九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

触媒金属を担持させたセラミック増殖材からのトリチウム放出率の増加

横山, 佳裕
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

宗像, 健三
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

馬場, 淳史
九州大学大学院工学研究科応用原子核工学専攻

川越, 孝宏
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

他

https://doi.org/10.15017/16576

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 21 (4), pp.337-341, 2000-03. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

九州大学大学院総合理工学研究科報告
第21巻 第4号 337－341頁 平成12年 3 月

Engineering Sciences Reports, Kyushu University
(KYUSHU DAIGAKU SOGORIKOGAKU KENKYUKA HOKOKU)
Vol. 21, No. 4 pp. 337－341 MAR. 2000

触媒金属を担持させたセラミック増殖材からのトリチウム放出率の増加

横山佳裕*・宗像健三**・馬場淳史***
川越孝宏*・竹石敏治**・西川正史**
Ralf Dieter Penzohn†・森山裕丈††・川本圭造††
奥野健二†††

(平成11年12月1日 受理)

Enhancement of Tritium Release Rate from Ceramic Breeders with Impregnated Catalytic Additives

Yoshihiro YOKOYAMA, Kenzo MUNAKATA, Atsushi BABA,
Takahiro KAWAGOE, Toshiharu TAKEISHI, Masabumi NISHIKAWA,
Ralf Dieter Penzohn, Hirotake MORIYAMA, Keizo KAWAMOTO and Kenji OKUNO

In most current designs of D-T fusion reactor blankets employing ceramic breeder materials, the use of a helium sweep gas containing 0.1% of hydrogen is contemplated to extract tritium efficiently via isotopic exchange reactions. However, at lower temperatures, the release process of tritium from the breeders is rather slow. For this reason, there is still a need to develop techniques that contribute to the enhancement of the recovery of bred tritium. In order to obtain an improved recovery of tritium from a blanket over wide ranges of temperature, the effect of catalytically active metal additives on the heterogeneous isotope exchange reactions at the breeder-sweep gas interface was examined. Platinum and palladium were deposited on solid breeder material pebbles (Li_4SiO_4) by the incipient wet impregnation method. Cold experiments with hydrogen and predeuterated water were performed using packed bed reactors and gas chromatographic analysis systems. Out of pile tritium release experiments were also conducted using ceramic breeders irradiated in a research reactor. The experimental results reveal that the addition of catalytic additive metals is very effective to increase the tritium release rate from ceramic breeder materials especially at comparatively lower temperatures.

1. 序　　論

D-T 核融合炉ブランケット候補材として，Li_2O, Li_4SiO_4, $LiAlO_2$, Li_2ZrO_3, Li_2TiO_3 等の固体増殖材が有望視されている．これらの固体増殖材で増殖されたトリチウムは，0.1%H_2/He ガスを用いて，同位体交換反応により，迅速に回収する方法が有効とされている．しかし，増殖材粒子表面で起こる同位体交換反応は低温領域では反応速度が低下する．そのため，粒子表面における表面反応を促進し，増殖されたトリチウムの回収速度を増加させる方法の開発が必要である．

これまで，各種固体増殖材における粒子表面の同位体交換反応及び水分吸着の研究が進められてきた[1)-3)]．その結果，比較的高い温度領域では，同位体交換反応は速い速度で進行していくことが報告されている．しかしながら，同位体交換反応の強い温度依存性のため，低温領域で起こる同位体交換反応の速度は小さい．したがって，ブランケットモジュール内の温度分布を考慮すると[2)]，低温領域で増殖されたトリチウムの迅速な回収は期待できず，ブランケット内のトリチウムインベントリーが増大することが予想される．そこで本研究では，低温における増殖材からのトリチウム回収を促進するために，増殖材とスウィープガス界面における同位体交換反応について，Pt や Pd 等の触媒作用を持った金属添加剤の効果を検討した．さらに，触媒金属を担持させた増殖材を原子炉で照射し，照射後焼鈍実験を行った．

2. 試料の調製及び前処理

触媒の調製方法として一般的に使用されている含浸法を用いて，固体増殖材（Li_4SiO_4，直径0.51～

*先端エネルギー理工学専攻修士課程
**先端エネルギー理工学専攻
***工学研究科応用原子核工学専攻博士後期課程
†カールスルーエ研究所
††京都大学原子炉実験所
†††静岡大学理学部

