

Toyama Daigaku Suiso Doitai Kagaku Kenkyu Senta Kenkyu Hokoku

ISSN 1346-3675

Annual Report of Hydrogen Isotope Research  
Center, University of Toyama, JAPAN  
VOL 31 2011

富山大学水素同位体科学研究センター

# 研 究 報 告

第 31 卷

2011

富山大学水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER, UNIVERSITY OF TOYAMA

# 目 次

## 総 説

密度汎関数理論(DFT)に基づいた Ru/TiO <sub>2</sub> 触媒の反応解析に関する理論研究～CO <sub>2</sub> ベンド吸着構造～	島崎智実 赤丸悟士 阿部孝之 久保百司	..... 1
--	------------------------------	---------

## 論 文

多角バレルスパッタリング法により調製した Pd/ZnO 触媒のメタノール水蒸気改質反応特性	團野雅斗 松原圭佑 井上光浩 阿部孝之	..... 7
---	------------------------------	---------

多角バレルプラズマ表面改質法による金属チタン微粒子の表面窒化	松原圭佑 團野雅斗 井上光浩 阿部孝之	..... 15
--------------------------------	------------------------------	----------

Zr(Mn <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub> の活性化と水素吸収挙動	原野正憲 荻村克彦 西山政夫	..... 23
---	----------------------	----------

バナジウム表面における水素の解離反応速度のバルク中酸素濃度依存性	波多野雄治 A. Livshits A. Busnyuk V. Alimov 松山政夫	..... 33
----------------------------------	---	----------

高密度・低エネルギー重水素プラズマに曝露したタンゲステンの表面トリチウム濃度分布	磯部兼嗣 V. Kh Alimov 山西敏彦 鳥養祐二	..... 49
--	--------------------------------------	----------

## 技術報告

トリチウム曝露時にスペーサーとして用いられたタンタル線の除染	阿部信介 松山政夫	..... 59
--------------------------------	--------------	----------

## ノート

金属水素化物用交流磁束計の構築とその性能評価	赤丸悟士 岡崎圭祐 原正憲 松山政夫	..... 69
------------------------	-----------------------------	----------

# I N D E X

## Review

T. SHIMAZAKI, S. AKAMARU, T. ABE, M. KUBO

- Theoretical study on reaction analysis of Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst based on density functional theory (DFT): CO<sub>2</sub> molecule in a bent form ..... 1

## Original

M. DANNO, K. MATSUBARA, M. INOUE, T. ABE

- Methanol Steam Reforming Using Pd/ZnO Catalyst Prepared by the Polygonal Barrel-Sputtering Method ..... 7

K. MATSUBARA, M. DANNO, M. INOUE, T. ABE

- Surface Nitridation of Titanium Particles by Polygonal-Barrel Plasma Treatment System ..... 15

M. HARA, S. OGINO, K. NISHIMURA, M. MATSUYAMA

- Activation of Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub> and hydrogen absorption behavior ..... 23

Y. HATANO, A. LIVSHITS, A. BUSNUK, V. ALIMOV, M. MATSUYAMA

- Sticking of H<sub>2</sub> on Oxygen-Covered Surface of Vanadium Doped with Oxygen to Various Bulk Concentrations ..... 33

K. ISOBE, V. KH ALIMOV, T. YAMANISHI, Y. TORIKAI

- Tritium concentration in tungsten surface exposed to low-energy, high-flux D plasma ..... 49

## Technical report

S. ABE, M. MATSUYAMA

- Decontamination of Tantalum Wire Loaded with Samples as Spacer During a Tritium Exposure ..... 59

## Note

S. AKSMARU, K. OKAZAKI, M. HARA, M. MATSUYAMA

- Construction of Alternating-Current Magnetometer for Metal Hydride and Its Performance Tests ..... 69

## 総説

# 密度汎関数理論 (DFT) に基づいた Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒の反応解析 に関する理論研究 ～CO<sub>2</sub> ベンド吸着構造～

島崎智実<sup>a</sup>、赤丸悟士<sup>b</sup>、阿部孝之<sup>b</sup>、久保百司<sup>a</sup>

a) 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター  
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11

b) 富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

Theoretical study on reaction analysis of Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst based on density  
functional theory (DFT):  
CO<sub>2</sub> molecule in a bent form

T. Shimazaki,<sup>a</sup> S. Akamaru,<sup>b</sup> T. Abe,<sup>b</sup> and M. Kubo<sup>a</sup>

a) Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku  
University  
6-6-11 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

b) Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama  
3190 Gofuku, Toyama 930-8555

(Received January 10, 2012; accepted March 8, 2012)

## Abstract

The Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst holds great promise as a key material for artificial conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> through several hydrogenation elementary reactions. In this study, we examined the bent structure of CO<sub>2</sub> molecules on the Ru(0001) surface and Ru-nano-clusters to investigate the Ru/TiO<sub>2</sub> catalytic reaction, based on the density functional theory (DFT) at the generalized gradient approximation (GGA) level under the periodic boundary condition. The bent structure of CO<sub>2</sub> can trigger a series of hydrogenation reactions leading to the

formation of CH<sub>4</sub>, and this structure can be observed not only on the Ru(0001) surface and the Ru nano-particles on the TiO<sub>2</sub>(101) surface but also on the homogeneous Ru complex catalyst. These findings suggest that the bending of the CO<sub>2</sub> molecule on Ru metal is a key process to activate the stable CO<sub>2</sub> molecule.

## 1, 緒言

固体触媒を用いた CO<sub>2</sub> メタン化反応は常圧下で反応が可能であることから、地球温暖化の主要因と目されている CO<sub>2</sub> の固定化に利用できる。しかしこの反応は通常 300 °C ~ 400 °C の範囲で行われる。CO<sub>2</sub> のメタン化反応に高エネルギーを利用することは、CO<sub>2</sub> の固定化の目的と反するため、この反応温度の低温化が可能となる触媒の開発が必要である。近年、ドライプロセスでの粉体微粒子の表面修飾法である「多角バレルスパッタリング法」を利用して調製した Ru ナノ金属担持 TiO<sub>2</sub> 触媒 (BS 触媒) が注目されている<sup>1</sup>。多角バレルスパッタリング法で得られるナノ粒子は均一な粒子径分布を有し、かつ Ru ナノ金属が高分散に担持される。このようにして得られた固体触媒は、前処理なしに極めて低温 (約 60 °C) で CO<sub>2</sub> 水素化反応が進行し始め、約 160 °C で転化率、選択率共に 100% の触媒活性を示す等、従来の触媒と比べて優れた特性を示すことが報告されている<sup>1</sup>。さらに、触媒活性は担持された Ru の粒径減少と共に増大することから、Ru のナノ粒子化と触媒活性の関連性が議論されている。しかし、現在まで Ru ナノ粒子での詳細な反応機構は明らかにされていない。そこで、BS 触媒の高活性因子について密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算シミュレーションを用いて Ru 触媒の反応機構の解明を試みた。ここで、ターゲットとしている CO<sub>2</sub> 分子は化学的に安定であり、不活性な分子である。このような不活性分子に対して、固体触媒上でどのような化学反応機構が進行するのかを明らかにすることは、BS 触媒のみならず、固体触媒の基礎学理を発展させる上でも有益である。そこで、本研究では、CO<sub>2</sub> 分子の吸着構造に特に注目した。CO<sub>2</sub> 分子の固体触媒上への吸着は、CO<sub>2</sub> メタン化反応の素反応の第一ステップとして考えられ、全反応サイクルの中でも極めて重要な意味を持つためである<sup>2</sup>。続く章では、シミュレーション手法を記述した後に結果および考察を提示する。

## 2, 計算方法

本研究では、周期境界条件下での密度汎関数(DFT)計算を行った。DFT 計算には、DMol3 プログラム・パッケージを採用した<sup>3</sup>。Perdew、Burke、Ernzerhof によって提案された一般化勾配近似(GGA)による PBE 汎関数を用い<sup>4</sup>、基底関数には double-numerical basis-set with polarization (DNP) を使用した<sup>3</sup>。また、内核電子は Effective core potential (ECP) により記述した<sup>3</sup>。本論文で示す、Ru バルク表面モデルでは、3×3×1 の k 点サンプリングを用い、長距離ハートリー項の計算の高速化のために octupole の多極子展開を使用し、4.7 Å の global-cutoff、0.01 Hartree の smearing パラメータを用いた。また、酸化チタン上に形成した Ru クラスタ・モデルでは、2×2×1 の k 点サンプリングを用い、5.2 Å の global-cutoff を用いた。



島崎智実・赤丸悟士・阿部孝之・久保百司

一方、*ab-initio* 量子化学を用いて、均一触媒である Ru 錯体による CO<sub>2</sub> 分子からギ酸への還元反応解析が報告されている<sup>6</sup>。Ru 錯体のような均一触媒であっても CO<sub>2</sub> 分子の還元反応では図 1 および図 2 で見られたような CO<sub>2</sub> 分子のベンダが観察されている。このようなことから、本研究で論じた Ru 金属に吸着した CO<sub>2</sub> 分子のベンダ構造は、還元反応のトリガーとして重要であると考えられる。一方、Ru 錯体では CO<sub>2</sub> 分子のベンダ後に続く水素化反応は CO<sub>2</sub> 分子内の炭素原子に対して付加し、最終的にギ酸が生成される。一方、Ru 表面上での反応では、CO<sub>2</sub> 分子内の酸素原子に対して水素が付加する。また、BS 触媒では、ほぼ 100%の収率でメタン分子が生成されており、ギ酸の生成は確認されていない。同じ Ru 金属に関わる反応であるにも関わらず、均一触媒と固体触媒での反応性は異なる。このような、均一触媒と固体触媒の反応性の違いを明らかにすることは、均一触媒および固体触媒双方の化学反応の理解を深めるためにも重要である。

#### 4, 結言

本研究では、BS 触媒の反応を解析するために、第一原理量子化学計算手法に基づくコンピュータ・シミュレーションを行った。BS 触媒上での CO<sub>2</sub> メタン化反応では、反応のトリガーとして、CO<sub>2</sub> 分子が Ru 金属上でベンダし吸着することが重要であることを示した。このような CO<sub>2</sub> 分子のベンダ吸着構造は、バルク Ru 表面だけでなく、酸化チタン上の Ru ナノ・クラスター、そして Ru 錯体でも観察される。このように複数の系で CO<sub>2</sub> 分子が金属上でベンダされ反応が進行することは、化学的に安定な CO<sub>2</sub> 分子を反応させるためには、金属を用いて CO<sub>2</sub> 分子をベンダするような電子状態を形成することが重要であることを示している。

第一原理に基づいた計算化学手法は、固体触媒の反応解析では強力なツールとなり得る。一方、トリチウムを使った同位体による反応トレースは、BS 触媒のような水素が絡む系を調べるための有力な手段になると思われる。計算化学手法や、トリチウム・トレーサーのような実験手法等を十分に活用することにより、BS 触媒の反応機構が今後明らかになっていくと考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、富山大学水素同位体科学研究センター一般共同研究 A (HRC2001-05) の助成を受けて行われた。

#### Reference

- <sup>1</sup> T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2**, 315 (2009).
- <sup>2</sup> T. Shimazaki, S. Akamaru, T. Abe, and M. Kubo, to be submitted.
- <sup>3</sup> B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990); B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- <sup>4</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>5</sup> F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1999).
- <sup>6</sup> Y.-y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am Chem. Soc.* **127**, 4021 (2005).





## 論文

### 多角バレルスパッタリング法により調製した Pd/ZnO 触媒の メタノール水蒸気改質反応特性

團野 雅斗、松原 圭佑、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Methanol Steam Reforming Using Pd/ZnO Catalyst Prepared by the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Masato Danno, Keisuke Matsubara, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 13, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

A Pd/ZnO sample prepared by the polygonal barrel-sputtering method was tested for the performance in methanol steam reforming in comparison with a similar sample from a conventional wet process. Transmission electron microscopy (TEM) showed that sputtering produced smaller and more uniformly sized Pd nano-particles than the wet process. Steam reforming of methanol was conducted by supplying a gaseous mixture of methanol + H<sub>2</sub>O + Ar. In the experiment with the polygonal barrel-sputtering method, H<sub>2</sub> generation started at a lower temperature (80 °C) than that for the wet process (100 °C). In addition, H<sub>2</sub>O was scarcely consumed at both of the samples when H<sub>2</sub> was generated at < 100 °C. These results suggested that the sputtering preparation allowed direct decomposition of methanol to occur easily at less than 100 °C, as supported by the observed relationship between the CO/CO<sub>2</sub> generation ratio and the reaction temperature. It should be noted that the smaller Pd particle sizes for the sputtering method were maintained at reaction temperatures up to 150 °C.

## 1. 緒言

水素は、地球温暖化の主要因とされる二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の排出量削減に有効なエネルギー源である。現在、水素は化石燃料を水蒸気改質することで主に製造されている。このうち、水蒸気改質に広く用いられているメタノールは貯蔵や運搬が容易であり、比較的低エネルギーで水素を取り出せるという利点を有する。

これまで、金属酸化物粉末に Cu、Pd 等の金属ナノ粒子を担持した触媒のメタノール水蒸気改質性能が評価されている[1-5]。これらの触媒は、一般的に含浸法に代表されるウェット法で調製されている。しかし、この方法では含浸された前駆体を加熱分解する際、粒子の成長や凝集が起こる[6]。これは反応サイト数の減少に繋がり、非効率なメタノール改質反応を招く。

上記したウェット法の問題を解決するためには、加熱工程が不要な触媒調製法が必要である。そこで我々は、富山大学水素同位体科学研究センターで開発された「多角バレルスパッタリング法[7-12]」に注目した。この方法は、スパッタリング手法を基にした乾式の微粒子表面修飾法である。そのため、前駆体を使用せず、金属ナノ粒子を微粒子表面に室温で担持できる。この利点に伴い、本法で担持された金属ナノ粒子の粒径は微細、且つ均一で粒子の凝集も起こらない[9-12]。これらの特性は、メタノール水蒸気改質反応サイト数の増加に繋がる。さらに最近、多角バレルスパッタリング法で調製された触媒を  $\text{CO}_2$  のメタン化反応に用いると、反応温度が  $400^\circ\text{C}$  から  $160^\circ\text{C}$  に低下することが報告された[11]。この特性がメタノール水蒸気改質反応でも発現すれば、現状の改質温度 ( $200^\circ\text{C}$  以上[1-3]) の低温化も期待できる。

そこで、本研究では、多角バレルスパッタリング法を用いてメタノール水蒸気改質触媒の一つである Pd 担持 ZnO 触媒 (Pd/ZnO) [1,3,4] を調製し、その物性と触媒性能を従来法と比較した。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

Pd/ZnO 試料は、ZnO 粉末 (平均粒径 70 nm、ハクスイテック) を担体に用いて調製した。ZnO 粉末は水分による粒子の凝集を防ぐために、使用前に  $180^\circ\text{C}$  で乾燥した[10,12]。多角バレルスパッタリング法による試料の調製は、Pd 板 ( $50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ) をターゲットに用いて以下に行った[7-12]。3.0 g の ZnO 粉末を導入した 8 角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いて真空排気した。圧力が  $8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下に達した後、Ar ガス (純度: 99.999 %) をチャンバー内に導入し、RF 出力: 100 W、Ar ガス圧: 0.8 Pa、室温の条件で 35 分間スパッタリングを行った。この時、ZnO 粉末を導入した 8 角バレルは、振幅:  $75^\circ$ 、周期: 14.6 秒/回で振り子動作させた。この操作により、ZnO 粉末は攪拌されるだけでなく、二次粒子から一次粒子への粉砕も起こる。スパッタリング後、 $\text{N}_2$  ガス (純度: 99.99 %) を真空チャンバー内に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。なお、この試料の Pd 担持量は、後に述べる誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) により 2.0 wt.% と求めた。以降は、本試料を (BS)-Pd/ZnO と表記する。

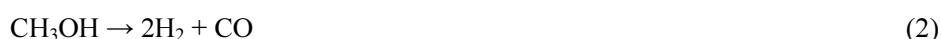
(BS)-Pd/ZnO 試料と同等の Pd 担持量を有する参照試料は含浸法で調製した[3]。この方法では、まず、水に溶かした 0.145 g の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (関東化学) をスクリー瓶内で ZnO 粉末と攪拌するこ



Pd の粒径分布を見ると、(BS)-Pd/ZnO の粒子は約 1~6 nm に分布しているのに対し、(IW)-Pd/ZnO の分布は約 1~12 nm と幅広い。また、(BS)-Pd/ZnO の平均粒径は 2.4 nm であり、(IW)-Pd/ZnO (3.8 nm) の約 2/3 倍である。これらの結果から、室温で調製可能な多角バレルスパッタリング法は、均一、且つ微細な Pd ナノ粒子を高分散担持できる手法であることがわかる。

### 3.2 メタノール水蒸気改質反応

メタノール水蒸気改質は主に(1)式に従って起こる[2-5]。また、メタノール直接分解反応(2)が起こり、温度の上昇に伴って(3)式が後続する反応経路も報告されている[3]。



これらの反応式を基に、CH<sub>3</sub>OH 転換率をメタノール水蒸気改質反応で得られたガスクロマトグラフデータと(4)式から求めた。

$$\text{CH}_3\text{OH 転換率 (\%)} = (\text{CH}_3\text{OH 消費モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (4)$$

得られた CH<sub>3</sub>OH の転換率と反応温度の関係を図 2(A)に示す。この図に示す CH<sub>3</sub>OH 転換率は、いずれの温度においても(BS)-Pd/ZnO の方が大きい。また、(BS)-Pd/ZnO において転換率が 100%に到達する温度は 260°Cであり、(IW)-Pd/ZnO で得られた 280°Cより 20°C低い。

一方、反応式(1)、および(2)+(3)の経路では、いずれも 1 mol のメタノールと 1 mol の H<sub>2</sub>O から 3 mol の H<sub>2</sub> が生じる。このことから、H<sub>2</sub> 収率と H<sub>2</sub>O の消費率は式(5)、(6)より求めることができる。

$$\text{H}_2 \text{ 収率 (\%)} = (\text{H}_2 \text{ 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 1/3 \times 100 \quad (5)$$

$$\text{H}_2\text{O 消費率 (\%)} = (\text{H}_2\text{O 消費モル数}) / (\text{H}_2\text{O 供給モル数}) \times 100 \quad (6)$$

(5)式から得られた H<sub>2</sub> 収率と反応温度の関係を図 2(B)に示す。この図において、200°C以上の温度領域の H<sub>2</sub> 収率は(IW)-Pd/ZnO の方が高い。この時、(6)式から H<sub>2</sub>O 消費率を求めると、図 2(C)に示すように、より多くの水が(IW)-Pd/ZnO 上で消費される。これらの結果は、200°C以上の温度領域において、反応(1)、あるいは(3)が(IW)-Pd/ZnO 上で起こり易いことを示す。

一方、100°C以下の領域を拡大すると、(BS)-Pd/ZnO では 80°Cから水素が生成するのにに対し、(IW)-Pd/ZnO では 100°Cまで水素は生成しない(図 2(B)挿入図参照)。また、この温度領域の水素生成量は(BS)-Pd/ZnO の方が多い。さらに、図 2(C)を見ると、いずれの試料においても 100°C以下で H<sub>2</sub>O はほとんど消費されない。これらの結果から、100°C以下では反応式(2)に示すメタノールの直接分解が起こると考えられ、この反応は (BS)-Pd/ZnO 上で起こり易いと推測される。

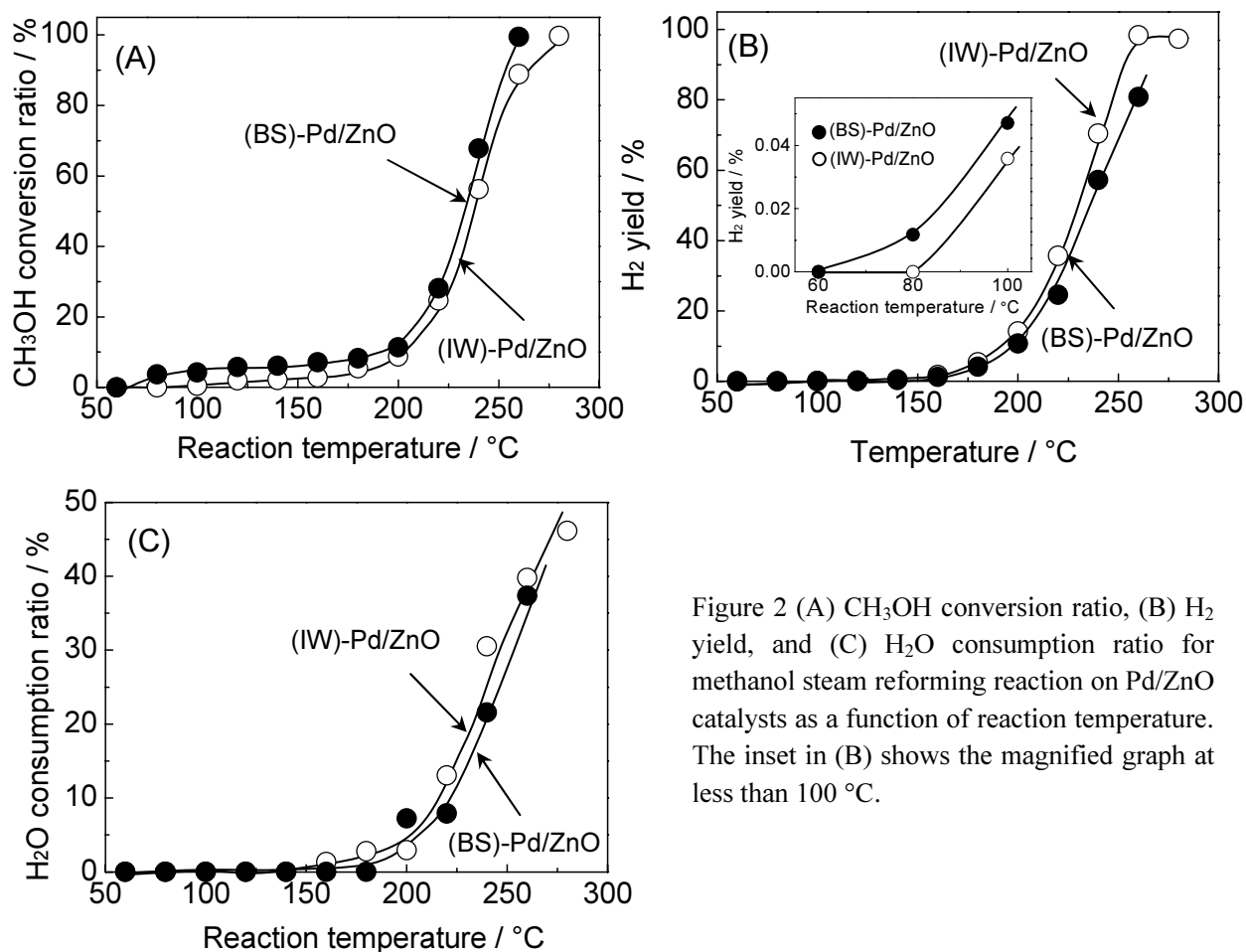


Figure 2 (A) CH<sub>3</sub>OH conversion ratio, (B) H<sub>2</sub> yield, and (C) H<sub>2</sub>O consumption ratio for methanol steam reforming reaction on Pd/ZnO catalysts as a function of reaction temperature. The inset in (B) shows the magnified graph at less than 100 °C.

