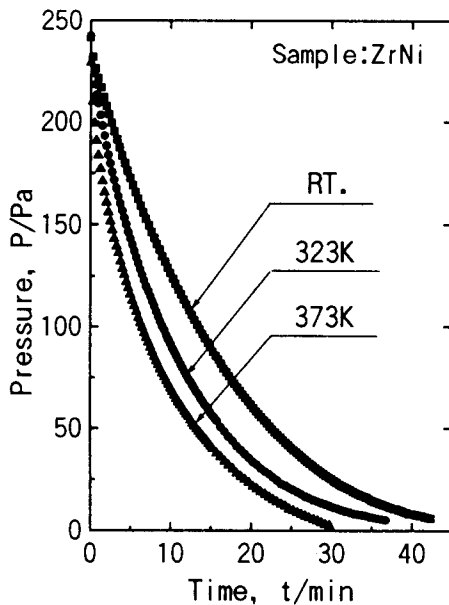


Fig.5. Time course of pressure change by deuterium absorption by ZrNi at various temperatures.

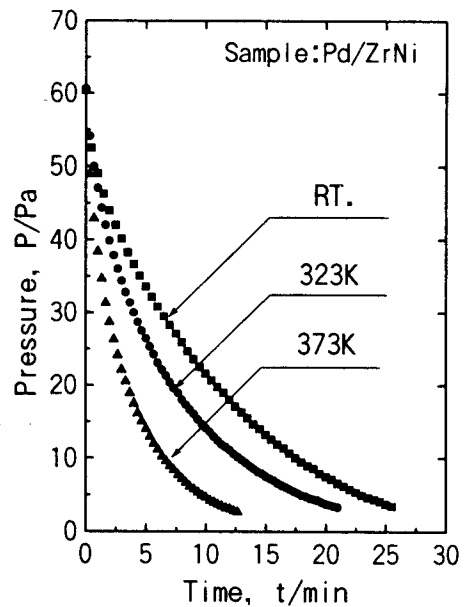


Fig.6. Time course of pressure change by deuterium absorption by Pd/ZrNi at various temperatures.

この吸収曲線を一次式

$$-\frac{dP}{dt} = k_a P \quad (k_a = \nu_a e^{-\frac{E_a}{RT}}) \quad (1)$$

により次のように整理した。ここで、 k_a は吸蔵時の速度定数、 P は重水素圧力及び t は時間である。また ν_a は重水素吸蔵時の頻度因子、 E_a は重水素吸蔵の活性化エネルギー、 R は気体定数及び T は温度である。

$$\ln \frac{(P_{n-1} - P_e)}{(P_n - P_e)} = k_a(t_n - t_{n-1}) \quad (2)$$

P_e は最終圧力及び P_n は t_n の時の圧力を表わしている。(2)式を用いてZrNi及びPd/ZrNi試料の実測値を整理した結果がFig.7及びFig.8である。良い直線関係が得られることから吸蔵速度は圧力の一次に比例すると結論される。さらに

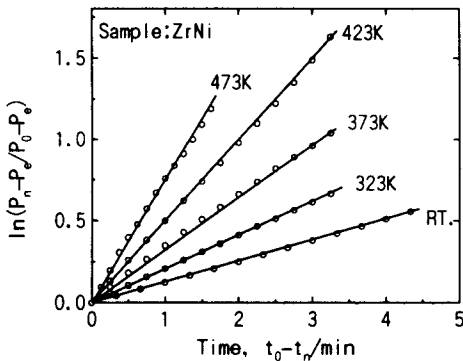


Fig.7. Plots of $\ln(P_n - P_e / P_0 - P_e)$ against time for ZrNi.