0.94mm (av. 0.68mm) > 98% T.D.) に Pt や Pd を担持させた．最初に，Li_4SiO_4 を150℃で24時間乾燥させた．次に，乾燥させた Li_4SiO_4 上に $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ もしくは $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 水溶液を少しずつ滴下させた．その後，滴下させた Li_4SiO_4 を90℃で3時間予備乾燥を行い，150℃で24時間乾燥させた．乾燥後，O_2 を含む He 雰囲気において，徐々に400℃まで昇温し，$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ もしくは $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ を分解させた．さらに，H_2 雰囲気において，前述と同様の操作を行い，増殖材に担持している金属を還元させた．Pt や Pd の正確な担持量は測定していないが，調製過程における物質収支から，濃度は0.7～2wt%の範囲内であると推定される．

3. 実 験 方 法

3.1 H_2・D_2O 混合ガスを用いた同位体交換反応に関する実験

実験装置概略図を **Fig. 1** に示す．2.5～30g の Pt/Li_4SiO_4，Pd/Li_4SiO_4，Li_4SiO_4，$LiAlO_2$，Li_2ZrO_3 をそれぞれ石英製の反応管に充填した．反応管入口及び出口ガス中の H_2，HD，D_2 の濃度はガスクロマトグラフで測定した．気流中の水分濃度は水分計で測定した．試料ガスに残留している水蒸気は，モレキュラーシーブ 5A を充填し，0℃に冷却しているコールドトラップで除去した．350℃に保持している酸化銅充填塔に既知濃度の D_2/He ガスを流通させ，D_2O/He ガスを発生させた．

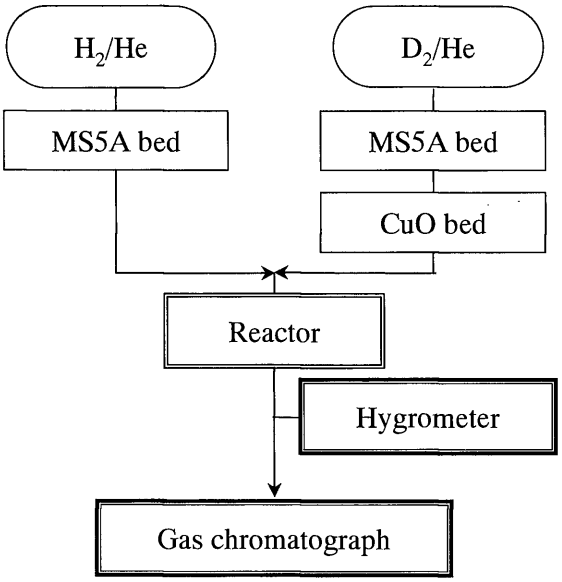


Fig. 1　Schematics of the experimental apparatus for cold experiments

これまでに，水素を含む雰囲気下で昇温すると増殖材表面において水が生成されることが報告されている[4)5)]．本研究では，気流中の H_2 と増殖材表面の D_2O との同位体交換反応を測定するため，実験において，水分生成をできる限り抑制する必要がある．そのため，生成反応による水蒸気濃度が数 ppm 以下になるまで，H_2/He ガスを流通させながら，反応管の温度を50℃ずつ段階的に昇温させた．反応管温度が実験の最高温度に達し，水分生成が実験条件上無視できる程度まで小さくなったことを確認した後，交換反応実験を開始した．実験は定常状態法で行い，反応管の温度を段階的に下げた．この時の実験条件を **Table 1** に示す．**Table 1** 中の空間速度 (SV) は次のように定義される．

$$SV = Q/B \tag{1}$$

ここで，Q と B はそれぞれ反応管に流通させたガスの流量及び増殖材の充填体積である．SV はプロセスガスの滞留時間の逆数である．したがって，SV が高くなる程，滞留時間は小さくなる．**Table 1** に示しているように，Pt/Li_4SiO_4 及び Pd/Li_4SiO_4 における実験では，従来型の Li_4SiO_4，$LiAlO_2$，Li_2ZrO_3 の場合よりも高い空間速度で実験を行った．

3.2 照射後焼鈍実験

京都大学原子炉実験所において，Li_4SiO_4 と Pt/Li_4SiO_4 に中性子を照射した．増殖材は照射のため，低圧の He を含んだ石英管（6 mmφ×60mm）内に封入した．封入前，増殖材は He ガスを流通させながら，400℃まで段階的に昇温し，12時間乾燥させた．熱中

