

プラズマと材料の非平衡反応による水素同位体分離の実証

Demonstration of hydrogen isotope separation using non-equilibrium reaction between plasma and material

助成年度 令和5年度研究助成
助成番号 MZR2023008
研究期間 2023/04/01 ~ 2024/03/31
代表研究者 小林 真 (Makoto Kobayashi)
自然科学研究機構 核融合科学研究所 研究部
キーワード 水素同位体、透過、プラズマ

1. 研究の背景と目的

水素をエネルギー媒体として活用する水素社会においては、大量の水素が生成、輸送、消費される。水素の安定同位体には軽水素 (H) 及び重水素 (D) があり、重水素の存在比は約 0.02% と微量である。重水素は化学や生物学、製薬、半導体製造プロセスなど様々な分野で利用される価値の高い物質であるが、軽水素中から僅かに存在する重水素を分離するには大きなプラント、または大きなエネルギーが必要であるため、非常に高価である。そこで本研究ではコンパクトで効率的な軽水素・重水素の分離手法を開発することで、水素社会において大量に取り扱う水素から重水素を分離・抽出・利用する付加価値の高い社会システム構築へ貢献することを目的とする。

2. 研究の内容・方法

本研究ではプラズマと材料の非平衡的相互作用を応用した水素同位体分離法について実験的に評価する。水素同位体拡散係数の高いニオブなどの金属箔に負電圧を印加することで電場によ

りプラズマ中の水素同位体イオンを加速し、金属箔に入射させる。金属箔中に注入された水素同位体は内部を拡散して入射面と反対の面（裏面）に到達し脱離する。この一連の現象は透過現象と呼ばれる。金属箔表面に金属酸化物層が存在すると、プラズマ中の水素同位体はその運動エネルギーにより酸化物層を貫通して金属箔内部へ注入されるが、この際、質量差に起因して、軽水素・重水素で打ち込み深さが異なると共に、酸化物層へ付与されるエネルギーが異なる。この結果、軽水素・重水素で、酸化物層最表面における水素同位体を含んだ分子（例えば H_2O など）の生成（スパッタリング）効率に大きな差異が生じる [1]。また、軽水素は重水素と比べて金属箔内での拡散係数が大きく、これらが相乗すれば、重水素は入射面へ再放出、軽水素は材料を透過することで、水素同位体分離が可能となると期待される。

本研究では、水素同位体混合プラズマを、酸化物層を有した金属箔サンプルに曝露し、プラズマ中の水素同位体比と透過する水素同位体比を比較することで同位体分離能の定量評価を行う。

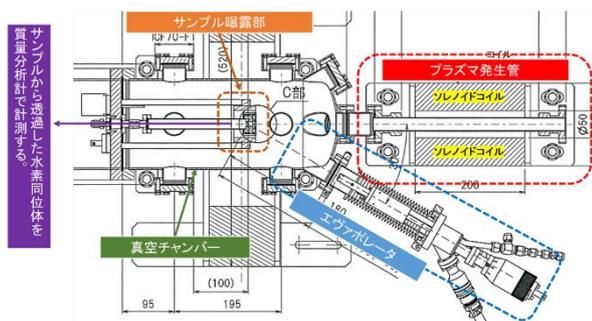


図1 使用した実験装置システムの概要

実験は図1に示す真空チャンバーを用いた。本装置は、真空チャンバーに水素同位体プラズマ発生管が取り付けられており、チャンバー内部にサンプル曝露部が設置された構造である。サンプル曝露部ではOリングにより金属箔をタイトに緊縛し、ヒーターにより温調する。水素同位体プラズマ発生管に水素同位体ガスを導入し、高周波加熱により発生したプラズマはサンプル入射面に到達し注入される。この面とは逆の面(背面)側は、サンプルにより真空チャンバーと隔絶されており、真空排気が可能である。これにより、プラズマ曝露によりサンプルを透過した水素同位体を別の真空系に取り付けた質量分析計(QMS)にて計測することが可能である。