CO、および CO<sub>2</sub> 生成率は、反応式(1)–(3)に基づき以下の式から求めた。

$$\text{CO 生成率 (\%)} = (\text{CO 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 生成率 (\%)} = (\text{CO}_2 \text{ 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (8)$$

図 3(A)は(IW)-Pd/ZnO の CO、および CO<sub>2</sub> の生成率と反応温度の関係を示す。この図において、CO は 140°Cから生成し始める。この温度は図 2(B)に示す H<sub>2</sub> 生成開始温度に近く、(2)式のメタノールの直接分解が起こっていることを支持する。また、図 3(A)では、CO 生成率が 180°Cから低下するのに伴い、CO<sub>2</sub> が 160°Cから生成する。これらの結果から、180°C以上では(1)式、および(3)式が支配的に起こると考えられる。

(BS)-Pd/ZnO で得られた結果は図 3(B)に示すが、CO 生成率と温度の関係は図 3(A)に類似する。しかし、(BS)-Pd/ZnO で得られる CO 生成率は(IW)-Pd/ZnO より明らかに大きい。また、この図において、CO<sub>2</sub> 生成率は 200°Cまで増加しない。これらの結果から、200°Cより低い温度領域で生成する水素は主に(2)式のメタノールの直接分解に由来すると言え、(2)式が(BS)-Pd/ZnO 上で起こり易いという図 2 の結果に符合する。なお、200°C以上では、(IW)-Pd/ZnO と同様に、CO 生成率の減少に伴い CO<sub>2</sub> 生成率が増加する。この結果から、(BS)-Pd/ZnO において(1)、あるいは(3)式が支

配的に起こり始める温度は(IW)-Pd/ZnO より 20°C高いことがわかる。

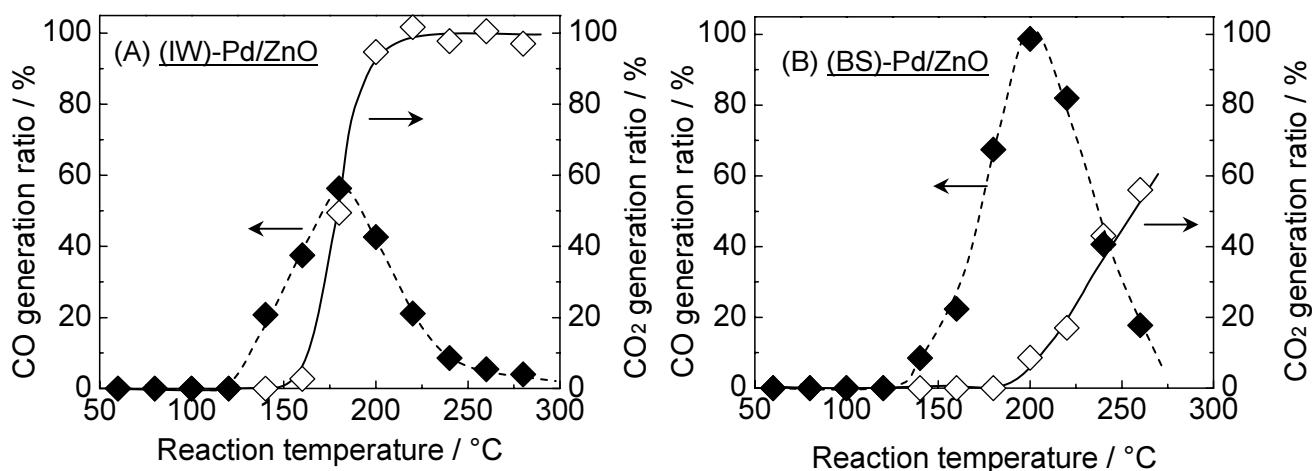


Figure 3 CO and CO<sub>2</sub> generation ratios for methanol steam reforming reaction on Pd/ZnO catalysts as a function of reaction temperature.

さらに、反応後の試料中の Pd 粒子の平均粒径を TEM 測定で見積もった (表 1)。その結果、(IW)-Pd/ZnO 試料は 280°C の反応後、平均粒径は大きく変化していなかった。これに対し、(BS)-Pd/ZnO に関しては、200°C で平均粒径の増加が認められたものの、それ以下の温度の平均粒径は反応前と同等であった。

Table 1 Relationship between methanol steam reforming temperatures and average sizes of Pd particles in Pd/ZnO catalysts.

Sample	Reaction temperature / °C	Average Pd particle size <sup>1)</sup> / nm
(IW)-Pd/ZnO	Before	3.8
	280	4.4
(BS)-Pd/ZnO	Before	2.4
	150	2.3
	200	3.2

1) These data were estimated by averaging the sizes of more than 100 randomly chosen particles from TEM images.

ここで、TEM 測定結果を基に、H<sub>2</sub> 生成挙動に及ぼす表面積の影響を検討した。Pd 金属ナノ粒子を球体と仮定すると、Pd 粒子の比表面積 ( $S: \text{m}^2/\text{g}$ ) は以下の式から求めることができる[13-15]。

$$S = 6000/\rho d \tag{9}$$

ここで、 $\rho$  は Pd の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $d$  は平均粒径 (nm) を表す。この式と TEM 測定から得られた Pd の平均粒径、および反応に使用した試料中の Pd 量から Pd の表面積を求め、図 2 の H<sub>2</sub> 収率のグラフを規格化した。しかし、両試料の結果は一致しなかった。これは、H<sub>2</sub> 生成挙動に対し、表

面積とは異なる要因が影響することを表す。先に述べたように、多角バレルスパッタリング法で担持された Pd ナノ粒子は微細で均一な粒径を有し、この粒径は 150°C の反応温度まで維持される。これらの結果から、Pd の微細な粒径が 150°C 以下の H<sub>2</sub> 生成挙動に関与すると推測される。このことを明らかにするためには、さらなる検討が必要である。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した Pd/ZnO 触媒のメタノール水蒸気改質特性を従来法で調製した試料と比較した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 調製試料の TEM 測定結果から、スパッタリングされた Pd は ZnO 担体上でナノ粒子を形成し、粒径は従来法試料より微細で均一であることがわかった。
- (2) 多角バレルスパッタリング法で調製した試料のメタノール水蒸気改質では H<sub>2</sub> が 80°C から生成し、100°C 以下の H<sub>2</sub> 生成量は含浸法調製試料より多かった。また、100°C 以下では H<sub>2</sub>O はほとんど消費されなかった。これらの結果から、低温領域で起こるメタノールの直接分解反応は多角バレルスパッタリング調製試料で起こり易いと考えられる。
- (3) CO、および CO<sub>2</sub> 生成率と温度の関係は、上記した低温領域でメタノールの直接分解反応が起こり易い多角バレルスパッタリング調製試料の特性と符合する。
- (4) 多角バレルスパッタリング調製試料において、Pd の微細な粒径は 150°C の反応温度まで維持された。

#### Reference

- (1) Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova and Y. Wang, *Catal. Today*, **77** (2002) 79.
- (2) T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki and K. Takehira, *Appl. Catal. A: Gen.*, **263** (2004) 249.
- (3) Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **267** (2004) 9.
- (4) S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa and A. Mendes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **99** (2010) 43.
- (5) T.-J. Huang and H.-M. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 6218.
- (6) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Catal.*, **229** (2005) 176.
- (7) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe and Y. Honda, *J. Alloys Compd.*, **402** (2005) 227.
- (8) S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- (9) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (10) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1479.
- (11) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (12) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (13) D. Chu and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1685.
- (14) Z.B. Wang, G.P. Yin and P.F. Shi, *J. Alloys Compd.*, **420** (2006) 126.



(15) T. Vidaković, M. Christov and K. Sundmacher, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5606.

## 論文

### 多角バレルプラズマ表面改質法による金属チタン微粒子の表面窒化

松原 圭佑、團野 雅斗、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

#### Surface Nitridation of Titanium Particles by Polygonal-Barrel Plasma Treatment System

Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 12, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

We demonstrated surface nitridation of titanium particles using the polygonal barrel-plasma treatment system. In order to verify the formation of TiN, a Ti plate was treated in our plasma treatment system. The color of the Ti plate changed from metallic to gold as a result of N<sub>2</sub> plasma treatment. Glow discharge optical emission spectrometry of the plasma-treated Ti plate confirmed that nitrogen was inserted. From XPS measurements, it was also found that the nitrogen in the sample was ascribed to the formation of Ti-N bonds. It should be noted that the X-ray diffraction patterns of the Ti plate before and after the plasma treatment showed only the reflection peaks of Ti metal, supporting that the Ti-N bond formation occurred only on the surface of the plate. Subsequently, N<sub>2</sub> plasma treatment was applied to Ti particles. The plasma treatment using a swinging motion of the barrel containing Ti particles changed the color of the particles uniformly from gray to brown. The UV-VIS absorbance spectrum of the plasma-treated Ti particles was similar to that of the plasma-treated Ti plate. This result was considered a proof of the Ti-N bond formation on Ti particles achieved by the polygonal-barrel plasma treatment system.

## 1. 緒言

窒化チタンは低摩擦係数、高硬度、高引っかき耐性、金色、高融点、低電気抵抗という特性から広く利用されている材料である。その中でも窒化チタン微粒子は複合材の機械的・電气的特性の向上を目的としたフィラーや添加剤として効果的な性能を有する [1-3]。

窒化チタン微粒子は現在、チタンあるいはチタン化合物をアンモニア中で高温処理する方法 [4]、及びメカノケミカル法 [5, 6] と呼ばれる手法で主に調製されている。しかしながら、いずれの手法も調製時に加熱あるいは混練によって粒子形状が変化する。そのため、これらの手法で調製した窒化チタン微粒子を粒径や形状の制御が必須な研磨剤や充填剤、スパーサーに応用展開できない。

そこで我々は、切削工具等の耐久性を向上させるために工業的に用いられているプラズマ表面処理技術に注目した。この手法を用いて形状が制御された金属チタン微粒子表面を窒化すれば、上記した従来の窒化チタン微粒子調製法の問題を解決できる。しかしながら、これまでに報告されているガス流通下におけるプラズマ処理法 [7, 8] では微粒子の二次粒子を粉碎できず、均一な表面処理が困難である。また、微粒子を攪拌するために円筒形の回転容器を装備したプラズマ処理法も報告されているが [9, 10]、円筒容器の回転では微粒子は容器内の内壁を滑り落ちるだけで二次粒子の粉碎まで至らない。

この問題を解決するために、最近我々は「多角バレルプラズマ表面改質法」を開発した [11]。この装置は我々が以前開発した「多角バレルスパッタリング法」 [12] の微粒子攪拌機構を有する。この機構において微粒子は攪拌されるだけでなく、バレル内壁への衝突により二次粒子から一次粒子に粉碎される。その結果、本手法により酸化チタン微粒子表面を均一に窒素ドーピングすることに成功している [11]。そこで、本研究では、多角バレルプラズマ表面改質法による多角バレルプラズマ表面改質法による金属チタン微粒子の表面窒化処理を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

Figure 1 に本研究で用いた微粒子プラズマ表面改質装置の概略図を示す。この装置は真空チャンバー内にガスを供給するガス供給電極と粉体を入れる 6 角バレルから構成されている。試料の調製は以下のように行った。金属チタン板(ニラコ 15×15×1.5 mm)、もしくは 1.5 g の金属チタン微粒子(大阪チタニウム TILOP 45, 粒径: 45  $\mu\text{m}$  以下)をバレル内に投入し、真空チャンバー内を  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下になるまで真空排気した。その後、窒素ガス(純度: 99.9998 %)を導入し、250 kHz 高周波電源を用いて所定の時間(金属チタン板: 10 min, 金属チタン微粒子:

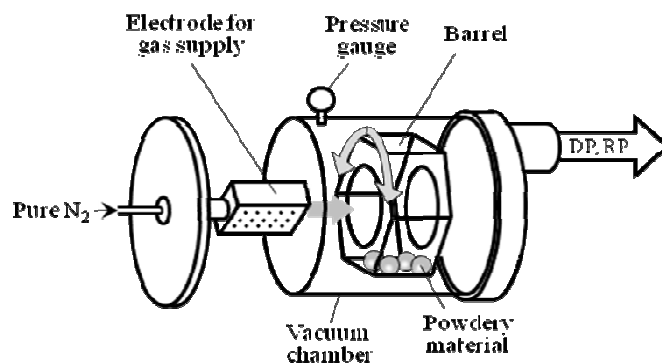


Figure 1 Schematic representation of the plasma-treatment system.



する 396.2 eV にシフトしている[13]。また、O1s ピークは最表面でのみ Ti-O 結合の形成に基づく 530eV 付近に観察され、深さ 29 nm 以降では格子間酸素に基づく 531.5eV 付近へシフトした[14]。これらの結果は、最表面から 29nm 未満の領域で窒化チタンの一部が酸化されていることを示唆する。

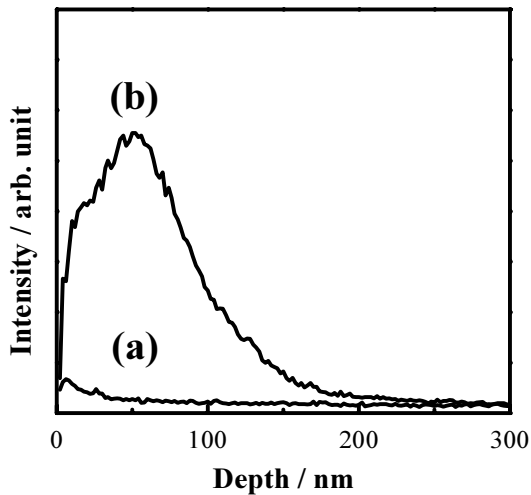


Figure 3 GD-OES depth profiles of nitrogen for (a) as-received Ti plate, (b) N<sub>2</sub> plasma-treated Ti plate.

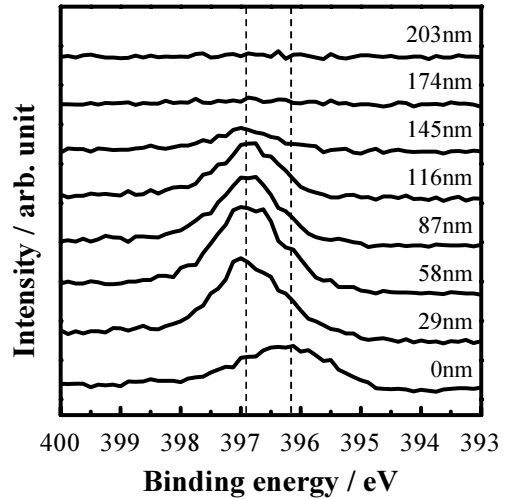


Figure 4 XPS N1s spectra of plasma-treated sample at various depth.

さらに、XRD 測定により窒素プラズマ処理による金属チタン板の結晶構造の変化を評価した。Figure 5 に(a)未処理試料、及び(b) 窒素プラズマ処理試料の XRD パターンを示す。その結果、いずれの試料においても、Ti(100)、Ti(002)、Ti(101)、Ti(102)、Ti(110)に帰属される回折ピークのみが  $2\theta=35.1, 38.3, 40.1, 53.0, 63.0^\circ$  付近に認められた[6]。これは窒素プラズマ処理が金属チタン板のバルク構造にほとんど影響しないことを表す。つまり、窒化チタンの形成が表面のみで起こると言える。

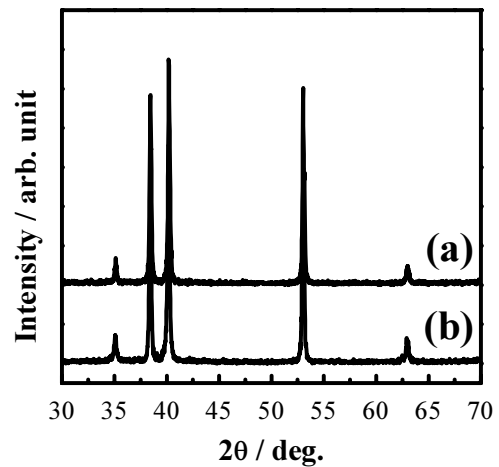


Figure 5 XRD patterns of (a) as-received Ti plate, (b) N<sub>2</sub> plasma-treated Ti plate.

### 3.2 金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理

続いて、多角バレルプラズマ表面改質法を用いて、金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理を行った。調製時のバレルの振り子運動の効果を確認するため、窒素プラズマ処理はバレルを固定した場合と振り子運動させた場合で行った。Figure 6(a)は処理前、(b)及び(c)はそれぞれバレルを固定、及び振り子運動させた窒素プラズマ処理後の金属チタン微粒子の写真を示している。未処理の金属チタン微粒子は灰色であるのに対し、バレルを振り子運動させて窒素プラズマ処理



以上の結果から、多角バレルプラズマ表面改質法は金属チタン微粒子表面に窒化チタン層を形成するのに有効であると言える。しかしながら、現段階では微粒子表面に形成された窒化チタン層の構造、及び深さ方向の知見は得られていない。これらを明らかにするために今後、さらなる検討を行う予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルプラズマ表面改質法を用いて金属チタン板、及び金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理を行った。窒素プラズマ処理を施した金属チタン板は、未処理の金属色から金色への変化が認められた。GD-OESの結果は処理によって窒素原子が試料中に侵入したことを示した。また、同試料のXPS測定から、窒素プラズマ処理により導入された窒素原子は最表面層ではチタン酸窒化物を形成しているものの、内部では窒化チタンを形成していることが明らかとなった。なお、窒素プラズマ処理前後の金属チタン板から得られたXRDパターンは、いずれも金属チタンに帰属されるピークのみを示し、窒化チタンの形成が表面層でのみ起こっていることが分かった。一方、本手法を用いた金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理では、バレルを振り子運動することで、色相が未処理の灰色から均一な褐色へ変化した。また、プラズマ処理した金属チタン微粒子の吸光スペクトルは板状試料と類似していた。この結果は、上記した金属チタン微粒子の色相変化が窒化チタン形成に起因することを表す。以上の結果から、金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理により、試料表面に窒化チタン層の形成が可能であると結論できる。

#### Reference

- (1) J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu and J. Fontaine, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **23** (2005) 358.
- (2) I.-L. Tangen, Y. Yu, T. Grande, R. Hoier and M.-A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. soc.*, **24** (2004) 2169.
- (3) R.F. Shyu, F.T. Weng and C.T. Ho, *J. Mater. Proc. Tech.*, **122** (2002) 301.
- (4) Z. Zhang, J.B.M. Goodall, D.J. Morgan, S. Brown, R.J.H. Clark, J.C. Knowles, N.J. Mordan, J.R.G. Evans, A.F. Carley, M. Bowker and J.A. Darr, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009) 2343.
- (5) D. Waxler, A. Calka and A.Y. Mosbah, *J. Alloys Compd.*, **309** (2000) 201.
- (6) A.S. Bolokang and M.J. Phasha, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **28** (2010) 610.
- (7) B. Mutel, M. Bigan and H. Vezin, *Appl. Surf. Sci.*, **239** (2004) 25
- (8) F. Bretagnol, M. Tatoulian, F.A. Khonsari, G. Lorang and J. Amouroux, *React. Funct. Polym.*, **61** (2004) 221.
- (9) T. Xu, J. Yang, J. Liu and Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 8945.
- (10) Y. Murata and T. Aradachi, *J. Electrostat.*, **51-52** (2001) 97.
- (11) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, T. Abe, *Chem. Eng. J.*, in press.
- (12) T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- (13) N.C. Saha and H.G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3072.