Table 1　Experimental condition

	Li_4SO_4	Pt/Li_4SO_4	Pd/Li_4SO_4	$LiAlO_2$	Li_2ZrO_3
Amount [g]	30	2.4	2.5	7.5	40
Gas velocity [mℓ/min]	955	326	320	200	200
Bed diameter [mm]	22	16.2	16.2	22	22
Space velocity (SV) [h^{-1}]	2700	5500	5200	4500	1500
Temperature [℃]	200～600	25～400	25～400	375～450	375～425
Inlet gas composition					
H_2 [ppm]	3500	3900	4300	3000	3000
D_2O [ppm]	300	260	260	300	500

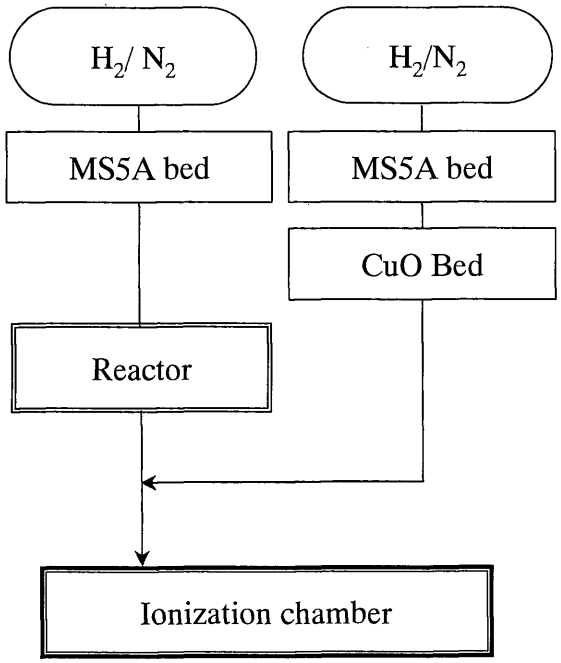


Fig. 2 Schematics of the experimental apparatus for out of pile annealing experiments

性子炉において，石英管内に封入した増殖材に2.75×10^{13}cm^{-2}s^{-1} の中性子を1分間照射した．照射後，封入管を切断し，増殖材を取り出し，石英製の反応管に増殖材を充填した．これら全ての作業は，水蒸気濃度が 1ppm 以下のグローブボックス内で行った．

実験装置概略図を **Fig. 2** に示す。0.2g の Li_4SiO_4 と Pt/Li_4SiO_4 を石英製の反応管に充填した。反応管は赤外線イメージ炉を用いて昇温させた。スウィープガスとして1000ppm H_2/N_2 ガスを使用し，ガス流量の調整はマスフローコントローラーにより行った．試料ガスに残留している水蒸気は，モレキュラーシーブ5A を充填したトラップで除去した．反応管入口及び出口ガス中のトリチウム濃度はステンレス製の電離箱(有効体積90cm^3)で測定した．電離箱中の電極間の電圧は 90V に設定した．電離箱中のメモリー効果を抑制するために，プロセスガスを電離箱へ導入する直前に 10000ppm H_2O/N_2 ガスを混合させた．反応管出口ガスは MS5A 吸着材充填塔と水バブラーで処理した．

4. 結果及び考察

4.1 各種増殖材における H_2 と D_2O との交換反応実験の結果

各実験において，増殖材を充填している反応管に H_2(3000～4300ppm)/He と D_2O(260～500 ppm)/He の混合ガスを流通させた．ガスクロマトグラフで測定した反応管出口ガスの組成から，増殖材表面で起こる交換反応速度の評価を行った．転化率 R は次式のように定義される．

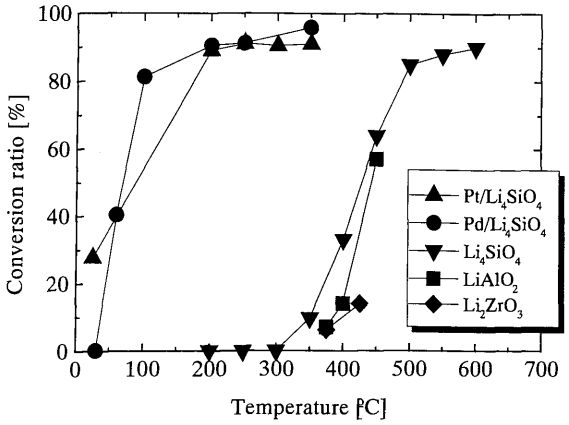


Fig. 3 Conversions of D_2O into HD or D_2 over various breeder materials

$$R = C_{D,out}/C_{D,in} \tag{2}$$

ここで $C_{D,in}$ と $C_{D,out}$ はそれぞれ，反応管入口ガス中の D_2O のD原子モル濃度及び出口ガス中の HD と D_2 のD原子モル濃度である．