実験では、 $25\mu\text{m}$ 厚の純ニオブ箔を試料とし、図2(a)のようにサンプル曝露部に取り付けた。ニオブ表面には自然に酸化層が形成することが

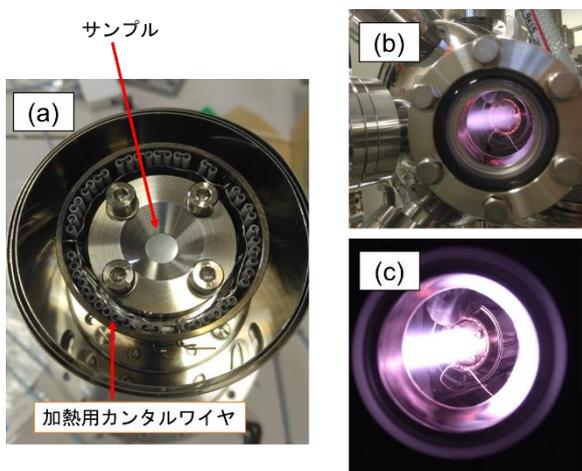


図2 (a) サンプルの設置状況、(b、c) 水素プラズマ曝露中のチャンバー内部の様子

知られており[2]、水素同位体透過速度も速いことから選択した。チャンバー全体を真空排気し、試料を 600°C 程度まで加熱し不純物を除去した後、チャンバー内部に水素同位体(H_2 , D_2)ガスを導入した。さらに、必要に応じてプラズマ点火用にアルゴン(Ar)ガス、酸化層形成用酸素ガス(O_2)も導入した。これらのガスはマスフローコントローラによって所定の流量となるように設定し、排気流量を調整することでチャンバー内の圧力を制御した。 H_2 プラズマ曝露中のチャンバー内部の様子を図2(b),(c)に示す。実験ではプラズマの点火状態を維持しつつ、供給ガスを切り替えた際の水素同位体透過速度の時間変化を調べた。

3. 研究の成果

プラズマ曝露に駆動される水素同位体の透過挙動の基礎データを収集することを目的として、サンプルへの印加電圧と定常状態の水素同位体透過速度の関係について調べた。図3は軽水素プラズマ曝露中の、サンプル印加電圧と、プラズマの曝露によるサンプルに印加された電流値、及びQMSにおけるmass2(H_2)シグナルの関係を示している。ここで、mass2(H_2)シグナルは軽水素の透過速度に相当する。印加電圧が正の領域ではサンプルに電子が流入する。この領域における急峻な H_2 透過速度の上昇は、サンプル表面付近で電子の衝突により励起した中性粒子(H)に起因すると考え

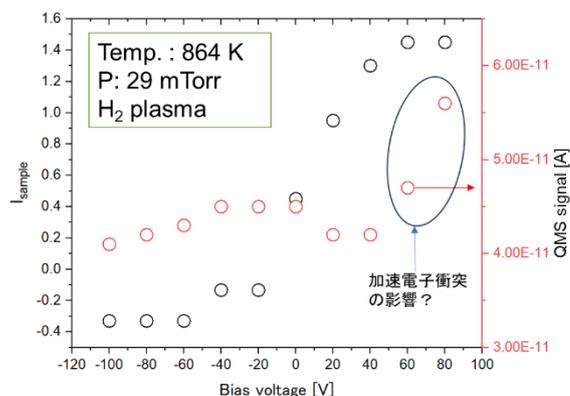


図3 軽水素プラズマ駆動透過における、印加電圧と試料電流、水素透過量の関係

られた。負電圧印加領域ではプラズマ中の軽水素イオン (H^+ , H_2^+ , etc.) が加速されサンプルに入射する。電圧が負で絶対値が大きくなるほど、軽水素透過速度は減少する傾向を示した。これはニオブ表面の酸化層が高エネルギー軽水素の衝突により除去され、これによって表面での軽水素脱離速度が上昇した結果、透過速度が減少したものと考えられた [3]。