- (14) C.H. Chung, L.S. Yang, C.C. Chih, S.Y. Chuen, O.K. Liang, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) E13.





## 論文

### $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ の活性化と水素吸収挙動

原 正憲<sup>1)</sup>, 荻野 慎平<sup>2)</sup>, 西村 克彦<sup>2)</sup>, 松山 政夫<sup>1)</sup>

1) 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

2) 富山大学 工学部

〒930-8555 富山市五福 3190

### Activation of $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ and its hydrogen absorption behavior

Masanori Hara<sup>1)</sup>, Shinpei Ogino<sup>2)</sup>, Katsuhiko Nishimura<sup>2)</sup>,  
Masao Matsuyama<sup>1)</sup>

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

(Received November 17, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

To obtain the isotherms of  $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$  - H system, the activation process was studied. The  $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$  sample prepared was heated at 873 K for 2 hrs in vacuum as the activation process for isotherm measurements. The isotherm at ambient temperature had a single plateau. However, the width of the plateau region decreased in the course of repetitive isotherm measurements, and the plateau disappeared by the 5th measurement. The disappearance of the plateau region would be explained by the surface poisoning due to the chromium oxide yielded by the activation process.

## 1. 緒言

ZrMn<sub>2</sub>合金は水素吸蔵合金として知られている[1-4]. この合金の水素化物生成の熱力学特性を変化させるために, Mnを他の元素で置換させることが広く行われている[5]. 例えば, ZrMn<sub>2</sub>のMnをCoで置換することにより水素吸収平衡圧力が高くなり, ZrMn<sub>2</sub>では一段のプラトー領域がCoによるMnの置換により二段のプラトー領域を持つようになることが報告されている[6]. しかし, Crで置換した際の熱力学特性の変化はほとんど知られていない. そこで, Zr(Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>合金の水素吸収特性を測定し, Cr添加の影響を評価し, ZrMn<sub>2</sub>への元素添加の効果を明らかにすることが期待される.

今回, Zr(Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>合金の水素吸収等温線の測定に先立ち, Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>合金の活性化に関する問題点とその失活特性を検討した.

## 2. 実験方法

### 2. 1 Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>の調製

Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>を試料として調製した. 母材には99.7%のZr(フルウチ化学社製), 99.9%のMn(レアメタリック社製)及び99.99%のCr(フルウチ化学社製)を用いた. これら母材よりZrを10.290 g, Mnを6.3614 g, Crを5.9010 gはかりとり, 酸素ゲッター用のジルコニウムとともにアルゴンアーク溶解炉に入れた. 炉内を1×10<sup>-3</sup> Pa以下まで排気をした後, アルゴンを導入した. 母材の溶解に先立ち, 酸素ゲッター用のジルコニウムをアーク溶解し, アルゴン中に残留する酸素の低減を図った. 次いで, 母材の溶解と反転を三回繰り返す, 試料のZr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>を得た. この試料の一部は機械的に粉碎し粉末とし, 水素吸収等温線の測定に用いた.

Fig.1に調製した

Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>の粉末X線回折パターンを示す。観測された回折ピークは六方晶で指数付けがされ[7]，得られた格子定数は $a=5.032 \times 10^{-10}$  m， $c=8.260 \times 10^{-10}$  mであった。なお，44°付近に指数付けできないピークが観測された。Table 1に得られた格子定数と報告されている

ZrMn<sub>2</sub>及びZrCr<sub>2</sub>の格子定数を示す[7-11]。得られた値は報告値に近い値を示しており，調製した試料はZr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>であると判断した。

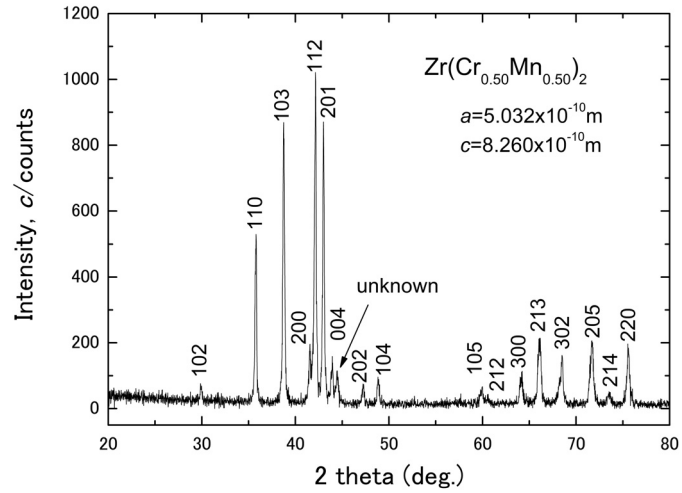


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub> prepared by argon arc-melting. The pattern was taken using Cu-K $\alpha$  line.

Table 1. Crystal structure of Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>

	Crystal structure	Lattice constant/m	reference
Zr(Mn <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub>	hexagonal	$a=5.032 \times 10^{-10}$ $c=8.260 \times 10^{-10}$	This work
ZrMn <sub>2</sub>	hexagonal	$a=5.041 \times 10^{-10}$ $c=8.249 \times 10^{-10}$	8
ZrMn <sub>2</sub>	hexagonal	$a=5.026 \times 10^{-10}$ $c=8.258 \times 10^{-10}$	9
ZrCrMn	hexagonal	$a=5.07 \times 10^{-10}$ $c=8.323 \times 10^{-10}$	7
ZrCr <sub>2</sub>	hexagonal	$a=5.102 \times 10^{-10}$ $c=8.294 \times 10^{-10}$	10
ZrCr <sub>2</sub>	hexagonal	$a=5.096 \times 10^{-10}$ $c=8.26 \times 10^{-10}$	11

## 2. 2 水素吸収等温線の測定

試料の水素吸収等温線の測定には高真空装置を使用した。排気系にはロータリーポンプとターボ分子ポンプを備え、水素平衡圧力の測定にはキャパシタンスマンメーターを使用した。

石英製の反応管に1.8 gの試料を入れ、高真空装置に取り付け、反応容器内を $1.3 \times 10^{-5}$  Paまで排気した。活性化処理として873 Kで2時間の真空加熱を行った。室温まで冷却後、重水素の吸収等温線を測定した。この等温線の測定は、反応容器内に順次重水素を添加していき、平衡圧力を測定することにより行った。測定後、873 Kで2時間の加熱を真空中にて行い脱水素化し、繰り返し重水素の吸収等温線を測定した。

## 3. 結果と考察

繰り返し水素吸収等温線を測定した際の変化を Fig. 2 に示す。なお、433K で行った4回目の測定をのぞき、いずれも室温で測定を行った。水素吸収をはじめて行った場合の等温線には、室温で1 kPaの平衡水素圧力を持つプラトー領域が  $[D]/[Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_2] < 2$  の範囲で観察された。その後、873Kで2時間の真空加熱による脱水素

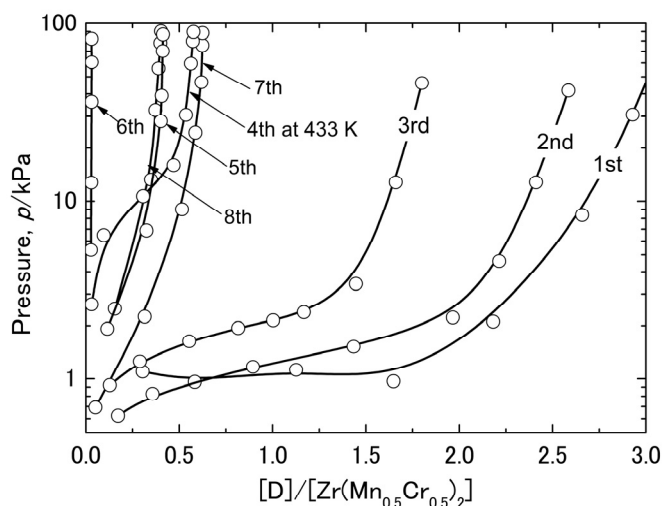


Fig. 2. Change in isotherm curves with repetitive measurements at ambient temperature.

化と測定を繰り返すに従いプラトー領域は測定毎に狭くなった。この原因として、水素吸収の速度が減少したため、平衡に達する時間が長くなり、平衡圧力を測定していない事が考えられた。そこで、反応速度を増加させるために 433K で 4 回目の等温線測定を行った。その結果、プラトー領域がわずかに見られた。しかし、室温での測定である 5 回目ではプラトー領域は観測されなかった。その後、真空加熱による脱水素化と等温線の測定を行っても初期のようなプラトー領域は現れなかった。

プラトー領域の消失の原

因を検討するために、20時間の真空加熱を行った試料と等温線測定後の試料についてX線回折パターンの測定を行った。Fig. 3にその結果を示す。Fig. 3(a)は真空加熱等の処理を施していない試料、Fig. 3(b)は873Kで20時間の真空加熱を施した試料、Fig. 3(c)はFig. 2に示した水素吸収等温線の測定終了後に真空加熱により脱水素化した試料であ

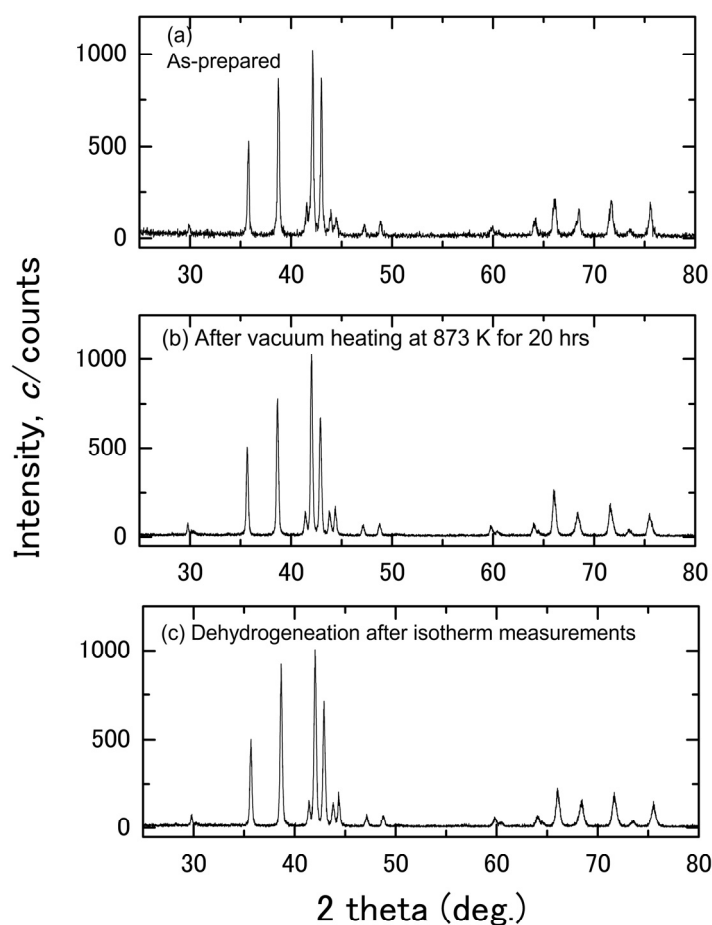


Fig. 3. Change in X-ray diffraction patterns of Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>. These patterns were taken using Cu- $\alpha$  line. The pattern of the as-prepared sample in Fig. 3(a) was assigned as shown in Fig. 1. The sample heated for 20 hrs at 873 K in vacuum gave Fig. 3(b). Fig. 3(c) was obtained from the sample dehydrogenation by vacuum heating after isotherm measurements (see Fig. 2).

る. Fig. 3(b)に示す873Kで20時間真空加熱を行った試料の回折パターンはアーク溶解により調製した回折パターン (Fig. 3(a))と一致しており, 真空加熱により合金相の分解は起こらないことが分かった. また, 水素吸収等温線の測定を行った試料の回折パターン (Fig. 3(c))も調製後の回折パターンと一致した. これは, 真空加熱と等温線の測定の繰り返しでは合金相の分解が起こらないことを示している. 即ち, 等温線の測定を繰り返し行うことによりプラトー領域が減少したのは合金相の分解でなく, 他の要因によることが明らかとなった. 通常, 金属と水素分子の反応による金属水素化物の生成は, (1)金属表面での水素分子の吸着と解離による水素原子の生成, (2)生成した水素原子の金属内への拡散, (3)水素原子と金属の反応による原子の再配列と水素化物相の成長でおこる. ここで, 合金相自身の変化がないので, (3)の過程が水素吸収を阻害している要因ではないと考えられる. (2)の過程は水素原子が金属表面で生成していれば, 容易に起こることが知られている. 以上のことから, 金属表面で水素原子が生成しないことが水素吸収を阻害している要因となっていると示唆された.

そこで, 表面組成を走査電子顕微鏡に備えられたX線分析装置により元素分析を行った. その結果をTable 2に示す. なお, 表面の元素組成をZrに対して規格化した. 加熱前後で合金の構成元素である, ジルコニウム, マンガン, クロムの組成に大きな変化は見られなかった. 一方, 酸素の割合が大きくなっていることが分かった. この酸素組成の増大は表面を覆う酸化物が生成したことに対応すると考えられる. 即ち, (1)の過程の試料表面での水素分子の解離を阻害していたのは金属酸化物の生成が要因であると

Table 2. Surface composition of  $Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_2$  before and after heat treatment

	Oxygen	Manganese	Chromium	Zirconium
Before heat treatment	0.13	1.08	1.13	1.00
After heat treatment	0.86	0.98	1.14	1.00

推測される。この観点より構成元素の酸化物について検討した。Zr-Oの相図[12]より、Zrは473 K程度で8 at.%程度の酸素固容限を持つことが知られている。このため、加熱により表面の酸素を固容させることができる。Mnも同様に2 at.%程度の酸素固容限を持つ[13]。このため、ZrMn<sub>2</sub>は873 Kで2時間の真空加熱により活性化を行うことができると考えられる。しかし、Crは酸素を固容せず、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する[14]。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はきわめて安定な酸化物であり2600 K程度の加熱でも分解しない。このため、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が表面に加熱とともに生成し、水素吸収を阻害していると考えられる。他の三元系合金であるZr(Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>合金では、873 Kで2時間の加熱を繰り返しても容易に活性化でき、再現性のある等温線を測定できた[6]。Co-Oの相図[15]より、Coは0.01 at%程度の酸素をわずかに固容することが示されている。しかし、その溶解量はわずかである。一方、生成する酸化物はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ低い融点を持ち、298.15KでのGibbs自由エネルギー変化はCoO当たりで-214.22 kJ/molであり[16]、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は-1058.1kJ/molである[16]。CoOはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相に比べ不安定な酸化物である。つまり、繰り返し活性化ができた合金では、構成する元素はいずれも酸素を固容する元素であるか、酸素を固容しない元素の酸化物の安定性が低いことが分かった。

以上のことより、Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>合金を繰り返し活性化するにつれ、水素吸収が見られなくなる現象は、クロム酸化物が加熱により表面に形成すると考えることにより説明できることが明らかとなった。つまり、Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>合金を繰り返し活性化させるためには、真空中での加熱による活性化は適切でない。

#### 4. 結論

Zr(Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>合金を真空加熱により活性化した後の水素吸収挙動と活性化の繰り返しによる失活過程を測定した。その結果、最初の活性化後の水素吸収等温線の測定では、



明瞭なプラトー領域が観測された。しかし、活性化を繰り返し測定するにつれプラトー領域は狭くなり、活性化と等温線の測定を5回繰り返すとプラトー領域は観測されなくなった。しかし、X線回折パターンには活性化を繰り返した後の試料と当初の合金では違いが見られなかった。このため、水素吸収量の減少は合金表面で水素の解離が阻害されていることによると考えられた。表面の元素分析を行ったところ、活性化を繰り返すことにより、合金表面の酸素量が増加していることが分かった。 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ の構成元素であるジルコニウム、マンガン及びクロムと酸素の相図より、ジルコニウム、マンガンでは酸素を固容するが、クロムは酸化物を生成し酸素を固容しないことが分かった。よって、活性化を繰り返すことにより水素吸収が見られなくなるのは、表面にクロム酸化物が生成し、水素の解離を阻害するため水素吸収が見られなくなることが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] N. Nishimiya, *Mat. Res. Bull.*, 21(1986)1025-1037.
- [2] W. Luo, J. D. Clewley, T. D. Flanagan, W. A. Oates, *J. Alloys Compd.*, 185(1992)321-338.
- [3] T. Kodama, H. Kaminaka, *J. Alloys Compd.*, 234(1996)93-100.
- [4] E. Y. Anikina, V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, 446-447(2007)443-446.
- [5] B. A. Kolachev, A. A. Ilyin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(1996)97-980.
- [6] M. Hara, K. Yudou, E. Kinoshita, K. Okazaki, K. Ichinose, K. Watanabe, M. Matsuyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(2011)12333-12337.
- [7] V. K. Sinha, G. Y. Yu, W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.*, 106(1985)67-77.
- [8] Z. Blazina, R. Trojko, *J. Less-Common Met.*, 133(1987)277-286.

- [9] L. Y. Zhang, A. T. Pedziwiatr, F. Pourarian, W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.*, 68(1987)309-313.
- [10] A. Drasner, Z. Blasina, *J. Less-Common Met.*, 175(1991)103-108.
- [11] F. Pourarian, W. E. Wallace, *J. Solid State Chem.*, 55(1984)181-192.
- [12] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffusion*, 28(2007)498.
- [13] G. Trömel, K. Koch, F. Schaberg, *Erzmetall*, 29(1976)234-237.
- [14] J. R. Taylor, A. T. Dinsdale, *Z. Metallkd.*, 81(1990)354-366.
- [15] J. P. Hajra, *Z. Metallkd.*, 76(1985)709-713.
- [16] 日本化学会編, 「改訂 5 版 化学便覧 基礎編」, 2004, 丸善



## 論文

### バナジウム表面における水素の解離反応速度の バルク中酸素濃度依存性

波多野 雄治<sup>1</sup>, Alexander Livshits<sup>2</sup>, Andrei Busnyuk<sup>2</sup>, Vasily Alimov<sup>2</sup>, 松山 政夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>富山大学水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

<sup>2</sup>Bonch-Bruyevich University,

61 Moika, St. Petersburg 191186, Russia

### Sticking of H<sub>2</sub> on Oxygen-Covered Surface of Vanadium Doped with Oxygen to Various Bulk Concentrations

Yuji Hatano<sup>1</sup>, Alexander Livshits<sup>2</sup>, Andrei Busnyuk<sup>2</sup>, Vasily Alimov<sup>2</sup> and  
Masao Matsuyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama,

Toyama 930-8555, Japan

<sup>2</sup>Bonch-Bruyevich University,

61 Moika, St. Petersburg 191186, Russia

(Received January 31, 2012; accepted March 7, 2012)

#### Abstract

The sticking probability of H<sub>2</sub> on the surface of polycrystalline V covered with oxygen was examined as a function of oxygen concentration in the *bulk metal* (0.4 to 3.3 at.%) at specimen temperatures from 200 to 1000 °C. At all temperatures examined, the sticking probability was strongly dependent on the oxygen concentration in the bulk. Such correlation between the reaction rate of H<sub>2</sub> on the surface and the oxygen concentration in the bulk was attributed to the dependence of concentration of oxygen vacancies (holes in surface oxygen coverage) on the oxygen bulk concentration. The values of sticking probability were relatively high even at the oxygen bulk

concentration of 3.3 at.%; the oxygen coverage on vanadium was rather “holey” even at the oxygen concentration close to the solubility limit. The activation energy for H<sub>2</sub> dissociation on such holes in the coverage was evaluated to be 10 kJ/mol H<sub>2</sub>.