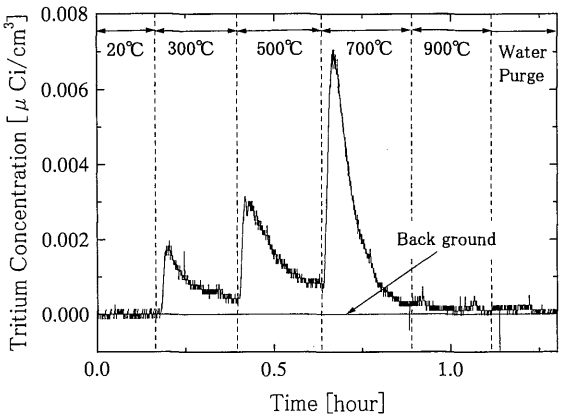
各種固体増殖材における転化率を温度に対してプロットした図を **Fig. 3** に示す．Li_4SiO_4（触媒金属を担持していない）では，400℃で33％の転化率しか得られなかった．$LiAlO_2$ と Li_2ZrO_3に関しても，400 ℃における転化率は低い値であった．これに対して，Pt を担持させた Li_4SiO_4（Pt/Li_4SiO_4）では，200℃で同位体交換反応の平衡状態に相当する約90 ％の転化率が得られた．Li_4SiO_4 や $LiAlO_2$，Li_2ZrO_3 の場合よりも空間速度が高いにも関わらず，このような高い転化率が得られた．同じような結果が Pd/Li_4SiO_4 における実験結果からも得られたことから，Pd も同位体交換反応を促進させる効果的な触媒金属であることが分かる．以上の実験結果より，Li_4SiO_4 に触媒金属を担持させた場合，400℃以下の温度でも同位体交換反応は速い速度で進行していくことが分かった．本論文では，この改良型増殖材のことを以後“触媒型増殖材”と呼ぶ．

4.2 照射後焼鈍実験の結果

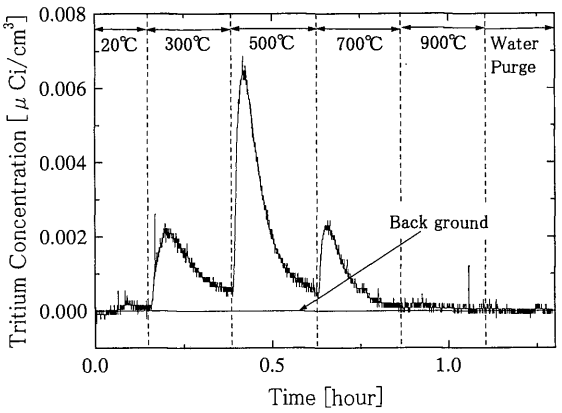
熱中性子炉で照射した Li_4SiO_4 の照射後焼鈍実験の結果（反応管出口ガス中のトリチウム濃度の経時変化）を **Fig. 4(a)** に示す．スウィープガス（1000ppm H_2/N_2）の流量は100mℓ/min である．反応管の温度は室温から300℃，500℃，700℃，最後に900℃と段階的に昇温した．300℃，500℃，700℃の各温度で，反応管の温度を15分間一定に保持した．反応管の温度を900℃に昇温した後，15分でスウィープガスを10000 ppmH_2O/N_2 に変えた．**Fig. 4(a)** より，反応管の温度が900℃より低い温度では，温度が上昇するに従い Li_4SiO_4 からのトリチウム放出量は増加していること

が分かる．Li_4SiO_4 における全トリチウム放出量は 14.5μCi であった．反応管の温度が700℃の時，トリチウム放出量が最も多く，全トリチウム量の約50％を放出した．300℃においては，15分間で全トリチウム量の14％しかトリチウムを放出できなかった．Pt/Li_4SiO_4 における照射後焼鈍実験の結果を **Fig. 4** (**b**) に示す．この場合も Li_4SiO_4 の場合と同様に，反応管の温度を段階的に昇温した．スウィープガスの流量も同様に 100mℓ/min で実験を行った．Pt/Li_4SiO_4 触媒型増殖材からの全トリチウム放出量は 13.3μCi であった．反応管の温度が500℃の時，トリチウム放出量が最も多く，全トリチウム放出量の50％以上のトリチウムを放出した．Li_4SiO_4 における実験結果と比較すると，低温側でトリチウム放出量が増加していることは明らかである．この実験結果より，触媒金属を増殖材に担持させる方法が，低温領域におけるトリチウム放出率を高める効果的な方法であることが分かる．前述の H_2 と D_2O を用いた実験において，触媒金属を増殖材に担持させることにより，増殖材表面における同位体交換反応は速い速度で進行していくことが分かっていることから，金属添加剤による同位体交換反応の促進が，触媒型増殖材からのトリチウム放出率の増加に寄与していると考えられる．