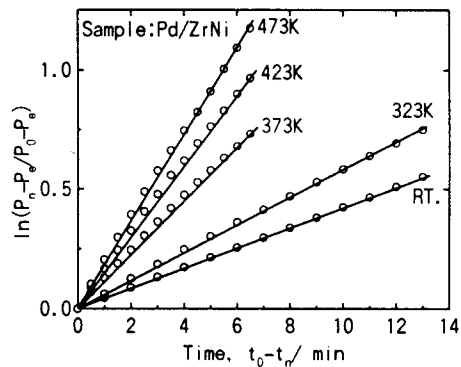


Fig.8. Plots of $\ln(P_n - P_e / P_0 - P_e)$ against time for Pd/ZrNi.

図中の直線の傾きから求めた速度定数の温度依存性をFig.9に示す。それぞれの直線の傾き及び切片から求めた重水素吸蔵の活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 ν_a はZrNi試料で $E_a=9.6\text{kJ/mol}$ 及び $\nu_a=6.35 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 、Pd/ZrNi試料で $E_a=9.9\text{kJ/mol}$ 及び $\nu_a=7.82 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ であった。

以上より、ZrNi及びPd/ZrNiともに、表面における重水素分

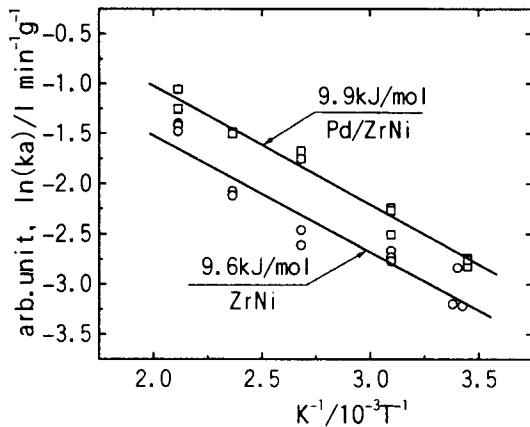


Fig.9. Temperature dependence of k_a for ZrNi and Pd/ZrNi.

子の解離が律速段階であり、さらに吸蔵機構も変化しないことが明らかになった。また、吸蔵の活性化エネルギーもほとんど変化せず、Pd 被覆により ZrNi 合金本来の性能は損なわれずにそのまま保持されていると結論される。

3-2. 重水素の脱離速度

Fig.10 及び Fig.11 はそれぞれ ZrNi 及び Pd/ZrNi 試料での重水素の昇温脱離スペクトルを示している。横軸は試料温度、縦軸は重水素の脱離速度を表している。観測された重水素の脱離スペクトルは単一のピークから成り、試料中の重水素量の増加に伴いピーク温度は低温側にシフトした。

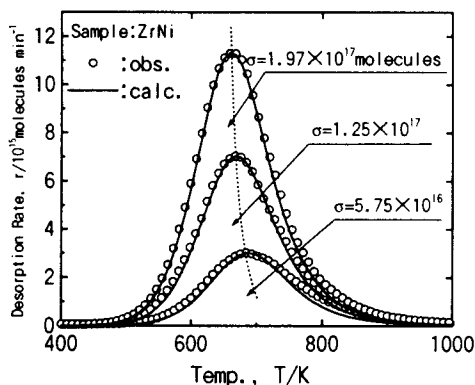


Fig.10. Thermal desorption spectra of deuterium for ZrNi.

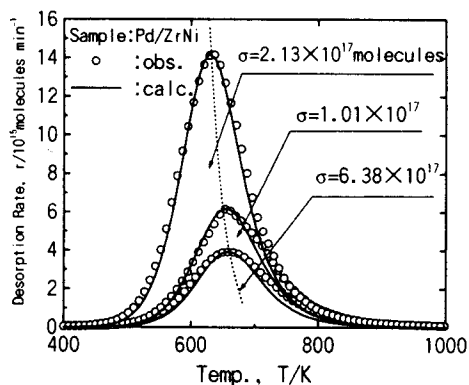


Fig.11. Thermal desorption spectra of deuterium for Pd/ZrNi.