## 1. Introduction

Understanding of reaction mechanism of hydrogen on metal surfaces is important for the development of catalysts, hydrogen permeation membranes and storage materials, non-evaporable getters, low-outgassing materials and so on. The surfaces of these materials, however, are not necessarily clean but covered with nonmetallic impurities such as oxygen, sulfur and carbon in most cases. Therefore, one of the key issues to understand the reaction mechanism is to clarify the reaction centers on the metal surfaces covered with nonmetallic impurities.

If temperature of metal surface,  $T_S$ , is sufficiently high, the equilibrium is attained between the impurity on the surface and in the bulk. According to Langmuir-McLean equation [1], the correlation between the surface impurity coverage,  $\theta_O$ , and the impurity concentration in the bulk,  $C_O$ , is described as

$$\frac{\theta_O}{1-\theta_O} = k_O C_O \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{seg}}}{RT_S}\right), \quad (1)$$

where  $\Delta H_{\text{seg}}$  is the heat of surface segregation of the impurity, and  $k_O$  is the constant coefficient. Usually,  $\Delta H_{\text{seg}}$  takes large negative value, and hence  $\theta_O$  is comparable to unity even at very low  $C_O$ . Nevertheless, a certain portion of the surface,  $1-\theta_O$ , still remains free from the impurity at any  $T_S$  and  $C_O$ . In other words, even a *monolayer* coverage ( $\theta_O \approx 1$ ) contains a definite number of stochastically distributed *holes* (the

surface sites free from the impurity). One can consider two different concepts with regard to the reaction centers on the metal surface covered with nonmetallic impurities.

1. The “*Holes in the coverage*” concept: the surface sites free of impurity (holes in coverage) form active centers. This mechanism appears to be dominant at higher  $T_S$  where, according to Eq. (1), a considerable portion of clean surface opens up. Since  $1-\theta_O$  depends on  $C_O$ , bulk impurity concentration will govern reaction kinetics in this case as demonstrated by Hörz and Fromm [2,3] who reported the clear influence of the bulk concentrations of oxygen and nitrogen on the reactivity of polycrystalline Nb and Ta towards the decomposition of  $C_nH_m$  molecules at  $T_S > 1200$  °C. According to Eq. (1), however, the fraction of coverage holes,  $1-\theta_O$ , is negligible at lower  $T_S$ . For example,  $1-\theta_O$  should be in a range of  $10^{-5}$  at  $T_S \sim 200$  °C in the O–Nb system even at  $C_O$  as low as 0.1 at.% (with  $|\Delta H_{\text{seg}}| = 71$  kJ/mol [4]).

2. The “*Holes in the barrier concept*”: here, holes are regarded to be inherent to the *regular* surface sites covered with impurity [5], i.e. the holes are not the “stochastic” sites with the lack of impurity atoms but such area in *each* surface unit cell where the barrier is lower than in other parts for an incident molecule with particular orientation and internal state. For example, Eibl and Winkler [5,6] who measured the sticking coefficient of  $D_2$  molecules on V(111) covered with oxygen and sulfur at  $T_S = 77$  K and  $T_g = 300$  K, attributed rather large value of sticking coefficient,  $10^{-4}$ , to such holes in barrier ( $T_g$  indicates gas temperature).

In order to understand the type of dominant reaction centers at *relatively low*  $T_S$  where one should expect a virtually saturated coverage ( $\theta_O \approx 1$ ), the sticking probability of  $H_2$ ,  $\alpha_{H_2}$ , on O-covered Nb surface, was measured as a function of  $C_O$  in a wide temperature range including room temperature [7]. The sticking probability of  $H_2$ ,  $\alpha_{H_2}$ ,

was clearly dependent on  $C_O$  at all  $T_S$  examined. Namely,  $\alpha_{H_2}$  was proportional to  $1/C_O^2$ . Therefore, it was concluded that two adjacent oxygen vacancies played the role of reaction centers in  $H_2$  sticking on the O-covered Nb surface even at low  $T_S$ . Such dependence on  $C_O$  has been also observed for the rate constant of recombinative desorption of  $D_2$  from Nb [8].

Preliminary investigation on V containing oxygen showed that  $\alpha_{H_2}$  on the V surface is also dependent on  $C_O$  [9], but details of  $H_2$  reaction have not been understood. In the present study,  $\alpha_{H_2}$  on the V surface is examined in wide ranges of  $C_O$  (0.4 to 3.3 at.%) and  $T_S$  (200 to 1000 °C) by permeation techniques [7], and the mechanism underlying  $H_2$  sticking is discussed by comparing the obtained results with those for Nb acquired in the previous study [7].

## 2. Experimental

The specimen used was a membrane of polycrystalline V (0.1 mm thickness) in tubular shape fabricated from a sheet supplied by ESPI Metals Co., USA. Nominal purity of the specimen was 99.9 mass%.

The permeation experiments were performed in an ultra-high vacuum (UHV) apparatus separated into two chambers by the tubular membrane [7,10]. Both chambers were independently pumped by turbo-molecular pumps and sputter-ion pumps, and the pressure of residual gas was about  $10^{-8}$  Pa. The outside surface of the tubular membrane was exposed to  $H_2$  gas, H atoms or hydrogen plasma, depending on experimental requirements. In the case of exposure to  $H_2$  gas, the temperature of the gas was virtually close to room temperature due to collision with the chamber walls. The permeation flux of hydrogen was measured with a calibrated ionization gauge and a quadrupole mass

analyzer. The specimen was heated resistively, and its temperature was measured by a thermocouple inside the tubular membrane.

After the installation in the apparatus, the specimen surface was sputtered by hydrogen plasma at  $T_S$  in the range from 600 to 1000 °C. The surface analysis by Auger electron spectroscopy (AES) carried out in a different UHV apparatus showed that sulfur was a dominant segregated surface impurity in this temperature range before the sputtering. Nevertheless, long-term sputtering (15 hours) in this range of  $T_S$  resulted in the removal of sulfur, and oxygen became sole surface impurity. The oxygen concentration in the bulk of the specimen was 0.4 at.% after the sputtering treatment. Then oxygen was uniformly introduced into the specimen in a step-by-step manner up to 3.3 at.% by a gas absorption method and subsequent diffusion annealing in UHV. At each step of the oxygen doping, the permeation experiments were carried out by filling the outside chamber with  $H_2$  gas ( $10^{-3}$  to 10 Pa) at  $T_S$  from 200 to 1000 °C. Note that at  $T_S$  and  $C_O$  utilized in this work, oxygen was in solid solution phase [11].

When the upstream and downstream surfaces of membrane are identical, the permeation rate of  $H_2$ ,  $\phi_{H_2}$ , in steady state is expressed as

$$\phi_{H_2} = \frac{1}{2} \alpha_{H_2} \phi_{inc}, \quad (2)$$

where  $\alpha_{H_2}$  is the sticking probability of  $H_2$ , and  $\phi_{inc}$  is incident  $H_2$  flux onto the upstream surface. The incident flux is expressed as  $\phi_{inc} = P / \sqrt{2\pi mkT_g}$  where  $P$  is the pressure of  $H_2$  gas in the outside chamber,  $m$  is the mass of a  $H_2$  molecule, and  $k$  is Boltzmann constant. In this work, identity of upstream and downstream surfaces was confirmed by separate measurements of  $\alpha_{H_2}$  for upstream and downstream surfaces with



the H<sub>2</sub> absorption technique mentioned in Ref. [7]; the values of  $\alpha_{\text{H}_2}$  on upstream and downstream surfaces were always comparable with each other after oxygen doping.

### 3. Results

At all exposure conditions, the change in the permeation rate in a transient state after H<sub>2</sub> introduction in the upstream side showed that the permeation rate was controlled by surface processes (dissociative absorption and recombinative desorption) and not by bulk diffusion process. The diffusivity of hydrogen in V is rather high even at low  $T_S$ . For example, the diffusion coefficient is estimated to be  $1.0 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s at 200 °C from the data recommended by Völkl and Alefeld [12]. Hence, the steady state should be attained within a time scale of few seconds provided that the permeation is controlled by the diffusion process. It took, however, several minutes or more to attain the steady state in the present study. Therefore, it was possible to evaluate the sticking probability,  $\alpha_{\text{H}_2}$ , from the permeation rate in the manner described in Section 2.

Fig. 1 shows the Arrhenius plot of  $\alpha_{\text{H}_2}$  at various oxygen bulk concentrations,  $C_{\text{O}}$ . In this case, the specimen was first heated to 1200 °C, and then  $T_S$  was reduced in a step-by-step manner; the specimen was kept at each temperature for 10 min. It should be noted that  $\alpha_{\text{H}_2}$  clearly decreased with increasing  $C_{\text{O}}$ . On the other hand, no significant change with  $C_{\text{O}}$  was observed in the temperature dependence; two characteristic bends in the plot were observed at around 500 and 300 °C at all  $C_{\text{O}}$  examined. The sticking probability  $\alpha_{\text{H}_2}$  showed weak temperature dependence in a range from 300 to 500 °C, and the slope in this region corresponded to the activation energy of 10 kJ/mol H<sub>2</sub>. A stronger temperature dependence was observed in the regions of  $T_S > 500$  °C and  $T_S < 300$  °C, corresponding to the activation energy of 30 –

35 kJ/mol (Fig. 1). Similar correlation between  $\alpha_{\text{H}_2}$  and  $C_{\text{O}}$  was observed also for a different membrane prepared from a sheet with different nominal purity (99.35 mass%). It was therefore concluded that the dependence of  $\alpha_{\text{H}_2}$  on  $C_{\text{O}}$  is a general property of V-O systems.

In order to check whether the data on  $\alpha_{\text{H}_2}$  shown in Fig. 1 pertain to definite values determined by  $T_{\text{S}}$  and  $C_{\text{O}}$ , the influence of thermal history of the specimen on  $\alpha_{\text{H}_2}$  was examined. That is definitely so in the range of sufficiently high  $T_{\text{S}}$  and  $C_{\text{O}}$  where there is an equilibrium between the surface and bulk oxygen. The establishment of such equilibrium, however, may be very slow at lower  $T_{\text{S}}$  and  $C_{\text{O}}$ , and it is practically never reached. In this range, oxygen coverage, and correspondingly  $\alpha_{\text{H}_2}$ , may be different at the same  $T_{\text{S}}$  and  $C_{\text{O}}$ , depending on thermal history. Figure 2 shows temperature dependencies of  $\alpha_{\text{H}_2}$  at  $C_{\text{O}} = 0.4$  and 1.3 at.% for two different measurement modes. Mode 1 corresponds to the method by which the data shown in

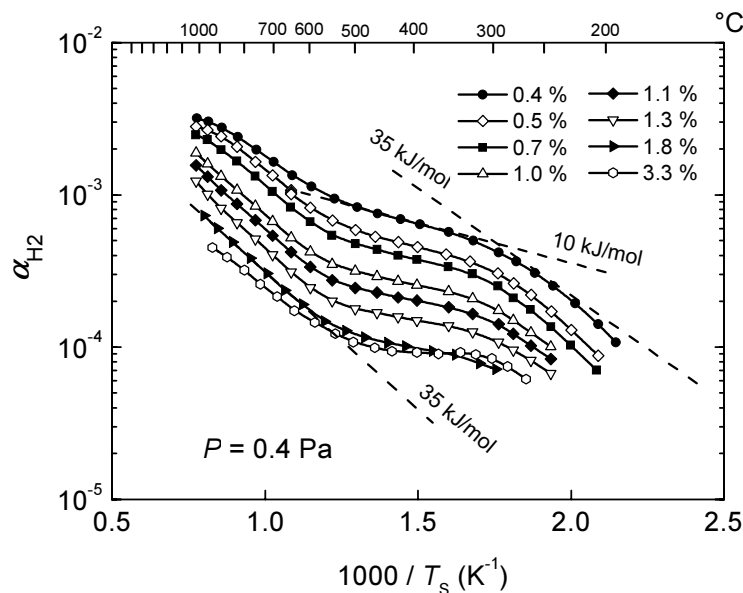


Fig. 1 Temperature dependence of sticking probability  $\alpha_{\text{H}_2}$  on V surface at different oxygen bulk concentration  $C_{\text{O}}$  indicated in the figure. Pressure of  $\text{H}_2$  gas in upstream side was 0.4 Pa.

Fig. 1 were acquired; the specimen was kept at each temperature for 10 min after heating in vacuum at 1200 °C. In mode 2, the specimen was kept at each temperature for much longer time (more than 1 h). No significant difference between the modes 1 and 2 was observed at low  $C_O$  (as shown in Fig. 2 for  $C_O = 0.4$  at.%). At  $1.0 \text{ at.\%} \leq C_O \leq 1.3 \text{ at.\%}$  and  $T_S \geq 800$  °C, however, the permeation rate first reached “quasi” steady state value within 10 min, and then gradually decreased with time to reach “new” stationary rate. Consequently, the value of  $\alpha_{H_2}$  measured in the mode 2 was smaller than those obtained in the mode 1 by ca. factor of 2 as shown in Fig. 2. Such gradual change in  $\alpha_{H_2}$  can be ascribed to gradual increase in the surface oxygen coverage by the segregation from the bulk. The sets of data obtained by the modes 1 and 2, however, showed similar temperature dependence. The difference between the modes 1 and 2 was not observed at  $C_O = 1.8 \text{ at.\%}$  and higher concentrations. It was therefore concluded that

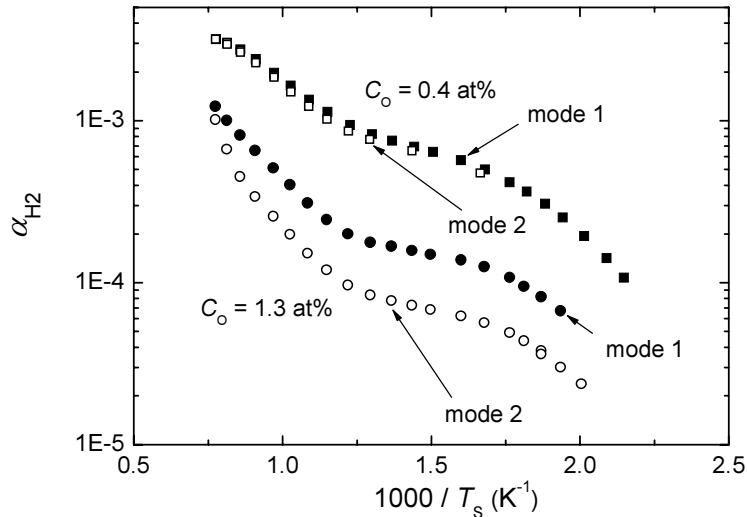


Fig. 2 Influence of thermal history of specimen on  $\alpha_{H_2}$ . Solid symbols refer to  $\alpha_{H_2}$  measured by keeping specimen at given temperatures for 10 min (mode 1), whereas open symbols refer to  $\alpha_{H_2}$  obtained by holding specimen for sufficiently long time (mode 2). Pressure of  $H_2$  gas in upstream side was 0.4 Pa.

the data shown in Fig. 1 are definite values determined by  $T_S$  and  $C_O$  at  $1.0 \text{ at.\%} > C_O$  and  $C_O \geq 1.8 \text{ at.\%}$ , and the values at  $1.0 \text{ at.\%} \leq C_O \leq 1.3 \text{ at.\%}$  correspond to the surface states before the completion of oxygen segregation but show similar temperature dependence as “definite” values. The values of oxygen diffusivity in V reported in Ref. [13] indicated that the segregation should be completed within 1 min at  $C_O = 1.0 \text{ at.\%}$  and  $T_S = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . The rate-limiting step of oxygen surface segregation under the present conditions is not clarified at present.

The sticking probability  $\alpha_{H_2}$  at various  $T_S$  is plotted against  $C_O$  in Fig. 3. No systematic difference was observed at different  $T_S$ , and  $\alpha_{H_2}$  was roughly proportional to  $1/C_O$ . Figure 4 shows comparison of  $\alpha_{H_2}$  between V and Nb at selected  $T_S$ . The values of  $\alpha_{H_2}$  for V are significantly higher than those for Nb. Namely, the effects of oxygen were much weaker for V than for Nb. In the case of the Nb-O system,  $\alpha_{H_2}$  was proportional to  $1/C_O^2$  at  $T_S \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  and to  $1/C_O^{1.5}$  at  $T_S$  below  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [7], while

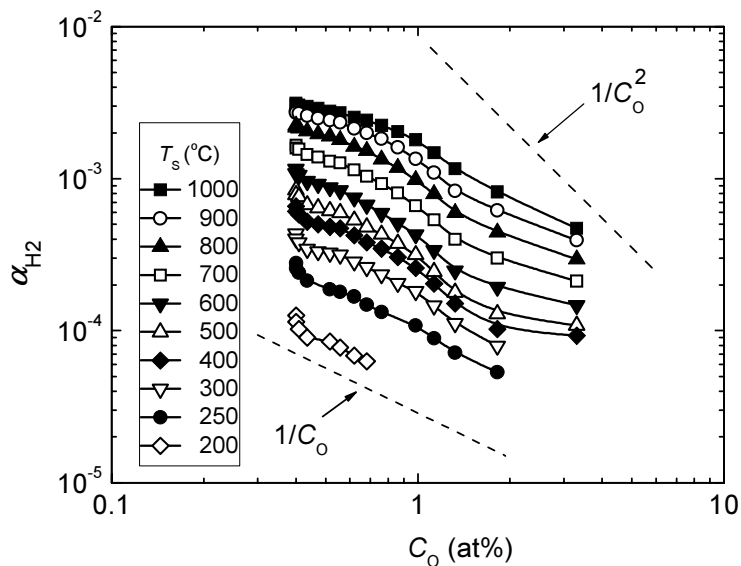


Fig. 3 Dependence of  $\alpha_{H_2}$  on  $C_O$  at various  $T_S$ . Pressure of  $H_2$  gas in upstream side was  $0.4 \text{ Pa}$ .

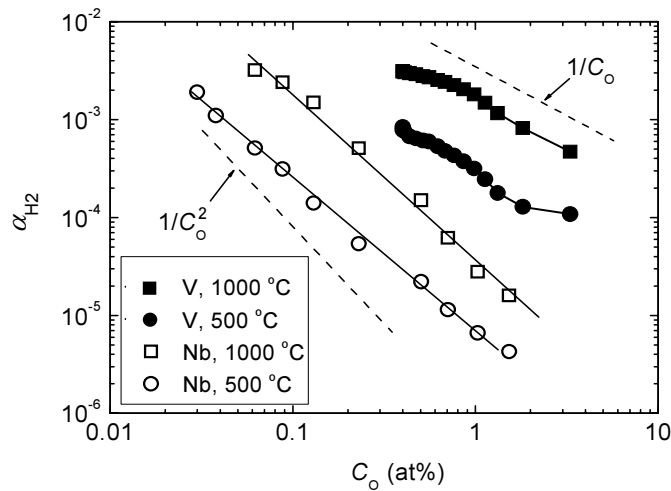


Fig. 4 Comparison of  $\alpha_{\text{H}_2}$  between V and Nb [7].

that on V was proportional to  $1/C_{\text{O}}$  as mentioned above. Namely, the dependence of  $\alpha_{\text{H}_2}$  on  $C_{\text{O}}$  observed for the V-O system was also significantly weaker than that for the Nb-O system.

#### 4. Discussion

The clear dependence of  $\alpha_{\text{H}_2}$  on  $C_{\text{O}}$  indicates that surface defects related to oxygen vacancies play dominant roles of active centers in  $\text{H}_2$  dissociation on the V surface covered with oxygen. Properties of such defects can be understood through the detailed analysis of dependence of  $\alpha_{\text{H}_2}$  on  $T_{\text{s}}$  and  $C_{\text{O}}$ . The Arrhenius plot of  $\alpha_{\text{H}_2}$  (Fig. 1) showed characteristic bends at 500 and 300 °C as mentioned above. Change in slope similar to the bend at 500 °C was also observed in the Arrhenius plot of  $\alpha_{\text{H}_2}$  for the Nb surface (Fig. 3 in Ref. [7]). Hence, the mechanism underlying the high temperature bend in Fig. 1 can be understood by the approach made in the previous study [7].