Fig. 4 (**a**) と (**b**) に示している実験結果より計算したトリチウム放出分率曲線を **Fig. 5** (**a**) と (**b**) に示す．I[Ci/g] は時間 t における増殖材中に残留しているトリチウム量（残留インベントリー）である．I_0 [Ci/g] は反応管の温度が変化した点（$t=0$）における増殖材中のトリチウム量(インベントリー)である．**Fig. 5** より，高温になるに従い，曲線の勾配が急勾配になっていることから，温度の増加に伴い，トリチウム放出分率速度は高くなっていることは明らかである

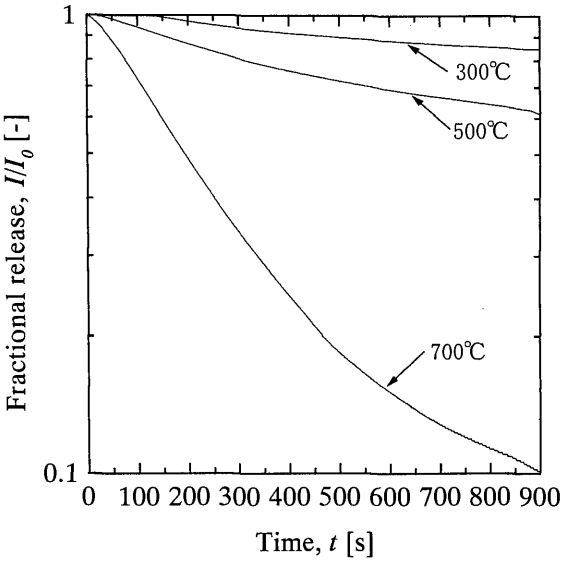


(a)　Li_4SiO_4

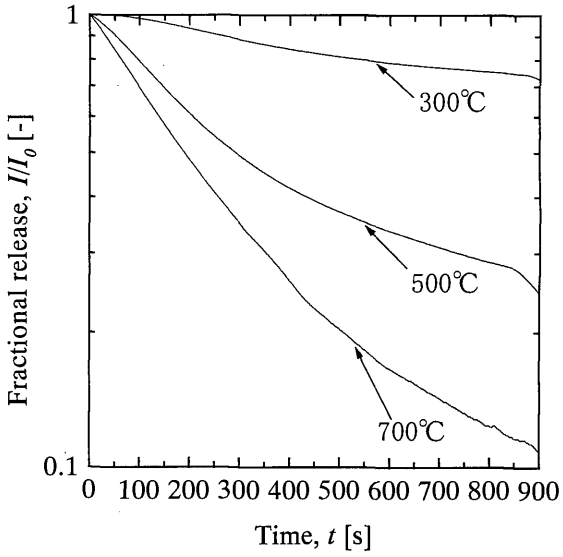


(b)　Pt/Li_4SiO_4

Fig. 4　Change in tritium concentration in exhaust stream of reactor in out of pile annealing experiments



(a)　Li_4SiO_4



(b)　Pt/Li_4SiO_4

Fig. 5　Fractional release curves of tritium in out of pile annealig experiments

Fig. 5 (**a**) と (**b**) を比較すると，300 ℃と500℃における Pt/Li_4SiO_4 触媒型増殖材のトリチウム放出速度は，Li_4SiO_4 の場合よりも速いことが分かる．しかし，700℃における放出速度の違いは小さかった．また，次式に示す物質収支式を仮定し，トリチウム放出における物質移動容量係数の大まかな計算を行った．

$$dI/dt = -kI \tag{3}$$

ここで k[s^{-1}] は物質移動容量係数である．上式におけるトリチウム放出の駆動力は増殖材中に残留しているトリチウム量であると仮定した．式(3)の解は次式のようになる．