この脱離スペクトルを2次の表面再結合律速として

$$\frac{dQ}{dt} = k_d \sigma^2 \quad (k_d = \nu_d e^{-\frac{E_d}{RT}}) \quad (3)$$

により整理した。ここで、 k_d は脱離時の速度定数、 σ は試料中の重水素濃度、 t は時間及び Q は脱離量を表わしている。 ν_d は重水素脱離時の頻度因子及び E_d は重水素脱離の活性化エネルギーである。実験条件から、試料の加熱は等速昇温なので次式が成り立つ。

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

なお、 T_0 は昇温開始温度及び β は昇温速度である。更に重水素の脱離ピーク温度では次式が成り立つ。

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{T_m} = 0 \quad (5)$$

ここで、 T_m はピーク温度を表わしている。以上から次式を得る^{3,4}。

$$\log \left(\frac{T_m^2 \sigma_m^{n-1}}{\beta} \right) = \log \left(\frac{E_d}{nR\nu_d} \right) + \left(\frac{E_d}{R} \right) T_m^{-1} \quad (6)$$

Fig.12 は $n=2$ とした場合、ZrNi 及び Pd/ZrNi 試料での T_m^{-1} と $\log(T_m^2 \sigma_m / \beta)$ の関係を示している。いずれの試料でも直線関係が得られ、それぞれの傾きから脱離の活性化エネルギーを、切片より頻度因子を求めた。その結果、ZrNi 試料では $E_d=95.3\text{kJ/mol}$ 及び $\nu_d=1.26 \times 10^{12}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、Pd/ZrNi 試料では $E_d=100.5\text{kJ/mol}$ 及び $\nu_d=1.36 \times 10^{11}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。Fig.10 及び Fig.11 の実線は、このようにして求めた活性化エネルギーと頻度因子を用いて計算した脱離スペクトルであるが、実測の脱離スペクトルと良く一致した。従って脱離の次数は当初の仮定通りに2次であり、更に得られた脱離の活性化エネルギー及び頻度因子が妥当なものであると結論される。

以上より ZrNi 及び Pd/ZrNi 試料ともに、2次の表面再結合反応が律速段階であり、Pd被覆による脱離機構にも大きな変化はないことが明らかになった。

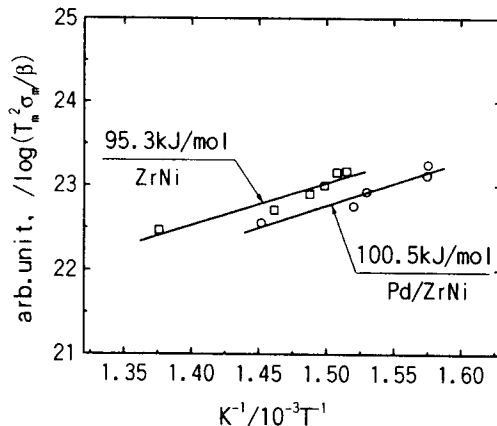


Fig.12. Plots of $\log(T_m^2 \sigma_m / \beta)$ against T_m^{-1}

3-3. 重水素の回収

Fig.13 及び Fig.14 はそれぞれ ZrNi 及び Pd/ZrNi 試料による重水素の回収率の温度依存性を示しており、横軸は Ar ガスを流しはじめてからの経過時間 t 、縦軸は重水素の回収率 R を示している。なお、ここでは [回収率(R)] = ([回収された重水素] / [導入した重水素]) \times 100(%) と定義する。回収率は試料によらず時間経過と共に減少したが、同一温度では、Pd めっき試料の方が回収率の低下が小さいことが知られた。またいずれの試料でも、温度が上昇すると回収率の低下が小さくなることも知られた。

同じ条件下で、重水素の導入回数を変えても、同様な回収率の低下が観測されたことから、一連の回収率の変化は Ar 中に存在する O_2 等の不純物ガスによるものと考えられる。そこで、カラム中での不純物ガスの物質収支を考慮して、重水素回収率との関係を調べた。

水素吸蔵合金が充填されたカラムを体積 V の N 個の区画に分割し、それぞれが直列に連結されているとする。上流側から 1 番目、2 番目、 \dots N 番目の区画中の濃度を C_1 、 C_2 及び C_N 、ガスの流速を v