According to Eq. (1),  $\theta_O \approx 1$  at any  $C_O$  if  $T_S$  is sufficiently low. At certain  $T_S$ ,  $\theta_O$  should start to decrease with increasing temperature. Here, the temperature where  $\theta_O$  starts to decrease,  $T_S^*$ , rises as  $C_O$  increases. In reality, situation when  $\theta_O \approx 1$  is not necessarily reached even at sufficiently low  $T_S$  when  $C_O$  is low. The previous studies for the Nb-O [4, 7, 14] and the Ta-O [14] systems showed that the saturation level of  $\theta_O$  at sufficiently low  $T_S$  decreased with decreasing  $C_O$ . Nevertheless, at higher  $T_S$ ,  $\theta_O$  started to decrease with increasing  $T_S$  as expected from Eq. (1), and  $T_S^*$  rose with  $C_O$ .

The sticking probability  $\alpha_{H_2}$  can be expressed as

$$\alpha_{H_2} = (0.1 - 1) \sigma \exp\left(-\frac{2E_b}{kT}\right), \quad (3)$$

where a multiplier factor of (0.1 - 1) is a typical range of kinetic coefficient (conditioned, e.g., by the preferential sticking of molecules having certain orientations [15]),  $\sigma$  is the active portion of the surface, and  $2E_b$  is the activation energy for sticking on the active centers. Here,  $T$  indicates gas and/or surface temperature controlling the reaction rates, and  $T = T_S$  in the present case. If the active portion of surface,  $\sigma$ , is determined by the sites free from impurity (oxygen in the present case),  $\sigma$  cannot be independent of  $T_S$ : the number of oxygen-free sites,  $1 - \theta_O$ , depends on  $T_S$  (and  $C_O$ ) as described above.

Arrhenius plot of  $\alpha_{H_2}$  for the Nb-O system demonstrated the bend coincided with  $T_S^*$  [7]. Therefore, the sharp increase in  $\alpha_{H_2}$  with  $T_S$  at  $T_S > T_S^*$  was attributed to increase in  $\sigma$ . At  $T_S > T_S^*$ ,  $\alpha_{H_2}$  was proportional to  $1/C_O^2$  as shown in Fig. 4. This observation indicates that the active centers for  $H_2$  sticking are two adjacent oxygen vacancies whose concentration is expressed as  $(1 - \theta_O)^2$ . Namely,  $\sigma = (1 - \theta_O)^2$  in this case. Substitution of Eq. (1) in Eq. (3) by assuming  $\theta_O / (1 - \theta_O) \approx 1 / (1 - \theta_O)$  gives the activation energy for sticking as  $2|\Delta H_{seg}| + 2E_b$ . On the other hand, the oxygen coverage

was constant at  $T_S < T_S^*$ , and the activation energy observed in this region corresponded to  $2E_b$ . The mechanism underlying the correlation of  $\alpha_{H_2} \propto 1/C_O^{1.5}$  at  $T_S < T_S^*$  was discussed in Ref. [7] and is not repeated here.

Although detailed evaluation of the oxygen coverage for the V-O system by AES was impossible due to overlapping of oxygen peak (510 eV) with vanadium peak (511 eV), analogy to the Nb-O system indicates that  $T_S^* \approx 500$  °C for the V-O system. The activation energy at  $T_S > T_S^*$  (30 – 35 kJ/mol) is determined by  $|\Delta H_{\text{seg}}|$  and  $E_b$ , and that at  $T_S < T_S^*$  (10 kJ/mol H<sub>2</sub>) corresponds to  $2E_b$ . This value of  $2E_b$  is close to the activation energy for H<sub>2</sub> sticking on active centers on the O-covered Nb surface [7]. Reduction in  $\alpha_{H_2}$  with increasing  $C_O$  at 300 °C  $< T_S < 500$  °C can be ascribed to an increase in the saturation level of  $\theta_O$  with  $C_O$ . It is implausible that the steeper slope at  $T_S > 500$  °C is due to the activation of H<sub>2</sub> sticking on regular surface sites covered with oxygen because  $\alpha_{H_2}$  was clearly dependent on  $C_O$  even in high  $T_S$  region. In addition, *rapid* cooling from high temperature (1200 °C) resulted in significantly larger values of  $\alpha_{H_2}$  at sufficiently low  $T_S$  (e.g. 200 °C). Such change in  $\alpha_{H_2}$  is possible when the concentration of active centers increased at high  $T_S$  by reduction in  $\theta_O$  and then it was *frozen* by rapid cooling.

The Arrhenius plot of  $\alpha_{H_2}$  for Nb showed only one bend, and the slope was constant at  $T_S < T_S^*$  down to room temperature. Namely, the bend at 300 °C in Fig. 1 was observed only for the V-O system. In order to understand the mechanism underlying this low temperature bend, the pressure dependence of  $\alpha_{H_2}$  was examined. As shown in Fig. 5, no noticeable pressure dependence of  $\alpha_{H_2}$  was observed at  $T_S > 300$  °C. At  $T_S$  below 300 °C, however,  $\alpha_{H_2}$  clearly decreased with increasing H<sub>2</sub> pressure. These observations suggest that the sticking of H<sub>2</sub> at the holes in oxygen

coverage was affected by adsorbed hydrogen or impurities contained in  $H_2$  gas at  $T_S < 300$  °C. Details mechanisms underlying this pressure dependence, however, have not been clarified yet.

The sticking probability  $\alpha_{H_2}$  on the Nb surface was proportional to  $1/C_O^2$  at  $T_S > T_S^*$ , and this observation indicated that two adjacent oxygen vacancies make up active centers for  $H_2$  dissociation. In contrast to Nb,  $\alpha_{H_2}$  on V was proportional to  $1/C_O$ . This correlation suggests that  $\alpha_{H_2}$  was in proportion to  $(1 - \theta_O)$  (Eqs. (1) and (3)). Namely,  $\sigma = (1 - \theta_O)$ . Such correlation may mean that hydrogen molecules dissociates on a single oxygen vacancy. Alternative explanation is that oxygen vacancies on the V surface form clusters, and the total area of those clusters is proportional to  $(1 - \theta_O)$ . Further investigation is required to derive conclusion on this point.

Since  $\alpha_{H_2}$  was totally determined by the dissociation on active centers, no direct information was available from the present results on the dissociation on regular surfaces sites covered with oxygen atoms. Nevertheless, the minimum value of

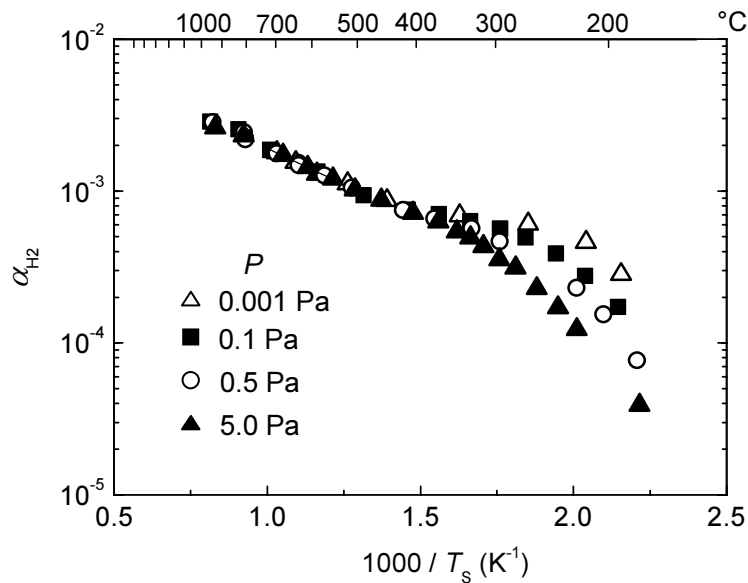


Fig. 5 Temperature dependence of  $\alpha_{H_2}$  on V surface at various  $H_2$  pressures ( $C_O = 0.4$  at.%).



activation energy can be evaluated. Beutl et al. [16] measured the sticking probability of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on the clean V surface and reported that the probability was 0.35 for molecules with translational energy corresponding to room temperature. By taking this value as kinetic coefficient in Eq. (3) and  $\sigma \approx 1$ , the sticking probability on regular surface sites,  $\alpha_{\text{H}_2}^{\text{reg}}$ , can be expressed as  $\alpha_{\text{H}_2}^{\text{reg}} = 0.35 \exp(-\frac{2E_{\text{b}}^{\text{reg}}}{kT_{\text{S}}})$ , where  $2E_{\text{b}}^{\text{reg}}$  is the activation energy for the dissociation on regular surface sites. The value of  $\alpha_{\text{H}_2}$  at  $T_{\text{S}} = 1000$  °C and  $C_{\text{O}} = 3.3$  at.% is  $4.5 \times 10^{-4}$ . Since  $\alpha_{\text{H}_2} \gg \alpha_{\text{H}_2}^{\text{reg}}$ ,  $2E_{\text{b}}^{\text{reg}}$  should be significantly larger than 70 kJ/mol H<sub>2</sub>. The activation energy for H<sub>2</sub> sticking on O-covered sites is larger than that on active centers by at least 7 times.

Eibl and Winkler [5] examined angular and energy distributions of D<sub>2</sub> flux desorbing from V(111) covered with oxygen and sulfur at  $T_{\text{S}} = 950$  K, and reported that desorption flux contains both thermal and hyperthermal contributions. They ascribed this observation to a corrugated potential energy surface. The presence of coverage holes, however, can be alternative interpretation of their results.

## 5. Conclusions

The sticking probability of H<sub>2</sub>,  $\alpha_{\text{H}_2}$ , on the V surface covered with segregated oxygen was examined as functions of the oxygen bulk concentration,  $C_{\text{O}}$ , and the specimen temperature,  $T_{\text{S}}$ . At all  $T_{\text{S}}$  examined,  $\alpha_{\text{H}_2}$  decreased with increasing  $C_{\text{O}}$ . This observation indicates that the main channels of H<sub>2</sub> dissociation was oxygen-free sites inherent to the segregated oxygen coverage. The activation energy for the H<sub>2</sub> sticking on

such active centers was evaluated to be 10 kJ/mol H<sub>2</sub>. The sharp increase in  $\alpha_{\text{H}_2}$  with  $T_s$  was observed at  $T_s > 500$  °C due to increase in portion of oxygen-free sites. The effects of oxygen presently observed for V were much smaller than that for Nb examined in the previous study [7].

### Acknowledgements

This study has been supported in part by Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, 476, Tritium Science and Technology for Fusion Reactor from The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.

### References

- [1] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford (1957) p. 116.
- [2] G. Hörz, H. Kanbach, H. Vetter, *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 145.
- [3] G. Hörz, E. Fromm, *Vacuum*, 33 (1983) 265.
- [4] H. H. Farrell, H. S. Isaaks, M. Strongin, *Surf. Sci.* 38 (1973) 31.
- [5] C. Eibl, A. Winkler, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 834.
- [6] C. Eibl, A. Winkler, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 2002.
- [7] Y. Hatano, K. Watanabe, A. Livshits, A. Busnyuk, V. Alimov, Y. Nakamura, K. Hashizume, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 204707.
- [8] R. Hayakawa, A. Busnyuk, Y. Hatano, A. Livshits, K. Watanabe, *Phys. Scr.* T103 (2003) 113.
- [9] Y. Hatano, A. Busnyuk, A. Livshits, Y. Nakamura, M. Matsuyama, *Fusion Sci. Technol.* 54 (2008) 526.

- [10] A. Livshits, Y. Hatano, V. Alimov, M. Matsuyama, *J. Nucl. Mater.* 363-365 (2007) 801.
- [11] H. Okamoto, *Desk Handbook of Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park (2000) P. 634.
- [12] J. Völkl, G. Alefeld, Diffusion of Hydrogen in Metals, in: *Hydrogen in Metals I*, G. Alefeld, J. Völkl (Eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1978) p. 333.
- [13] R. W. Powers, M. V. Doyle, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 514.
- [14] A. Joshi, M. Strongin, *Scr. Metall.* 8 (1974) 413.
- [15] M. J. Murthy, A. Hodgson, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4199.
- [16] M. Beutl, J. Lesnik, E. Lundgren, C. Konvicka, P. Varga, K. D. Rendulic, *Surf. Sci.* 447 (2000) 245.

## 論 文

### 高密度・低エネルギー重水素プラズマに曝露したタングステンの 表面トリチウム濃度分布

磯部 兼嗣<sup>1)</sup>、V. Kh Alimov<sup>1)</sup>、山西 敏彦<sup>1)</sup>、鳥養 祐二<sup>2)</sup>

- 1) 日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門トリチウム工学研究グループ  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4  
2) 富山大学 水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

Tritium concentration in tungsten surface exposed  
to low-energy, high-flux D plasma

K. Isobe<sup>1)</sup>, V. Kh Alimov<sup>1)</sup>, T. Yamanishi<sup>1)</sup> and Y. Torikai<sup>2)</sup>

- 1) Tritium Technology group, Japan Atomic Energy Agency,  
Tokai-mura Naka-gun, Ibaraki, 319-1195, Japan  
2) Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 13, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

The limits on tritium inventory in the vacuum vessel and the need for prevention of impurity ingress into plasma make plasma-surface interaction on tungsten an important issue. It is well known that plasma exposure on tungsten makes some kinds of blisters on the surface and increases the hydrogen inventory. On the other hands, there is a possibility that plasma exposure would change the characteristic of surface and surface region in tungsten and cause the increase of tritium inventory. To understand the change of tritium inventory in the surface region and surface in tungsten by plasma exposure, tritium concentration in tungsten exposure by low-energy (38eV), high-flux D plasma with was examined with

BIXS after thermal exposure of tritium gas. D plasma exposure was carried out at specimen temperature around 495 and 550K. After that, specimens were exposed to gaseous tritium diluted with deuterium at 473K for 3 hours. The tritium concentration was measured with BIXS. The tritium concentration in surface and surface region was found to be increased by plasma exposure. And its concentration of tungsten exposed at 495 K was estimated to be twice higher than that of as-received tungsten.

## 1. Introduction

Tungsten is one of the candidate materials for plasma-facing components in fusion reactor. The limits on tritium inventory in the vacuum vessel and the need for prevention of impurity ingress into plasma, make plasma-surface interaction on tungsten an important issue. Surface morphology and hydrogen inventory of tungsten after plasma exposure have been studied with many kinds of plasma condition. Most of the results on hydrogen isotope retention and recycling for W have been reviewed by Causey and Venhaus,<sup>1,2</sup> and Skinner et al.<sup>3</sup> It has been found that deuterium plasma exposure to tungsten makes some kinds of blister on the surface and increases the hydrogen inventory.<sup>4-10</sup> On the other hands, there is a possibility that plasma exposure would change the characteristic of surface and surface region in tungsten and cause the increase of tritium inventory. The authors have studied the deuterium depth distribution of tungsten with Nuclear reaction analysis and clarified deuterium depth distribution after D plasma exposure.<sup>10</sup> Especially, deuterium was increased with approaching surface and its concentration was two orders of magnitude higher than that of inner region at 330 K of the fluence of  $10^{26}$  D/m<sup>2</sup>. This result indicated that tritium concentration in the surface and the surface region that was exposed to plasma is important with respect to not only the plasma surface interaction, but also the inventory and the decontamination of tritium in fusion reactor. In case that the hydrogen inventory of tungsten surface and surface region would be increased by plasma exposure, tritium inventory in the vacuum vessel should be taken into account not only hydrogen implantation but also the

increase of hydrogen concentration in surface and surface region by plasma exposure. Beta ray-induced-X ray spectrometry (BIXS) can measure the tritium concentration of surface region in nm order due to the short path of beta-rays released from tritium. On the other hand, this method required tritium and tritium has to be introduced into specimen by using some methods. We have tried to introduce tritium to specimens with thermal exposure of tritium gas and to apply BIXS method to measure the tritium concentration of recrystallized tungsten exposed to D plasma. In this study, tritium concentration of tungsten exposed with low-energy (38eV), high-flux D plasma was examined with BIXS. Tritium concentration measurements were carried out not only in the recrystallized tungsten but also in the ITER grade tungsten that was not exposed to D plasma.

## 2. Experimental

The tungsten specimens exposed to plasma were the recrystallized tungsten (A.L.M.T. Corp., Japan) with 99.99 wt% purity and major impurities (in weight ppm) of Mo and Fe around 10, C and O less than 30. The specimens were finally recrystallized at 2073 K after cut into  $10 \times 10 \times 2$  mm and polishing. Fig. 1 shows the schematic diagram of liner plasma generator used in this study. The plasma was ignited by an electron-emitting filament made of LaB<sub>6</sub> with a shape of a hollow dual-spiral and maintained by an arc discharge power supply applied between the filament (cathode) and grounded chamber wall (anode), being assisted by the confinement coil. The water cooled specimen holder is isolated from the grounded chamber wall so that the specimen can be negatively biased to adjust the energy of ions impinging onto the specimen. The specimen is passively

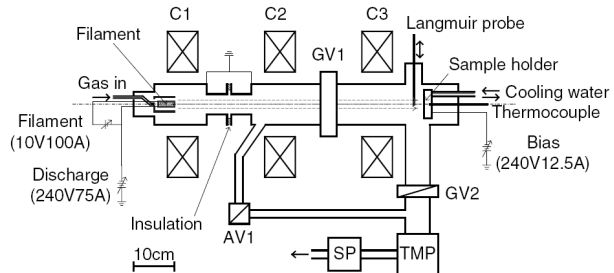


Fig. 1. Schematic view of a linear plasma generator that can produce low-energy and high flux plasmas.

heated by the plasma itself and the temperature rise was adjusted by inserting several mica plates of different thickness between the specimen and the holder. The temperature is monitored using a type K thermocouple tightly pressed to the backside of specimens. The ions species can be controlled by adjusting the operational parameters of plasma generator. In this study, plasma beams highly enriched with a single species of  $D_2^+$  with a ratio of over 80% were obtained, and the main impurity in the plasma was oxygen with a concentration less than 1 ppm. The area of the specimen exposed to the plasma was 9 mm in a diameter, and incident flux and energy were fixed at  $10^{22} D^+/m^2/s$  and 38 eV/D, respectively. D plasma exposure to recrystallized tungsten was carried out at around 495 and 550 K of specimen to the same fluence of  $10^{26} D/m^2$ . The temperature dependence of deuterium inventory of tungsten exposed such conditions have been reported.<sup>10</sup> After plasma exposure, the surface of tungsten specimen was observed with scanning electron microscope (KEYENCE VE-9800) at a tilt angle of 45 °.

Tritium was introduced into the specimens thermally by exposure to hydrogen gas containing tritium. Fig. 2 shows the schematic view of tritium exposure apparatus. The tritium exposure apparatus consisted of a vacuum pumping system, a quartz tube for specimen heating and a tritium source. The tungsten specimens, the tungsten after plasma exposure, as received recrystallized tungsten (non-exposure) and ITER grade tungsten, were placed in quartz tube of specimen heating. ITER grade tungsten (A.L.M.T. Corp., Japan) used in this study were with over 99.96 wt% purity and major impurities (in weight ppm) of Mo and Fe around 3, C and O less than 10. The specimens were finally annealed for

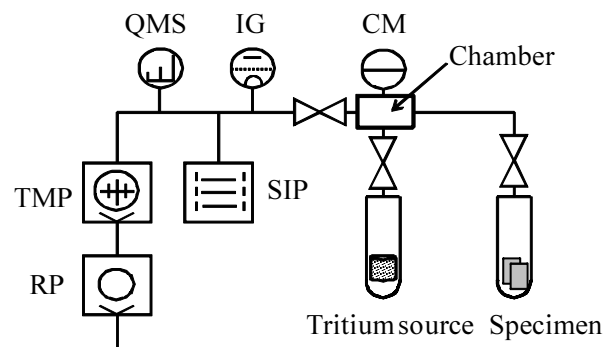


Fig. 2. Schematic view of tritium exposure apparatus.

stress relief after cut into  $10 \times 10 \times 2$  mm and polishing. Glass wool were inserted between each specimen to avoid the contact of each specimen. After the installation of specimen in the heating tube to the apparatus, specimen tube and the apparatus except the tritium source were evacuated by the vacuum pumping system to less than  $10^{-4}$  Pa. Before the tritium exposure, specimens were heated at 473 K for degassing the quartz tube, the glass wool and specimens. At this temperature, we have already confirmed that deuterium in tungsten was not released to the vacuum by thermal desorption spectroscopy. After the high vacuum was obtained, a valve above the specimen heating tube was closed and the tritium source was also heated up after opening the valve above tritium source. Tritium in the source was diluted with deuterium and the tritium concentration is 7.8 %. During the heating of tritium source, the tritium was released into the chamber equipped with CM. The pressure of hydrogen containing tritium reached around 1 kPa, the valve above tritium source was closed. And tritium released into the chamber was introduced into the specimen heating tube by opening the valve above specimen. The exposure of tritium was kept 5 hours. After tritium was re-stored into the tritium source sufficiently, specimens were removed from the tritium exposure apparatus.