$$I/I_0 = \exp(-kt) \tag{4}$$

Fig. 5 (**a**) と (**b**) に示す放出分率曲線に，式(4)のフィッティングを行い，最小自乗法によりパラメータ k を決定した．計算した物質移動容量係数を温度の逆数に対してプロットした図を **Fig. 6** に示す．Pt/Li_4SiO_4 触媒型増殖材における物質移動容量係数は低い温度で Li_4SiO_4 における物質移動容量係数よりも大きいことが分かる．また，物質移動容量係数に関して，次式が得られた（**Fig. 6** に実線でプロットしている）．

$$k = 0.12\exp(-31000/RT)\ [s^{-1}]\ (\text{for } Li_4SiO_4) \tag{5}$$

$$k = 0.086\exp(-25000/RT)\ [s^{-1}]\ (\text{for } Pt/Li_4SiO_4) \tag{6}$$

ここで，R と T はそれぞれ気体定数及び絶対温度である．増殖材中のトリチウムインベントリーは次式のように表現できる．

$$dI/dt = -kI + S \tag{7}$$

ここで，S[Ci/g·s] はトリチウム生成率である．式(7)より，定常状態におけるインベントリーは次式のように表せる．

$$I = S/k \tag{8}$$

したがって，Pt/Li_4SiO_4 と Li_4SiO_4 におけるインベントリー比は，次式を用いて大まかな評価をすることができる．

$$I_{Pt/Li4SiO4}/I_{Li4SiO4} = k_{Li4SiO4}/k_{Pt/Li4SiO4} \tag{9}$$

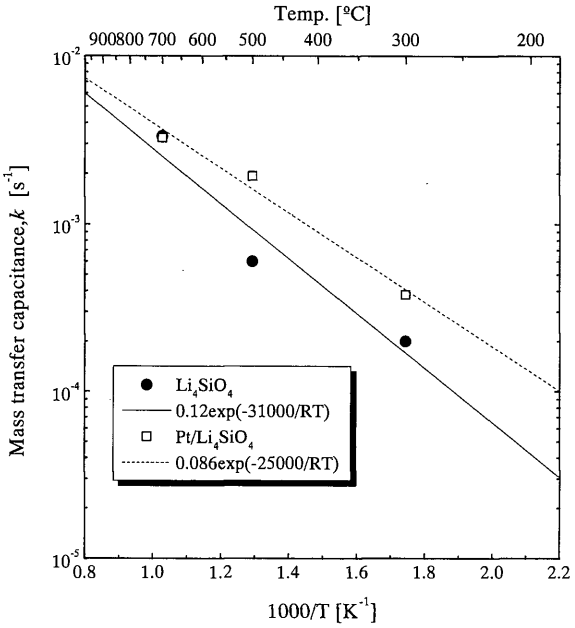


Fig. 6　Mass transfer capacitance for tritium release

Fig. 6 に示している結果から，触媒型増殖材を使用することにより，低温領域におけるトリチウムインベントリーは低減することができると考えられる．

5. 結　　論

Li_4SiO_4 に Pt もしくは Pd を担持し，触媒型増殖材を製造した．触媒型増殖材における H_2 と D_2O との同位体交換反応は，400℃以下の温度においても，触媒金属を担持していない従来型の Li_4SiO_4 や $LiAlO_2$, Li_2ZrO_3 よりも速い速度で進行することが分かった．

中性子照射した増殖材を用いた照射後焼鈍実験を行った．実験結果より，触媒型増殖材は，触媒金属を担持していない従来型の増殖材と比べて，低い温度でトリチウムを多く放出できることが分かった．

参 考 文 献

1) K. Munakata and M. Nishikawa, J. Nucl. Mater. 170. 187 (1990).
2) K. Munakata, M. Nishikawa, and K. Yoneda, Fusion Technol. 15. 1451 (1989).
3) A. Baba, M. Nishikawa and T. Eguchi, J. Nucl. Mater. 250. 29 (1997).
4) M. Nishikawa, Y. Kawamura, K. Munakata and H. Matsumoto, J. Nucl. Mater. 174. 121 (1990).
5) R.-D. Penzhorn, H.R.Ihle and P. Schuster, J. Nucl. Mater. 212-215. 868 (1994)
6) M. Enoeda, T. Higashijima, M. Nishikawa and N. Mitsuishi, J. Nucl. Mater. 23. 1083 (1986).
7) M. Nishikawa, K. Munakata, S. Izumi and T. Takeishi, J. Nucl. Mater. 161. 182 (1989).