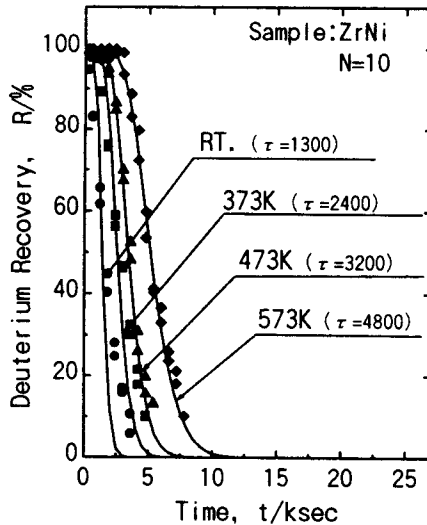


Fig.13. Change in the deuterium recovery with time for ZrNi at various temperatures, solid lines show calculated recovery curves for $N=10$; the residence times are shown in the parentheses.

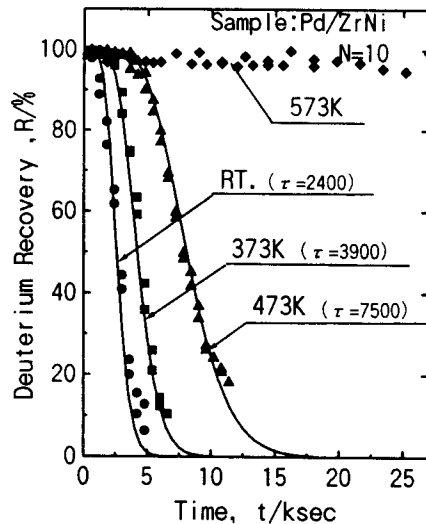


Fig.14. Change in the deuterium recovery with time for Pd/ZrNi at various temperatures, solid lines show calculated recovery curves for $N=10$; the residence times are shown in the parentheses.

とすると、ある区画 N における不純物ガスの物質収支は次のように表される。

$$V \frac{dC_n}{dt} = vC_{n-1} - vC_n \quad (7)$$

平均滞留時間を用いて (7) 式を書き換え、

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{N}{\tau} C_{n-1} - \frac{N}{\tau} C_n \quad (8)$$

と表わされる。ただし C_n はそれぞれの区画における不純物ガス成分の濃度であり、 τ は平均滞留時間である。 $t=0$ では $C_n=0$ 、となるので、(8) 式は次のように整理できる。

$$C_n = \exp\left(\frac{-Nt}{\tau}\right) \int_0^{\infty} \frac{N}{\tau} C_{n-1} \exp\left(\frac{-Nt}{\tau}\right) dt \quad (9)$$

従って時間 t までにカラムから流出するガス成分の割合 $F(t)$ は (9) 式より、次のように与えられる^{20, 21}。

$$F(t) = 1 - \exp\left(\frac{-Nt}{\tau}\right) \left[1 + \frac{Nt}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Nt}{\tau}\right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{Nt}{\tau}\right)^{N-1} \right] \quad (10)$$

ここで (10) 式を Ar ガス中の不純物 O_2 に適用すると充填材が高活性で O_2 吸着が活発であり脱離速度が小さい場合には τ は大きく、カラムから O_2 が流出するまでに長時間を要する。また、表面が被毒し吸着が抑制され脱離速度が大きくなると τ は小さくなり流出時間は短くなる。

一方、充填材に吸収され得なかった D_2 を検出する回収率測定においては (11) 式が成立する。即ち、充填材が活性な状態では τ は大きく、 D_2 の回収率低下が認められるまでに長時間を要する。充填材が失活すると τ は小さくなり、回収率の低下は短時間で起きることになる。

$$R = [1 - F(t)] \times 100 \quad (11)$$

実測値を (11) 式でフィッティングした結果が Fig.13 及び Fig.14 中の実線である。本報におけるフィッティング計算では τ に温度依存性があり、温度が上昇するのに従って大きな値となった。なお、Pd/ZrNi 試料を用いた 573K での結果 (Fig.14) は、ほとんど活性が低下せず Pd 被覆の有効性が明らかである。このような条件下では、不純物ガスの吸着や吸収をモデル化したものではもはや説明ができない。即ち、不純物ガスの吸着や吸収による試料の活性低下は、ほとんど起こっていないものと考えられる。時間経過に伴う僅かな活性低下は今後さらに検討する必要がある。