BIXS measurement was carried out in the chamber in which Ar gas flowed continuously. Details of the BIXS measurement have been reported.<sup>11</sup> Thin Be plate was used as the window of X-ray detector (CANBERA SSI 50150 Model), because of the energy of X-ray induced by tritium is very low. BIXS measurement of each specimen was continued until the peaks appeared clearly.

### 3. Results

Fig. 3 shows the results of surface observations with SEM after D plasma exposure. On the surface of tungsten exposed at 495 K, two kinds of blister appeared. One type had



larger diameter over 10  $\mu\text{m}$ , and the other had small diameter under 1  $\mu\text{m}$ . On the other hand, there was only one kind of blisters, its diameter was under 1  $\mu\text{m}$ , on the surface of tungsten exposed at 550 K. This temperature dependence of blister morphology has been already reported in [10] and these observations suggested the deuterium inventory of tungsten in this study was the same as the previous study. According to previous results, a maximum deuterium inventory at the  $10^{26}$   $\text{D}/\text{m}^2$  fluence is  $7 \times 10^{21}$   $\text{D}/\text{m}^2$  around 500 K. Over 500 K, the deuterium inventory decreased drastically. And deuterium inventory at around 550 K was one order of magnitude smaller than that for 500 K. Therefore, the deuterium inventory at the exposure temperature of 495 K was considered to be higher than that of 550 K.

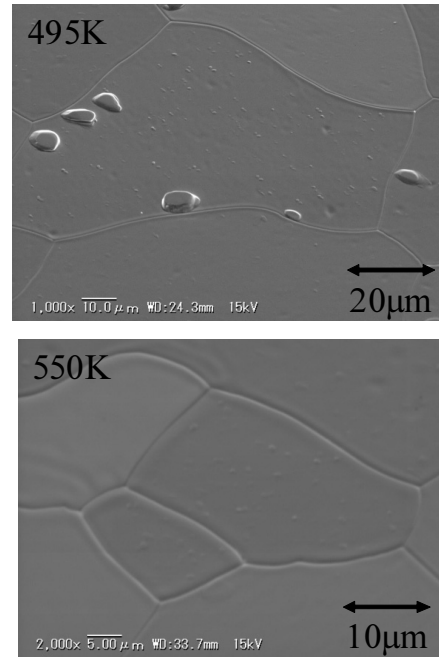


Fig. 3. Surface observations result after D plasma exposure

BIXS measurement results of tungsten exposed to D plasma, as-received recrystallized tungsten and the ITER grade tungsten were shown in Fig. 4. The horizontal axis is the energy of X-rays and the vertical axis is X-ray count rate. Since the BIXS measurement time was different from each other, X-ray count was normalized into counts per second. Two peaks appeared at the energies of 1.8 keV and 3.2 keV in X-ray spectrum. The peaks at 1.8 keV and 3.2 keV are characteristic X-rays of W ( $M\alpha$ ) and Ar ( $K\alpha$ ) respectively. Beta-ray released from tritium induced characteristic X-rays depending on its

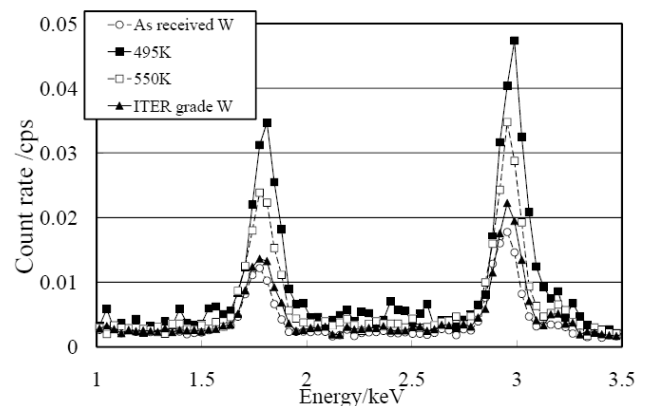


Fig. 4. BIXS measurement results of each specimen

depth. Beta-ray released from tritium on the surface can induce Ar atom in the chamber. Therefore, Ar( $K\alpha$ ) depends on tritium concentration from surface to beta-ray escape depth in tungsten. On the other hand, beta-ray released from tritium in tungsten can excite W atom. Therefore, peak intensity of W ( $M\alpha$ ) x-rays depends on tritium concentration in tungsten from surface to tungsten bulk. Here the maximum depth of tritium inducing Ar( $K\alpha$ ) and W( $M\alpha$ ) x-rays was estimated to be in 20 nm and 500 nm, respectively.<sup>11</sup> So that two peaks as shown in Fig. 4 were obtained by BIXS measurement, tritium existed in tungsten surface to 20 nm depths and to 500 nm depths were obtained successfully by the method of this study. Especially, tritium concentration of surface region of tritium existed in 20 nm depths and of tritium in surface could be clarified by this measurement. According to the count rate of each peak, the count rate of the tungsten exposed at 495 K was the highest. And the count rate of the tungsten exposed at 550 K was the second one. The count rate of ITER grade tungsten was slightly higher than that of as-received recrystallized tungsten. This result agrees with the inventory and NRA results of previous paper.<sup>10</sup> Therefore, BIXS measurement was shown its performance to obtain the tritium concentration on surface and surface region. From the result of fig. 4, tritium concentration in surface region and surface was found to be increased by plasma exposure. In other words, plasma exposure increased the amount of tritium trapping site in tungsten surface region and surface. Therefore, the result of fig. 4 suggested that plasma exposure would increase the tritium inventory of tungsten by not only hydrogen implantation but also the increase of the amount of hydrogen trapping site. The reason of the increase of trapping site could not be clarified in this study. To understand reasons of the increase, the surface condition after plasma exposure and tritium distribution should be clarified in detail.

Here, hydrogen concentration in surface region and surface can be estimated from the count rate of Ar( $K\alpha$ ) x-rays. The count rates from 2.746 keV to 3.404 keV were chosen

for the start of the Ar(K $\alpha$ ) peak and the end of the peak respectively. The count rate subtracted background was summed up between start of the peak and end of the peak. After that, tritium concentration was estimated by radioactivity of Ar(K $\alpha$ ) x-rays. Tritium concentration of as-received tungsten is  $3 \times 10^{14}$  T/cm<sup>2</sup>, tungsten exposed at 495 K is  $7 \times 10^{14}$  T/cm<sup>2</sup> and tungsten exposed at 550 K is  $4 \times 10^{14}$  T/cm<sup>2</sup>, respectively. From this estimation, it was found that the tritium concentration of tungsten exposed at 495 K is about twice higher than that of as-received tungsten and the tritium concentration of tungsten exposed at 550 K is slightly higher than that of as-received tungsten. This estimation of tritium concentration also indicated that plasma exposure increased hydrogen trapping site in surface and surface region and suggested that the amount of trapping site by plasma exposure was reached twice higher than that of as-received tungsten.

#### **4. Conclusions**

To understand the change of the surface region and surface in tungsten by plasma exposure, we have introduced tritium in tungsten specimens by thermal exposure to tritium gas and applied BIXS method to measure the tritium concentration of recrystallized tungsten exposed to D plasma. Two peaks were observed in BIXS measurement and tritium concentration in the surface region and surface in tungsten were successfully obtained. Tritium concentration in the surface region and surface was found to be increased by plasma exposure. And its concentration of tungsten exposed at 495 K was estimated to be twice higher than that of as-received tungsten.

#### **Acknowledgement**

A part of this work is performed with the support and under the auspices of the Hydrogen Isotope Research center, University of Toyama Collaborative research program.

## References

- (1) R. A. Causey and T. J. Venhaus, Phys. Scripta, **T94** (2001) 9.
- (2) R. A. Causey, J. Nucl. Mater., **300** (2002) 91.
- (3) C. H. Skinner, A. A. Haasz, V. Kh. Alimov, et al., Fusion Sci. Technol., **54** (2008) 891.
- (4) G. -N. Luo, W. M. Shu, M. Nishi, J. Nucl. Mater., **347** (2005) 111.
- (5) G. -N. Luo, W. M. Shu, M. Nishi, Fusion Eng. Design, **81** (2006) 957.
- (6) W. M. Shu, A. Kawasuso, Y. Miwa, E. Wakai, G.-N. Luo, T. Yamanishi, Physica Scripta, **T128** (2007) 96.
- (7) V. Kh. Alimov, J. Roth, Physica Scripta, **T128** (2007) 6.
- (8) W. M. Shu, G. -N. Luo, T. Yamanishi, J. Nucl. Mater., **367-370** (2007) 1463.
- (9) W. M. Shu, E. Wakai, T. Yamanishi, Nucl. Fusion, **47** (2007) 201.
- (10) V. Kh. Alimov, W. M. Shu, J. Roth and et al., Physica Scripta, **T138** (2009) 014048.
- (11) M. Matsuyama, S. Nakagawa, M. Enyama and et al., J. Nucl. Mater., **329-333** (2004) 752-756.



## 技術報告

### トリチウム曝露時にスペーサーとして用いられたタンタル線の除染

阿部信介, 松山政夫

富山大学 水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山県富山市五福 3190

### **Decontamination of Tantalum Wire Loaded with Samples as Spacer During a Tritium Exposure.**

Shinsuke Abe and Masao Matsuyama

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

(Received November 24, 2011; accepted March 9, 2012)

#### **Abstract**

A tantalum wire was contaminated with tritium unexpectedly generated during a tritium exposure experiment on ceramic materials. The amount of tritium retention in the tantalum wire was estimated to be 13.3 GBq, and 88% of this amount was recovered as tritium gas by heating at 943 K. After additional evacuation at the same temperature, a part of the wire was dissolved in an aqueous solution of hydrofluoric acid. The result showed that heating was able to decrease the residual amount of tritium in the tantalum wire finally to 564 kBq. Subsequently, a part of the tantalum wire was immersed in pure water for about one month to examine the effect of water decontamination. This removed 37% of the residual tritium in the tantalum wire. Altogether the contamination level decreased to 355 kBq, which was  $2.7 \times 10^{-3}$  % of the initial tritium amount in the wire.

## 1. 緒言

水素同位体科学研究センター（以下センター）の共同利用・共同研究において、高濃度トリチウムガスを用いた各種材料の曝露実験が多く行われている。トリチウムガス曝露実験において、実験者がセンター担当者に事前にタンタル線を用いることを知らせずに、試料間の接触を防ぐスペーサーとしてタンタル線を用い、曝露中にトリチウムガスの大部分がタンタル線に吸蔵されてしまうということが起こった。このような高濃度トリチウムによる汚染物が発生した場合、そのまま廃棄することは不可能であり、汚染物からトリチウムの回収および除染を行った上で廃棄する必要がある。今回、トリチウムを吸蔵したタンタル線からのトリチウムの回収及び除染を試みたので、ここに除染状況について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 トリチウム曝露

トリチウムガスへの曝露は超高真空装置内で行われた。実験対象であるトリチウム曝露用の酸化試料と共に、直径が 370  $\mu\text{m}$ 、重量 1.2335 g のタンタル線が真空装置に取付けられた石英製容器内に入れられた。トリチウムに曝露する前に室温から 50 K 刻みで 1023 K まで温度を上げて真空排気を行った。加熱排気後、トリチウムを貯蔵したゲッターを加熱して、所定圧のトリチウムガスを石英製容器に供給した。トリチウムへの曝露は 723 K で 5 時間行った。トリチウムガスへの曝露終了後、石英製容器の温度を室温まで低下させ、石英製容器内のトリチウムガスの圧力を測定した。その後、トリチウム曝露で用いたトリチウムガスをトリチウム貯蔵ゲッターに吸蔵させて回収を行った。ここで、本実験に用いたトリチウムガスは、D-T 混合ガスで T 濃度は 16.9 %、導入した圧力は 865 Pa だった。トリチウム濃度は松山らによって報告された小容量電離箱法を用いて測定した[1]。トリチウム曝露の開始時と終了後の圧力差よりタンタル線及び実験試料に吸蔵されたトリチウム量を見積もり、イメージングプレートによる像撮影より実験試料に吸着されたトリチウム量を見積もった。

### 2.2 BIXS の測定

トリチウム保持状況の定性分析と内部分布の検討のために、 $\beta$  線誘起 X 線測定法 (BIXS) による X 線の測定を行った[2]。まず初めに Ge 検出器の検出部付近に Ar ガスを満たした上、タンタル線をセットしてトリチウムの壊変によって放出された  $\beta$  線によって誘起された特性 X 線および、 $\beta$  線の減速によって放出される制動 X 線を所定時間測定した。X 線測定は長さ約 1 cm に切り出し

た3片のタンタル線を平行に配置して測定を行い、その重量は0.0890 gであった。このような測定は、①トリチウムガス曝露後のタンタル線、②これを943 Kで加熱排気した後のタンタル線、及び③加熱排気による除染後229日経過したところで行われた。また、一方、加熱排気後のタンタル線を長さ約1 cm、重量0.0209 gを切り取り、水浸漬後及びこののち216日後経過したところでX線測定を行った。

### 2.3 加熱によるトリチウムの脱離

タンタル線に吸蔵されたトリチウムを可能な限り回収するために真空加熱を行った。加熱温度は873 Kから段階的に昇温し、各温度での脱離量が少なくなるごとに温度を上げた。最高温度943 Kで2時間保持し、タンタル線から脱離したガスの圧力を記録した後、ゲッターに吸蔵させるというプロセスを何度か行いトリチウムの回収を行った。脱離トリチウムの圧力が5 Paに満たなくなったところで、イオンポンプで連続的に3.5時間の加熱排気を行い、室温まで冷却した。

### 2.4 トリチウム量の測定

加熱によるトリチウムの回収及び真空排気を行った後、タンタル線中に残存するトリチウム量を評価するために、所定量(0.0029 g)のフッ化水素酸と硝酸の混合溶液でTaを溶解させ、この溶液にイオン交換水及び液体シンチレーターを混合してLSC-LB5で測定を行った。

### 2.5 水浸漬によるトリチウムの脱離

加熱排気を終えた後、水浸漬による更なるトリチウムの除染を試みた。タンタル線より0.0209 gを切り出し、1 mlのイオン交換水に室温で1日浸す。そのイオン交換水を液体シンチレーターと混合して測定溶液を調整し、液体シンチレーションカウンター(LSC-LB5)により水中へ移行したトリチウム量を測定した。このプロセスを何度も繰り返し、総水中移行量を求めた。

## 3.結果と考察

### 3.1 トリチウムの吸蔵

曝露開始時の圧力と曝露終了時の圧力の差よりタンタル線へのトリチウム吸蔵量を求めた。曝露開始時の圧力及び容積は867 Pa, 107.7 cm<sup>3</sup>で、終了時の圧力及び容積は24 Pa, 140.0 cm<sup>3</sup>であった。これらの条件より導入時の曝露容器内のトリチウム全量は13.7 GBqとなり、曝露終了時の試料セル内の残トリチウム量は0.495 GBqとなった。これらの差より、タンタル線内及び実験試料に吸蔵されたトリチウム量は13.3 GBqと見積もった。イメージングプレートによる像撮影の



結果より見積もられた実験試料に吸着されたトリチウム量は、トリチウムが含まれる厚さを  $\beta$ 線の平均飛程とした場合のトリチウム量は 80 kBq, 実験試料の中心まで一様にトリチウムが含まれているとした場合のトリチウム量は 0.47 GBq だった。圧力減少より求めたトリチウム吸蔵量に対して実験試料に吸着したと考えられるトリチウム量は最大でも 3.5% であるため、トリチウムの大部分はタンタル線に吸蔵されたことが確認された。

BIXS 測定から得られたタンタル線の X 線スペクトルを Fig. 1 に示す。X 線スペクトルの全てのピークは Ta 及び Ar の特性 X 線と同定された。Ar( $K\alpha$ ), Ta( $M\alpha$ )および Ta( $L\alpha$ )線のピークの計数率は、それぞれ 66.5 cpm, 223.3 cpm, および 96.4 cpm であった (Table 1 参照)。トリチウムより放射される  $\beta$ 線の Ta 中での最大飛程が約 300 nm であることから、Ar( $K\alpha$ )線は表面から約 300 nm の深さまでの表面層のトリチウムに起因するものである。また、質量減弱係数より求めた Ta( $M\alpha$ )および Ta( $L\alpha$ )線の脱出深さは、それぞれ 20  $\mu\text{m}$ , 170  $\mu\text{m}$  だった。ここで、脱出深さは X 線の強度が 1/10 になる深さとした。今回用いた Ta 線の直径が 370  $\mu\text{m}$  であることから、特性 X 線を検出できる有効体積は Ta( $M\alpha$ )および Ta( $L\alpha$ )線で、それぞれ 20%, 99% となった。即ち、Ta( $L\alpha$ )線の強度変化を追跡することにより、タンタル線内のトリチウム量変化を評価し得る。また、強度は弱くなるが、Ta( $L\alpha$ )線よりもさらに高エネルギー側に Ta( $L\beta_2$ )線が観測される。Ta( $L\beta_2$ )線の脱出深さを計算すると 200  $\mu\text{m}$  となった。そのため、Ta( $L\beta_2$ )線によってタンタル線の中心部までの影響を確認することができる。このタンタル線で Ta( $L\beta_2$ )線の強度が十分に高いということは、中心付近までトリチウム量が多いことを示唆している。

Fig.1 の 1~14 keV の間に存在する約 7 keV をピークとするなだらかな山は  $\beta$ 線が減速した際に放出された制動 X 線である。そのため、制動 X 線は、タンタル線の内部から放射される X 線である。このタンタル線の制動 X 線の計数率は 1013 cpm であり、タンタル線内部のトリチウム量が多いことを表している。これは特性 X 線での考察と同じ結果である。

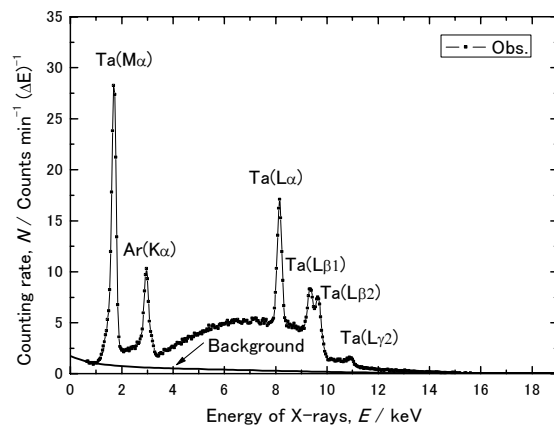


Fig. 1. X-ray spectrum observed for tritium absorbed tantalum.