図4はプラズマ中の供給ガス組成を D_2 (100%) から H_2 (50%) + D_2 (50%) に切り替えた際 (~30200 秒時点で切替) の QMS シグナルの時間変化を示している。ガス切り替え前は mass4 (D_2) シグナルが定常状態に到達しているが、ガス切替後は mass4 (D_2) のシグナルが徐々に減少するのに合わせて、mass2 (H_2), mass3 (HD) のシグナルが上昇した。特に mass3 (HD) のシグナル増加については、サンプルに注入された軽水素・重水素が原子状態でサンプル内部を拡散し、裏面で分子を形成することを示している。透過速度が定常状態に到達した時点における mass2 (H_2), mass3 (HD), mass4 (D_2) のシグナルに対し、QMS の各分子に対する感度を考慮することで、各分子の校正済みシグナルを比較した。なお、HD に対しては感度に関する文献がなかったため、mass2 (H_2) と mass4 (D_2) の感度の平均値を用いた。さらに、同様のガス組成

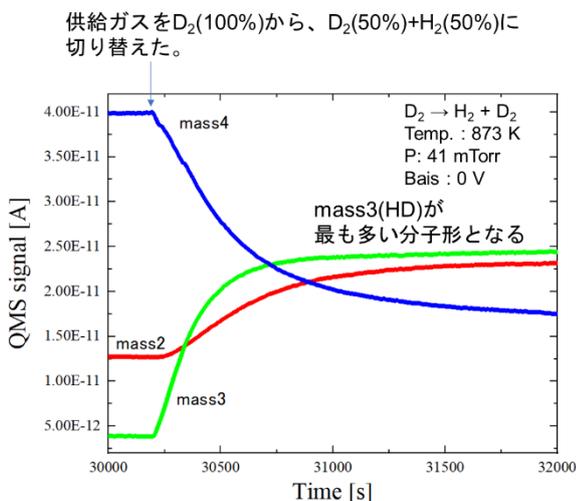


図4 供給ガスを重水素から水素・重水素に切り替えた際のプラズマ駆動透過速度の変化

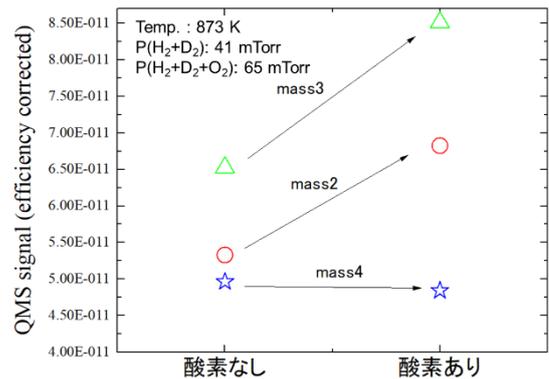


図5 水素・重水素プラズマ駆動透過における各分子の透過量に及ぼす酸素ガス供給効果

(H_2 (50%) + D_2 (50%)) に酸素ガスを加えた実験を行い、表面酸化と水素同位体透過の同時進行効果について評価を行った。

酸素ガス供給なし・酸素ガス供給あり条件下でプラズマ曝露を行った際に検出された mass2 (H_2), mass3 (HD), mass4 (D_2) の感度補正済みシグナルを比較した結果を図5に示す。酸素ガス供給なし条件と比較して、酸素ガスを供給することで、mass4 (D_2) のシグナルは殆ど変化しないのに対し、mass2 (H_2), mass3 (HD) のシグナルは上昇した。これらの分子の透過速度の上昇は、酸素ガス供給によりサンプル表面形成した酸化層が水素同位体プラズマ曝露中でも保持されることで、入射した水素同位体の再放出が阻害されたことが原因と考えられた。また、重水素と比較して軽水素のシグナルが優位に増加したことは、酸化層形成が同位体分離に効果的であることを示している。