4. まとめ

本研究から次の事が明らかになった。

1. ZrNi による重水素の吸蔵及び脱離機構は Pd による表面改質の影響を受けず、吸収は重水素圧力の 1 次、一方脱離は試料中に存在する重水素量の 2 次の速度式に従う。
2. Pd による表面改質前後で吸蔵及び脱離の速度定数にほとんど変化がなく、本来の性能が維持されている。
3. 酸素等が共存する環境下では Pd による表面改質前には重水素回収に対する活性が大きく低下するが、表面改質後には明確な活性維持効果が確認された。
4. Pd により表面改質された ZrNi (Pd/ZrNi) を充填したカラムは、不純物ガスを含む水素同位体の処理プロセスに応用可能と考えられ、長寿命で小型の処理ユニットの設計が可能である。

文献

- 1) T.Tanabe, S.Mimura and S.Imoto, J. Nucl. Sci & Technol., **16(9)** (1979) 690-696.
- 2) K.Watanabe, K.Tanaka, M.Matsuyama and K.Hasegawa, Fusion Eng. & Design **18**

- (1991) 27.
- 3) K.Ashida, K.Watanabe, S.Ikeno and K.Mori, *Fusion Eng. & Design* **39-40** (1998) 1049-1054
 - 4) M.Watanabe, T.Takeda, S.Ikeno, K.Ashida, S.Tada, H.Anada and K.Watanabe, *Fusion Technol.*, **21(2)** (1992) 763-768.
 - 5) K.Ichimura, M.Matsuyama and K.Watanabe, *J. Vac. Sci & Technol.*, **5(2)** (1987) 220-225.
 - 6) K.Ichimura, M.Matsuyama and K.Watanabe, 真 空, **29(5)** (1986) 364-368.
 - 7) R.-D.Penzhorn, U.Berndt, E.Kirste, W.Hellriegel, R.Pejsa and O.Romer, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 723-731
 - 8) K.J.Maynard, W.T.Shmayda and A.G.Heics, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1391-1397
 - 9) M.Devillers, M.Sirch and R.-D.Penzhorn, *J. Nucl. Mater.*, **207** (1993) 53-61
 - 10) K.Tsuchiyama, H.Imaizumi, H.Kawamura, R.Oyamada, T.Kabutomori and Y.Wakisaka, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1431-1436
 - 11) T.Kabutomori, Y.Wakisaka, K.Tsuchiya and H.Kawamura, *J. Nucl. Mater.*, **258-263** (1998) P481-487.
 - 12) C.Boffito, B.Ferrario and D.Martelli, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A1(2)** (1983) 1279-1282.
 - 13) B.Ferrario, C.Boffito, F.Doni and L.Rosai, *Fusion Technol.*, **1** (1984) 385-400
 - 14) 太田時男, 水素エネルギー最先端技術, NTS (1995) 153-155.
 - 15) 新素材ハンドブック編集委員会, 新素材ハンドブック, 丸善 (1988) 279-280.
 - 16) 日本金属学会, 金属データブック, 丸善 (1974) 26-27.
 - 17) R.E.Buxbaum and D.C.Hsu, *J. Nucl. Mater.*, **89** (1992) 183
 - 18) 芦田完, 渡辺国昭, 沢田英一, 多々静夫, 池野進, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, **13** (1993) 63-74.
 - 19) 呂戊辰, 防蝕メッキと化学メッキ, 日刊工業新聞社 (1963) 415.
 - 20) H.Kramers and K.R.Westerterp, *Elements of Chemical Reactor Design and Operation*, Netherland University Press (1963)
 - 21) O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, John Wiley&Sons, (1999).