Table 1. Peak intensity of Ta(M $\alpha$ ), Ar(K $\alpha$ ) and Ta(L $\alpha$ ) determined from X-ray spectra

	Peak intensity (cpm)		
	Ta(M $\alpha$ )	Ar(K $\alpha$ )	Ta(L $\alpha$ )
After exposing to tritium	223.3	66.52	96.4
After evacuation by ion pump (943 K)	8.00	20.43	1.13
After water immersion	2.35	0.88	0.55
After 229 days from vacuum heating	4.14	9.33	0.99
After 216 days from water immersion.	1.77	4.02	0.43

### 3.2 加熱操作によるトリチウムの回収および除染

タンタル線内に吸蔵されたトリチウムの加熱法による回収および除染を試みた。まず、温度が 300 K 及び 973 K の場合のタンタルの平衡解離圧を見積もった。今回トリチウムを吸蔵したタンタル線の水素同位体/タンタル比を見積もると 0.01 となる。文献[3]より、組成の最も近い TaH<sub>0.05</sub> の  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を用いてそれぞれの温度での平衡解離圧を見積もった結果、300 K の時は約 58 kPa, 973 K の時は 94 kPa となった。温度を上昇させることによって平衡解離圧が上昇するため、加熱は内部の水素同位体を脱離させるのに有効である。Table.2 に加熱により脱離したトリチウムガスの総圧力より見積もったトリチウム回収量を示す。今回、トリチウムガスの回収操作は 38 回行った。その結果、総量として 11.7 GBq のトリチウムを回収することができた。吸蔵量と脱離量の差から求めた残存トリチウム量は 1.6 GBq であり、加熱によって少なくとも 87.8% のトリチウムを回収できた。最終的には圧力を測定できない程度 (<5Pa) の脱離になっていったため、943 K で加熱しながらイオンポンプで排気した。そのため、実際には回収した量以上のトリチウムが脱離している。加熱による回収操作からタンタル線中のトリチウム残留量を正確に評価することが困難であるので、フッ化水素酸による溶解法によって求めた。その結果、全トリチウム量は 564 kBq であった。

これは、ガス圧力より求めた残存トリチウム量、1.6GBq と比べて非常に少ない量である。この大きな差が生まれた理由は 2 つ考えられる。1 つは同時に曝露した実験試料へ吸着したトリチウム量である。もう 1 つは、最後に行った加熱排気によるものである。最初に、実験試料へのトリ

チウムの吸着について考える。イメージングプレートによって見積もられた実験試料へのトリチウム吸着量は、トリチウムが含まれる厚さを $\beta$ 線の平均飛程とした場合には 80 kBq, 実験試料の中心まで一様にトリチウムが含まれているとした場合には 0.47 GBq であった。次にイオンポンプへの排気について考える。イオンポンプでの総排気量  $Q$  ( $\text{Pa}\cdot\text{l}$ ) は以下の式で表される。

$$Q = S \times P \times t \quad (1)$$

ここで,  $S$  ( $\text{l/s}$ ):イオンポンプの排気速度,  $P$  ( $\text{Pa}$ ), 試料セルの圧力,  $t$  ( $\text{s}$ ): 排気時間である。排気速度は 5 ( $\text{l/s}$ ), 試料セルの平均圧力は  $2.5 \times 10^{-5}$  Pa, そして排気時間は 12600 秒としてトリチウムのイオンポンプへの総排気量を求めると 0.29 GBq となった。実験試料への吸着量とイオンポンプへの排気量を合計すると, 最少で 0.29 GBq, 最大で 0.75 GBq となった。これは、ガス圧力より求めた残存トリチウム量, 1.6GBq と比較して最大に見積もった場合約 1/2、最少に見積もった場合 1/5.5 になる。

次に, 943 K で加熱排気を行った後のタンタル線の BIXS スペクトルを Fig. 2 に示す。なお, 測定試料は Fig. 1 と同一のものである。Ar( $K\alpha$ ), Ta( $M\alpha$ )および Ta( $L\alpha$ )ピークの計数率は, それぞれ 20.4 cpm, 8.0 cpm および 1.13 cpm であった

(Table 1 参照)。加熱操作以降は Ta( $L\beta_1$ ), Ta( $L\beta_2$ )および Ta( $L\gamma$ )といった高エネルギー側の特性 X 線は見られなかった。曝露直後に比べ, Ar( $K\alpha$ ), Ta( $M\alpha$ )および Ta( $L\alpha$ )のピーク強度はおよそ 1/3, 1/30 および 1/85 に低下した。このことは, 表面層, 20  $\mu\text{m}$  まで, 170  $\mu\text{m}$  までの 3 つの領域で表面から深部に行くに従ってトリチウム量の減少が大きいことを示している。

また, 制動 X 線の計数率は 25.2 cpm と, 1/40 に減少した。制動 X 線はタンタル線の内部から放出されるため, 内部のトリチウム量が大幅に減少したことを意味する。

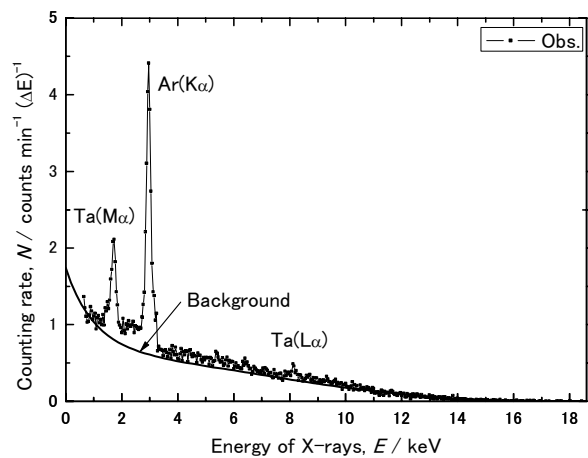


Fig. 2. X-ray spectrum observed for tantalum after vacuum heating.

Table 2. Amount of tritium recovered by heating from tantalum.

	Temperature / K				Total
	873	903	923	943	
Recovered amount / GBq	2.14	4.91	2.14	2.48	11.7

### 3.3 水浸漬

溶解法で測定された 564 kBq のトリチウムを含んだ重量 1.2335 g のタンタル線から 0.0209 g を切り出して水浸漬を行った。0.0209 g のタンタル線に含まれるトリチウム量は 9.56 kBq である。Fig. 3 に、加熱排気後に室温で水浸漬が終了した後 80 時間経過したタンタル線の BIXS スペクトルを示す。Ta(Mα), Ar(Kα) および Ta(Lα) ピークの計数率は、それぞれ 2.35 cpm, 0.88 cpm および 0.55 cpm であった (Table 1 参照)。水浸漬を行ったタンタル線で BIXS 測定に用いた重量は 0.0209 g, 吸蔵直後及び加熱脱離後に BIXS 測定に用いたタンタル線の重量が 0.0870g と、測定に用いた量が違うため、重量の変化を加味して水浸漬前後の BIXS 測定の結果をしてみる。水浸漬を行ったタンタル線の Ta(Mα), Ar(Kα) および Ta(Lα) ピークの計数率は 0.0870g のタンタル線があるとする、それぞれ 9.79 cpm, 3.67 cpm および 2.23 cpm となった。Ta(Mα) および Ta(Lα) の計数率は水浸漬前後ではほぼ同じであった。一方、Ar(Kα) ピークの計数率は、水浸漬することで約 1/6 に減少した。このことは、Ar(Kα) ピークに寄与する表面層のトリチウム量が減少し、また 20 μm までの Ta(Mα) に寄与するトリチウムの量はほぼ変わらないことを意味する。即ち、表面層のトラップサイトに捕獲されていたトリチウムのみが水に移行したことを示している。その際の水の中への溶出量を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。トリチウムの総溶出量と浸漬時間の関係は以下の式でフィッティングできた。

$$A = \{ 2400 \times (1 - \exp(-t/70)) \} + \{ 2300 \times (1 - \exp(-t/1000)) \} \quad (2)$$

上記の式は約 200 時間で脱離が終わる成分と、少しずつ脱離が続く 2 つの成分で表現できる。前者は表面にあるトリチウムが脱離する成分 (Fig. 4 の破線)、後者が内部から拡散し水中へと移行する成分 (Fig. 4 の点線) ではないかと考えられる。また、図より明らかなように、750 時間の水浸漬除染で 3.6 kBq のトリチウムを除去することができた。このトリチウム量は、除去前に含まれていたトリチウム量 (9.56 kBq) の約 37% にあたる。

破線の成分は約 200 時間で上限に達するため、除染を促進するためには内部からの拡散によるものと考えられる成分の速度を促進する必要がある。水中への移行速度には内部からの拡散速度のみが影響していると仮定する。また、タンタル中の拡散係数は以下のような式で表される。

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 $E_d$ は拡散の活性化エネルギー、 $D_0$ は無限温度での限界拡散係数で、 $T$ は温度を表わす。この式をみると、温度の変化によって拡散係数が変化するため、加熱による効果を考える。水浸漬は室温(295K)で行った。これを例えば 323 K, 373 K で行った場合の変化を計算した。なお、 $E_d$ は以下のような式によって求めた。

$$E_d = (3.7 - 1.6r) \times 1000 \quad (4)$$

ここで、 $r$ は水素とタンタルの原子数の比 (H/Ta) である[3]。温度を室温から 323 K にした場合、拡散係数は 1.7 倍、室温から 373 K にした場合、3.7 倍となり、加熱による効果は数倍程度期待できることが予測された。

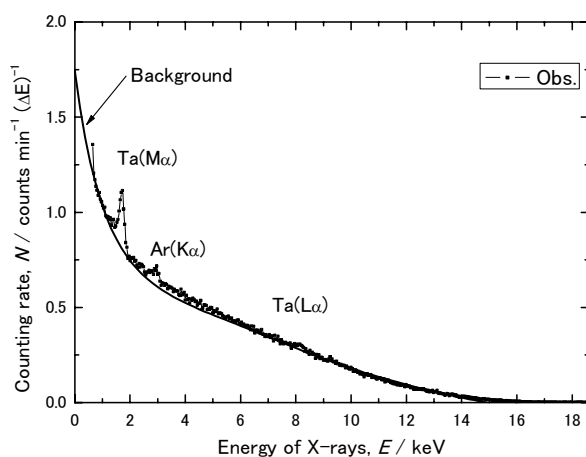


Fig. 3. X-ray spectrum observed for tantalum after elapsed of 80 hours from end of water immersion.

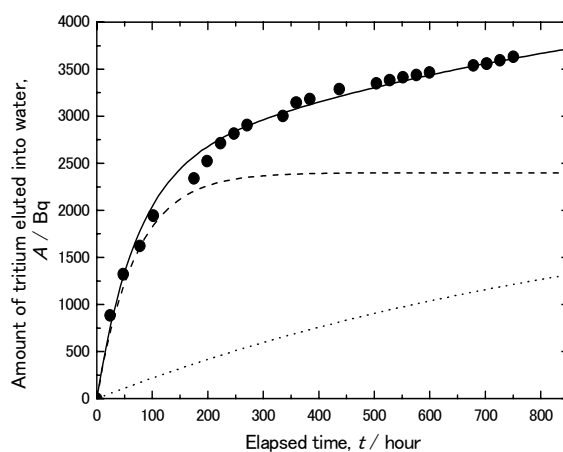


Fig. 4. Relation between immersion time of tantalum into water and amount of tritium eluted into water. The plots were fitted as solid line, which describes the sum of broken line and dotted line.

### 3.4 空気中保管

加熱排気から 229 日間空気中で保管した後の BIXS スペクトルを Fig. 5 に示す。Ta(Mα)および Ar(Kα)ピーク強度はそれぞれ 4.14 cpm, 9.33 cpm であった (Table 1 参照)。943 K での加熱排気直後のタンタル線と比較すると、ピーク強度は両ピークとも約 50%減少していた。

これは、表面層および 20 $\mu$ m までの層におけるトリチウム量の減少の割合が同じで、内部分布は加熱操作直後から殆ど変化しないことによると考えられる。

水浸漬を行ったタンタル線を 212 日間空気中で常温保管した後に BIXS 測定を行った結果を Fig.

6に示す。Ta(M $\alpha$ )およびAr(K $\alpha$ )ピークの計数率は1.77 cpm, 4.02 cpm だった (Table 1 参照)。水浸漬直後の BIXS スペクトルでは表面層のトリチウム量が減少し、内部のトリチウム量は水浸漬前と比べてほぼ変わらないという結果であった。この後、空气中で保管することにより表面層のトリチウム量が増加しており、20  $\mu\text{m}$  までのトリチウム量はほぼ変わっていなかった。水浸漬により表面層のトリチウムが除去されても、長時間の経過で内部のトリチウムが拡散し、表面層のトラップサイトに捕獲されて表面層のトリチウム量が多くなったと考えられる。トリチウムに汚染されたステンレス鋼において、エッチングにより表面層のトリチウムを除去したステンレス鋼で同様の事例が鳥養らにより報告されている[4]。表面層のトリチウムを除染した金属に対して特別な操作をせずとも時間の経過と共に表面層のトリチウム量が増加するため、表面層の除染を行ったトリチウム汚染金属を長期間保管する際には表面の再汚染に対する注意が必要である。

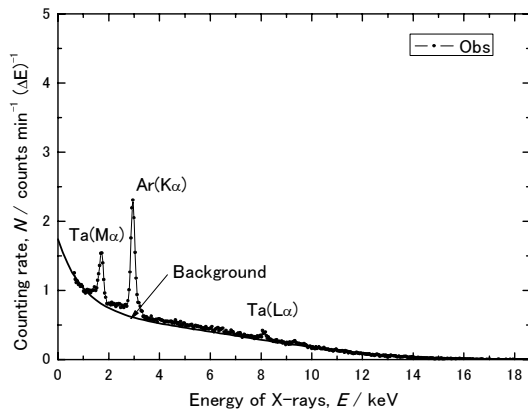


Fig. 5. X-ray spectrum observed for tantalum after 229 days from detritiation by vacuum heating.

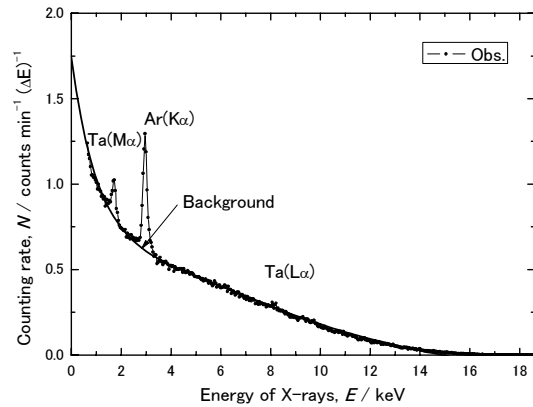


Fig. 6. X-ray spectrum observed for tantalum after 216 days from end of water immersion.

### 3.5 廃棄基準との比較

日本アイソトープ協会の廃棄基準では、回収容器1本(50 l)あたり、総量で400 MBqとなっている[5]。今回の回収操作及び加熱排気による除染では457 kBq/gまで除染することができたことから、今回発生したタンタル線の廃棄物の総量、1.2335 gでは564 kBqとなり、回収容器に廃棄可能になったと言える。

一方、イギリスにおける低レベル放射性廃棄物( $\beta$ 核種)の基準と比較してみると[6]、その基準(Low Level Waste: LLW)は12 MBq/kgである。今回の943 Kで3.5時間保持という条件での除染では、457 MBq/kgまで除染できたが、この基準を満たすには更に1/40程度除去する必要がある。即ち、更に高温、長時間の加熱排気、あるいは他の方法を検討する必要があると考えられる。例えば、文献[6]で示されているような、水素による同位体交換反応を用いた除染も有効であると考



えられるため、今後の課題としたい。

#### 4. まとめ

今回、高濃度のトリチウムで汚染されたタンタル線からのトリチウムの回収および除染を試みた。13.3GBqのトリチウムを吸蔵したタンタル線を加熱することで11.7 GBqのトリチウムを回収し、これは吸蔵したトリチウム量の87.8%に相当する。943 Kで3.5時間加熱排気することで、残存トリチウム量を564kBqまで除染することができた。この残存トリチウム量は吸蔵したトリチウム量13.3 GBqの0.004%にあたり、回収終了後のトリチウム量1.6 GBqの0.04%である。また、そのタンタル線の水浸漬することで残存トリチウム量の約37%を除染することができた。BIXSスペクトルより、加熱による除染では内部のトリチウムを除去することができ、水浸漬ではタンタル線表面のトリチウムを更に除去できたことが確認された。水浸漬を行ったタンタル線を約212日間空気中で保管することによって、トリチウムの内部分布が加熱による除染を行った直後と同じような状態になることが知られ、保管に際して注意が必要である。

日本の廃棄基準と比較すると、十分に廃棄可能なレベルまで除染を行うことが出来た。しかし、日本の基準よりも厳しいイギリスの低レベル放射性廃棄物の基準と比較すると、除染は十分ではなかったため、さらなる除染方法の検討が必要である。

今回の事例が起こったのは、実験が始まるまでにタンタルが同時に封入されていることをセンターの担当者が知らされていなかったため、実験者及びセンター担当者間の打ち合わせの不足が原因である。今後このような事例を起こさないためにも、共同研究を行う際は実験者とセンター担当者間の打ち合わせを現在よりも緊密に行なっていく必要がある。

#### 参考文献

- [1] M. Matsuyama and K. Watanabe: Fusion Eng. Des. **18** (1991) 91
- [2] M. Matsuyama, T. Murai, K. Yoshida, K. Watanabe, H. Iwakiri and N. Yoshida J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 729
- [3] W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, (“Metal Hydrides”, Academic Press, 1968)
- [4] Y. Torikai, D. Murata, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe, M. Matsuyama J. Nucl. Mater. **363-365** (2007) 462-466
- [5] 日本アイソトープ協会 RI 廃棄物の集荷について:  
[http://www.jrias.or.jp/index.cfm/6,1633,c,html/1633/20070529\\_panfu.pdf](http://www.jrias.or.jp/index.cfm/6,1633,c,html/1633/20070529_panfu.pdf)
- [6] A. N. Prevezentsev, A. C. Bell, J. Williams and P. D. Brennan Fusion Eng. Des. **83** (2008) 1364
- [6] A. N. Prevezentsev, A. C. Bell, J. Williams and P. D. Brennan Fusion Eng. Des. **83** (2008) 1364

## ノート

### 金属水素化物用交流磁束計の構築とその性能評価

赤丸悟士、岡崎圭祐、原 正憲、松山政夫  
富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Construction of Alternating-Current Magnetometer for Metal Hydride and Its Performance Tests

Satoshi Akamaru, Keisuke Okazaki, Masanori Hara, and Masao Matsuyama

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

(Received November 21, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

An alternating-current magnetometer was assembled to measure the magnetic susceptibility of metal hydride in hydrogen atmosphere, and its performance tests were carried out. The magnetometer was designed to be integrated into the conventional pressure-composition-temperature (PCT) measurement system without any reconstruction. Calibration of the magnetometer was performed using a paramagnetic  $Gd_2O_3$  powder, and it gave a linear relationship between the output signal and the magnetic moment of  $Gd_2O_3$  powder. The magnetic susceptibility of  $PdH_x$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) was measured simultaneously with the PCT curve. The magnetic susceptibility of Pd hydride decreased with increasing hydrogen concentration in Pd and finally reached zero at the hydrogen concentration above 0.65. The behavior of magnetic susceptibility and PCT curves quantitatively agreed with the previously reported values.