最後に、本手法による水素同位体分離特性について定量評価を行った。図6は、 H_2 (50%) + D_2 (50%), および H_2 (50%) - D_2 (50%) - O_2 (微量) を供給ガスとしたプラズマにより水素同位体透過現象を発生させた際の、透過した水素同位体ガス中での軽水素と重水素の比率 (H/D) とサンプル印加電圧との相関性を調べた結果である。供給ガス中の H_2 , D_2 の比率は同じであるため、同位体分離性能が全く無ければ H/D は 1 となる。

正の印加電圧領域では、電圧の絶対値の上昇と共に透過ガス中の軽水素の比率が高まる傾向を

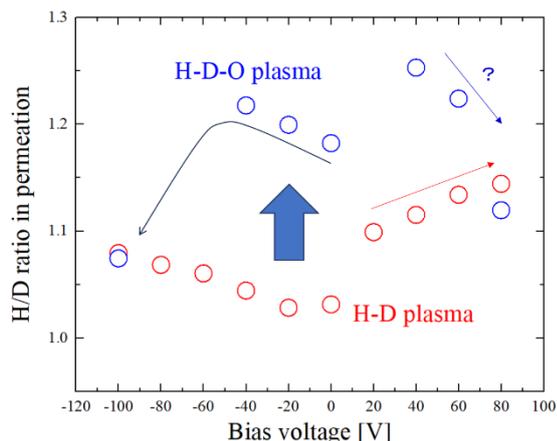


図6 印加電圧、及び酸素ガス存在によるH, D透過量の変化各分子の透過量変化

示した。図3の結果と同様に、正印加電圧領域では加速電子の衝突により励起された中性粒子(H, D)により透過速度が上昇するが、この領域で観測された $H/D > 1$ は、軽水素の高い励起確率に起因する考えられた。一方で、酸素ガスを供給することで、この傾向は大きく変化した。この現象については引き続き検討を行う予定である。

負印加電圧領域では、電圧の絶対値の上昇と共に透過ガス中の軽水素の比率が高まる傾向を示すと共に、 H/D は酸素ガスを供給することで飛躍的に高まることが示された。加速された重水素は軽水素と比較して酸化層と反応して再放出される確率が高いため、結果的に透過したガス中の軽水素の比率が上昇したと考えられた。一方で、負印加電圧の絶対値が高くなる(-100 V付近)と、軽水素イオンでも酸化層の除去が進行してしまい、同位体分離が上手く進まないこともわかった。

4. 結び

本研究では、酸化層を形成した金属材料に水素同位体混合プラズマを曝露することで発生する水素透過現象を利用した水素同位体分離法の特性を実験的に評価した。プラズマ中に酸素ガスを加えることで、水素同位体プラズマ曝露下でも酸化層が維持され、これによって同位体分離が進行しやすくなることが示された。一方で、金属材料

へ印加する電圧の絶対値が高くなることでプラズマ中の水素同位体イオンが強く加速され、酸化物が除去されてしまい、同位体分離性能が劣化することも明らかになった。従って、更なる性能向上には、酸化層の化学的安定性や印加電圧等の最適化が必要である。

5. 今後の研究方向性・課題

本研究で示した水素同位体分離性能は最大で1.2程度であり、コンパクトで高効率な同位体分離システムを構築するためには更なる分離性能向上が求められる。本研究では装置の健全性保持のため実験条件は900 K程度以下に抑える必要があったが、高い水素同位体透過効率が期待される高温環境での実験を行いたいと考えている。また、酸化層の化学状態を変化させた際の透過水素同位体比を計測することで、酸化層の安定性と水素同位体分離性能の相関性についても評価することを検討している。

6. 参考文献

- [1]. A. I. Livshits et al., J. Nucl. Mater., 196 (1992) 159-163,
- [2]. Y. Hatano et al., Fusion Eng. Des., 81 (2006) 771-776
- [3]. A. I. Livshits, et al., Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 2656-2658.