#### 1. 緒言

金属水素化物は水素貯蔵材料としての応用が期待されており、多種多様な材料開発及びその水素吸収放出特性に関する基礎研究が盛んに行われている。一方で金属水素化物の物性（電磁気、熱、光物性など）を利用した応用研究[1,2]も行われているが、水素貯蔵材料関連の研究と比較すると少ない。その一つの要因として、金属水素化物の物性に関する基礎



研究が少ないことが考えられる。

金属の磁気特性は、古くから様々な工業製品に応用されている。また、現在においても磁性材料の性能向上を目指した開発研究が行われている。材料開発の観点から見ると、金属水素化物は結晶の構造変化を引き起こすことから、磁気特性の制御或いは新たな特性の発現に利用できると考えられる。しかし、金属水素化物は水素吸収により多くが微粉化し、大気中に取り出す際に表面酸化の影響を受けるため、金属水素化物に対する磁気特性の正確な測定が困難であった。

そこで本報告では、水素吸収放出特性の評価に用いられている、圧力-組成-温度特性 (PCT) 測定装置から金属水素化物を取り出すことなく、水素ガス雰囲気中にて、水素化物の磁気特性を測定するため、PCT 測定装置に容易に組み込める交流磁束計の構築を行い、その性能評価を Pd 粉末を用いて行った。

## 2. 交流磁束計の原理と装置の構築

### 2.1. 複素磁化率

はじめに交流磁場下での磁化率について簡単に説明する[3]。磁場の方向が周期的に変化する交流磁場下に試料がある場合、試料の磁化率  $\chi$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) は複素磁化率  $\hat{\chi}$  として以下のよう記述される。

$$\hat{\chi} = \chi' - j\chi'' \quad \dots(1)$$

ここで、 $j$  は虚数単位を表す。一般に  $\chi'$  は磁気応答の周波数依存性を示し、 $\chi''$  は磁性体内の共鳴・緩和現象による磁気応答の遅れを示している。なお、ここでは SI 単位系 ( $E$ - $B$  対応) を用いて全ての式を記述する。交流磁場  $\hat{H}$  ( $\text{Am}^{-1}$ ) 下での磁化率  $\hat{\chi}$ 、試料中の磁束密度  $\hat{B}$  ( $\text{Wb}/\text{m}^2$ )、及び試料の質量磁化  $\hat{M}$  ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ ) との関係は静磁場下での関係と変わらず、

$$\hat{B} = \mu_0(1 + \hat{\chi})\hat{H}, \quad \hat{M} = \hat{\chi}\hat{H} \quad \dots(2, 3)$$

となる。ここで、 $\mu_0$  は真空中の透磁率を示す。交流磁場  $\hat{H}$  の角振動数を  $\omega$  ( $2\pi/\text{sec}$ ) とすると、 $\hat{H}$  及び  $\hat{B}$  は以下のように記述される。

$$\hat{H} = H_0 \exp \omega t \quad \dots(4)$$

$$\hat{B} = B_0 \exp(\omega t - \delta) \quad \dots(5)$$

$H_0$  及び  $B_0$  はそれぞれの振幅の大きさであり、 $t$  (sec) は時間である。 $\hat{B}$  に入っている  $\delta$  は、 $H_0$  からの位相の遅れを示す。上記したように、位相の遅れは  $\chi''$  に関連する項であり、 $\omega$  が小さければ  $\delta$  はほぼ 0 となる。つまりこの状況下では、 $\chi'$  は静磁場下での磁化率  $\chi$  と一致することが知られている。(2)-(5)式を用いると、 $\chi'$  及び  $\chi''$  は以下のように記述される。

$$\mu_0(1 + \hat{\chi}) = \frac{\hat{B}}{\hat{H}} = \frac{B_0 \exp(\omega t - \delta)}{H_0 \exp \omega t} = \frac{B_0}{H_0} \exp(-\delta) = \frac{B_0}{H_0} (\cos(-\delta) + j \sin(-\delta)) \quad \dots(6)$$

$$\chi' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \cos \delta - 1 \quad \dots(7)$$

$$\chi'' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \sin \delta \quad \dots(8)$$

つまり、 $\chi'$  及び  $\chi''$  は試料中の磁束密度  $\hat{B}$  の交流磁場  $\hat{H}$  と同じ位相を持つ成分と、 $90^\circ$  だけ位相の遅れた成分を測定することで求めることができる。

## 2.2 交流磁束計の原理

交流磁束計では、交流磁場下での試料中の磁束密度の変化をソレノイドコイルへの誘導起電力として検出する。その原理を以下に説明する[4]。交流磁場発生用として用いる半径  $a$ 、長さ  $l$ 、線巻き数  $N_1$  の中空のソレノイドコイル 1 (リアクタンス  $L_1$ ) に以下の交流電圧  $\hat{V}_1$  を印加する。

$$\hat{V}_1 = V_0 \exp j\omega t \quad \dots(9)$$

$V_0$  は交流電圧の振幅である。このときソレノイドコイル 1 に流れる電流  $\hat{I}_1$  は、

$$\hat{I}_1 = \frac{\hat{V}_1}{\hat{Z}_1} = \frac{V_0 \exp j\omega t}{R_1 + j\omega L_1} = \frac{V_0}{\sqrt{R_1^2 + (\omega L_1)^2}} \exp j(\omega t - \theta_1) \quad \dots(10)$$

$$\text{但し、} \theta_1 = \tan^{-1} \frac{\omega L_1}{R} \quad \dots(11)$$

となる。ここで、 $\hat{Z}_1$  はソレノイドコイル 1 の複素インピーダンス、 $R_1$  はソレノイドコイル 1 の電気抵抗である。この電流  $\hat{I}_1$  により、ソレノイドコイル 1 の端から距離  $x$  の場所に発生する磁場  $\hat{H}_1$  は、空のコイル中の磁束密度  $\hat{B}_1$  より以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \frac{\hat{B}_1}{\mu_0} = \frac{N_1 \hat{I}_1}{2l} \left( \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{l-x}{\sqrt{a^2 + (l-x)^2}} \right) \\ &= \frac{N_1}{2l} \left( \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{l-x}{\sqrt{a^2 + (l-x)^2}} \right) \frac{V_0}{\sqrt{R_1^2 + (\omega L_1)^2}} \exp j(\omega t - \theta_1) \end{aligned} \quad \dots(12)$$

この交流磁場の下でソレノイドコイル 1 の中心部 ( $x=l/2$ ) に複素磁化率  $\hat{\chi}_1$  の試料を密につめた場合、試料中の磁束密度  $\hat{B}_{1m}$  は以下のように書き表される。

$$\begin{aligned} \hat{B}_{1m} &= \mu_0 (1 + \hat{\chi}_1) \hat{H}_1 \\ &= \mu_0 (1 + \hat{\chi}_1) \frac{N}{2\sqrt{4a^2 + l^2}} \frac{V_0}{\sqrt{R_1^2 + (\omega L_1)^2}} \exp j(\omega t - \theta_1) \end{aligned} \quad \dots(13)$$

この磁束密度の変化により、ソレノイドコイル 1 に重ねて巻いたソレノイドコイル 2 には以下の誘導起電力  $\hat{V}_{2m}$  が発生する。

$$\begin{aligned} \hat{V}_{2m} &= -S_2 \frac{d\hat{B}_{1m}}{dt} \\ &= (1 + |\hat{\chi}_1| \exp(-j\delta)) \frac{\mu_0 N S \omega}{2\sqrt{4a^2 + l^2}} \frac{V_0}{\sqrt{R_1^2 + (\omega L_1)^2}} \exp j\left(\omega t - \theta_1 - \frac{\pi}{2}\right) \dots(14) \end{aligned}$$

この式は先頭の括弧中の二つの項に分けられ、前の項は交流磁場が起こす（試料が無い場合の）誘導起電力、後の項は試料中の磁束密度の変化に起因した誘導起電力となっている。これより、試料を詰めた際の誘導起電力から、試料が無い場合の誘導起電力を引くことにより、試料の複素磁化率の大きさ  $|\hat{\chi}_1|$  及び位相のずれ  $\delta$ （或いは  $\chi'$  及び  $\chi''$ ）に関する情報を得ることができる。

### 2.3 交流磁束計の概要

測定装置の概略を図 1 に示す。図中の破線で囲まれた部分が、今回構築した交流磁束計であり、その他の部分は既存の PCT 測定装置である。交流磁束計を既存の水素吸収放出測定装置に組み込む際は、試料管以外は装置の改造を必要としない。また、交流磁束計と PCT 測定装置は互いに独立に使用可能である。

交流磁束計は交流信号発信機（DF1906, NF 回路設計ブロック）及びロックインアンプ（Model 5210, SEIKO Instruments）、そして内径 8 mm、外径 10 mm の石英管に巻いた 3 つのソレノイドコイルより構成される。図 1 中に記載した交流磁束計のソレノイドコイルのうち、左側のソレノイドコイル 1 が交流磁場発生用であり、右側の 2 つのソレノイドコイル 2、3 が試料の誘導起電力測定用である。

ソレノイドコイル 2 と 3 は、交流磁場発生時にコイルの中が空の状態ではほぼ同じ出力が得られ、両者の出力の差分がほぼ 0 になるように巻き数を調整してある。つまり試料測定時は、片方のソレノイドコイルに試料を配置し、もう片方の空のソレノイドコイルから発生する出力を差し引くことで、試料の磁化率に起因した誘導起電力のみを取り出す。しかし実際には、空の状態でのソレノイドコイル 2 及び 3 の出力は完全に一致せず、結果として両者の差分の出力をロックインアンプで測定すると、一定の誘導起電力  $V_{back}$  が検出される。つまり実際に試料を測定した場合、ソレノイドコイル 2 に試料を設置しソレノイドコイル 2 の出力からソレノイドコイル 3 の出力を差し

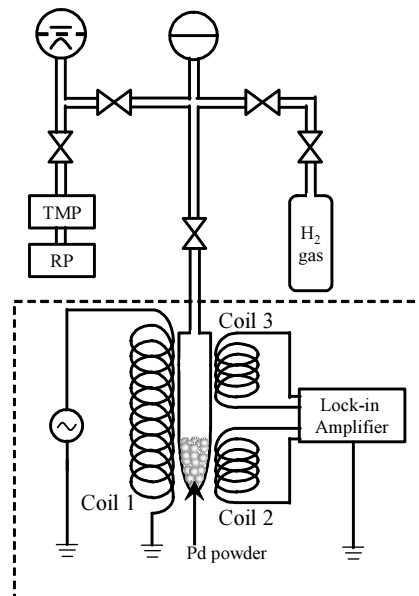


Fig. 1. Schematic view of alternating current susceptometer and conventional PCT measurement system.

引いた誘導起電力  $V_{2in}$  を測定すると、

$$V_{2in} = V_{back} + V_{sample} \quad \dots(15)$$

となる。つまり、 $V_{2in}$  は試料に起因した誘導起電力  $V_{sample}$  に  $V_{back}$  が加わった値となる。この  $V_{back}$  を取り除くため、 $V_{2in}$  を測定した後、試料をソレノイドコイル 3 に移動し、 $V_{2in}$  を測定した場合と同じように、ソレノイドコイル 2 の出力からソレノイドコイル 3 の出力を差し引いた誘導起電力  $V_{3in}$  を測定する。

$$V_{3in} = V_{back} - V_{sample} \quad \dots(16)$$

(15)式及び(16)式より、 $V_{2in}$  から  $V_{3in}$  を引いた値  $\Delta V$  は  $V_{sample}$  のみの出力となることがわかる。本測定では以上の手法を用いて  $\Delta V$  を測定した。その際、試料位置の移動はソレノイドコイル全体を移動することにより行った。また、今回誘導起電力の検出に用いるロックインアンプでは、交流電圧の振幅及び参照信号（ここではソレノイドコイル 1 により発生する交流磁場）からの位相のずれを同時に測定可能であり、この機能を用いて、 $\chi'$  に比例する参照信号と同位相の出力  $\Delta V_x$ 、および  $\chi''$  に比例する  $90^\circ$  遅れた位相の出力  $\Delta V_y$  を求めた。

#### 2.4 交流磁束計の校正

測定した誘導起電力から磁化率への変換は、予め磁化率が既知である標準試料により得られる誘導起電力と磁化率の関係を用いておこなった。今回は標準試料として  $Gd_2O_3$  粉末を用いた。所定の重量の  $Gd_2O_3$  粉末をつめた長さ 10 mm 程度のテフロン製の筒を、 $Gd_2O_3$  粉末の重量を変えて 5 種類作成し、それぞれの誘導起電力を測定した。測定例として  $Gd_2O_3$  粉末 45.4 mg の測定時の誘導起電力の変化を図 2 に示す。図 2 に示した誘導起電力はソレノイドコイル 2 からソレノイドコイル 3 の出力を差し引いた値であり、更にロックインアンプにより交流磁場と同位相の  $V_x$ 、及び位相が  $90^\circ$  遅れた  $V_y$  を分離して測定した結果である。また、図 2 の①の領域がソレノイドコイル 2 に試料を配置した場合の出力（(15)式の  $V_{2in}$  に相当）、②の領域がソレノイドコイル 3 に試料を配置した場合の出力（(16)式の  $V_{3in}$  に相当）である。これより、 $V_{back}$  として  $V_x$  で  $-510 \mu V$ 、 $V_y$  で  $280 \mu V$  程度の出力があることがわかる。これがソレノイドコイル 2 及び 3 のアンバランス分の出力となる。試料の磁化率に対応する、①と②の差分  $\Delta V$  は、 $\Delta V_x$  で  $14.1 \mu V$  出力されるのに対して、 $\Delta V_y$  ではほとんど 0 となる。つまり、今回用いた周波数では、位相のずれはほぼ 0 となり、 $V_x$  より求める  $\chi'$  の値は静磁場下での磁化率  $\chi$  にほぼ一致するといえる。この  $\Delta V$  と  $Gd_2O_3$  の重量の関係測定した結果を図 3 に示す。測定は各重量で 5 回行った。この結果より、 $\Delta V_x$  は  $Gd_2O_3$  の重量に対して直線関係、 $\Delta V_y$  は全領域でほぼ 0 であるとわかる。 $\Delta V_x$  の直線を最小二乗法により近似することで、図 3 中に示す式が得られた。 $Gd_2O_3$  の磁化率は室温で  $1.74 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$  であることが知られており[5]、この値と最小二乗法により得られた直線の式から、下記の誘導起電力  $\Delta V_x$  ( $\mu V$ ) と磁化率  $\chi$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) の関係式を得た。

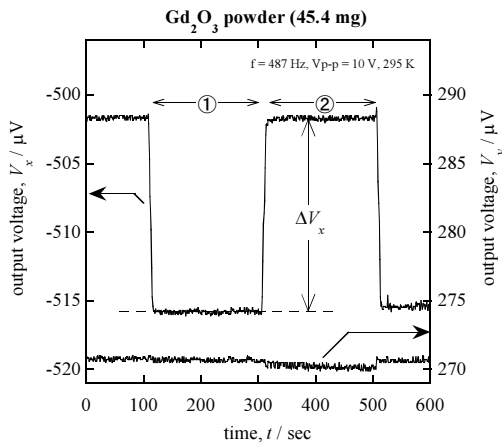


Fig. 2. Typical measurement result of in-phase and out-of-phase output voltage for 45.4 mg Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

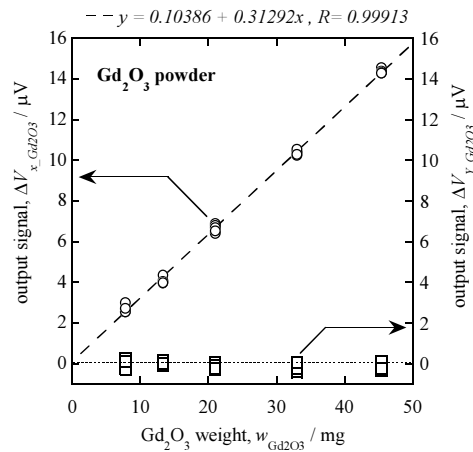


Fig. 3. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weight dependence of output signal,  $\Delta V_x$  and  $\Delta V_y$ . The dashed line shows the result by least squared fit to  $\Delta V_x$ .

$$\chi = \frac{(\Delta V_x - 0.10386)}{0.31292} \times 1.74 \times 10^{-6} \times \frac{1}{W} \quad \dots(17)$$

ここで、 $W$  (mg)は測定試料の重量を示す。Pd 水素化物の測定により得られた $\Delta V_x$ はこの式を用いて磁化率に変換した。また、各重量で測定した 5 点の標準偏差を求めると、最大で  $0.208 \mu\text{V}$  であった。標準偏差の 2 倍を分解能とすると、Pd 測定時での装置の分解能は上式より  $2.17 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$  と見積もられた。

### (5) Pd 水素化物の測定

測定試料である Pd (99.9%、ニラコ) は、板状のものをセラミックやすりで粉末状に加工したものを用いた。その後、PCT 測定装置に取り付けた石英セル中に、約 1 g の粉末 Pd を入れ、セル中を  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下まで排気した。その後、活性化処理として 523 K で 2 h の加熱排気を行い、冷却後の状態を水素濃度  $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0$  とした。ここから Pd に一定量の H<sub>2</sub> ガスを導入し、Pd 水素化物と気相の H<sub>2</sub> ガスが平衡に達したのちに、上記装置により Pd 水素化物の誘導起電力を測定した。これを、平衡圧が 0.1 MPa 程度になるまで繰り返し行った。誘導起電力の測定は、295 ~ 300 K の室温にて、ソレノイドコイル 1 に周波数 487 Hz、交流振幅  $V_{p-p}$  (最大値と最小値の差) 10 V の交流電圧を印加することで行った。

## 3. 実験結果

図 4 に交流磁束計を用いて測定した Pd 水素化物の $\Delta V_x$ 及び $\Delta V_y$ の水素濃度依存性、及び平衡圧の水素濃度依存性を示す。Pd の平衡圧は $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0.05$  以上 0.6 未満ではほぼ一定の値を示し、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] > 0.6$  で急激に増加した。この傾向は過去に測定された結果[6]とよく一致した。

平衡圧と同時に測定した $\Delta V_x$  および $\Delta V_y$  については、 $\Delta V_x$  は水素濃度が高くなるに従い単調に減少し、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0.65$  ではほぼ 0 に到達した。また、それ以上の水素濃度では $\Delta V_x$  は

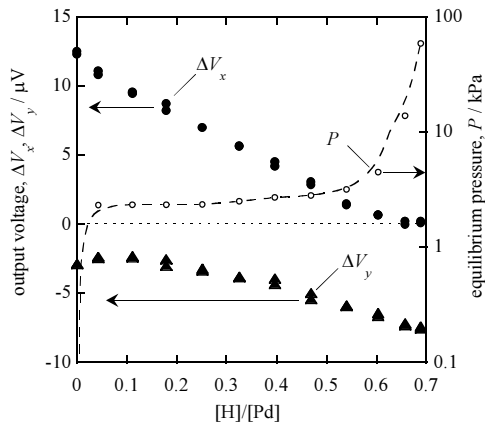


Fig. 4. Hydrogen concentration dependence of output signal and equilibrium pressure for Pd hydride. The dashed line for equilibrium pressure is guide to the eye.

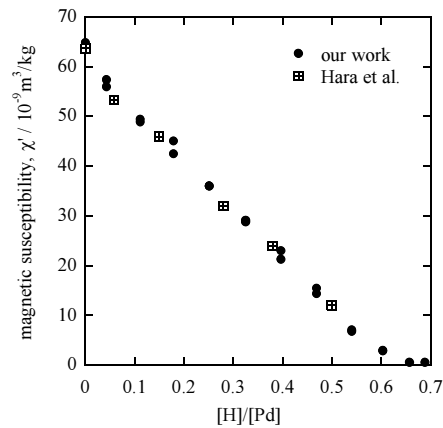


Fig. 5. Hydrogen concentration dependence of magnetic susceptibility of Pd hydride. The figure includes the data reported by Hara et al.[5]

変化しなかった。一方、 $\Delta V_y$ は $[H]/[Pd] = 0.2$ 程度までほぼ一定であり、0ではない有限の値を示した。 $[H]/[Pd] > 0.2$ では、 $\Delta V_y$ は $[H]/[Pd]$ の増加に従い単調減少し、 $\Delta V_x$ がほぼ0となる $[H]/[Pd] = 0.65$ 以上においても単調減少し0にはならなかった。前述したように、今回実験で用いた交流磁場の振動数は十分小さいと考えられ、またPdはPauli常磁性であり大きな磁気モーメントを持たないことから、 $\Delta V_y = 0$ を示すはずである。この $\Delta V_y$ が有限の値を示す原因として、交流磁場中において試料中に発生する誘導電流による影響が考えられる。つまり、Pd水素化物の水素濃度が増加することでPd粉末が膨張し粉末同士の結合が改善されるため、誘導電流のパスが長く構築できるようになり、結果として誘導電流により発生する磁束が大きくなるためではないかと推察できる。但し、これらの解析は更なる詳細な測定及び解析が必要となるため、現時点ではこれ以上の検討は行わない。

図5に(17)式を用いて $\Delta V_x$ の値を磁化率 $\chi$ に変換した結果を示す。あわせてSQUID磁束計を用いて測定された過去の測定結果[7]を示した。今回測定された結果と、過去に測定された結果は、定量的によく一致した。以上より、今回構築した交流磁束計により水素化物の磁化率が測定可能であることが示された。

#### 4. まとめ

金属水素化物測定用交流磁束計を作製し、その性能評価を行った。作製した交流磁束計は、試料を水素雰囲気より取り出すことなく測定ができるよう、既存のPCT測定装置を改造せずに取り付けられるよう設計した。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いて磁束計の校正を行ったところ、測定電圧とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量の間でよい直線関係が得られ、これより、測定電圧から磁化率への変換式及び磁束計の分解能 $2.17 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた。本装置を用いてPd水素化物の磁化率測定を行った結果、過去に報告された値と定量的によく一致した。以上より、交流磁束計を用いた金属水素化物の磁化率測定が十分可能であることが示された。

## Reference

- [1] K. Fukamichi, A. Fujita, and S. Fujieda, *Journal of Alloys and Compounds* **408-412** (2006) 307-312.
- [2] F. J. A. den Broeder, S. J. van der Molen, M. Kremers, J. N. Huiberts, D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, W. H. Huisman, N. J. Koeman, B. Dam, J. H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R. M. N. Hanzen, R. M. Jungblut, P. A. Duine, and R. Griessen, *Nature* **394** (1998) 656-658.
- [3] 日本化学会編、新実験科学講座 3 基礎技術 2 磁気 (丸善、1976) p.97-109.
- [4] M. Nikolo, *American Journal of Physics* **63** (1995) 57-65.
- [5] L. Sagnotti, P. Rochette, M. Jackson, F. Vadeboin, J. Dinarès-Turell, A. Winkler, and “Mag-Net” Science Team, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **138** (2003) 25-38.
- [6] E. Wicke and H. Brodowsky: G. Alefeld and J. Völkl (Eds.), *Hydrogen in Metals II. Application-oriented Properties*, (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [7] M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Watanabe, K. Nishimura, K. Mori, M. Matsuyama, *Materials Transactions* **47** (2006) 2373-2376.



---

---

編集委員	阿部孝之	草開清志
	櫛座圭太郎	佐伯淳
	鈴木炎	田口明
	鳥養祐二	波多野雄治
	原正憲	松山政夫

---

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 第31巻

---

平成24年3月 日 印刷

平成24年3月 日 発行

編集兼発行者

富山大学水素同位体科学研究センター

富山市五福3190

印刷所 株式会社スカラファクトリー

富山市住吉町1-5-18

電話 076-424-1755

---