

リチウム膜による 水素の選択排気法の開発

(研究課題番号 07558177)

平成7～9年度科学研究費補助金 基盤研究(A)(2)
研究成果報告書

名古屋大学図書	
和B	91648

平成10年3月

研究代表者 菅 井 秀 郎

(名古屋大学大学院工学研究科教授)

はじめに

この冊子は、平成7年度から平成9年度にかけて文部省科学研究費補助金・基盤研究(A)(2)の支給を受けて行った「リチウム膜による水素の選択排気法の開発」の研究成果をまとめたものである。

近年の核融合研究の進展にともない、そのR & Dの比重は、炉心プラズマの高温・高密度化・閉じ込め改善という物理的課題から、実用的定常炉の確立へ向けた工学的課題へと次第に移行しつつある。その工学R & Dの中には、解決に相当の時間を要すると予想される難題が山積しており、早急に研究に着手することが望まれている。このような背景のもとに本研究が取り上げたテーマは、核融合の燃料である水素同位体を核融合反応後の灰であるヘリウムと分離して排気し、これを再利用する新しい技術を開発することである。この技術は、貴重な燃料であるトリチウムの有効利用に役立つだけでなく、環境問題となる炉壁の放射化を最小限に食い止めるためにも望まれる技術である。

本研究では、水素を選択的に排気するために、リチウム薄膜を利用する独自の方法を提案し、リチウム膜が水素プラズマから水素を吸収し排気する過程や、リチウム内に吸収された水素を回収するための昇温脱離過程等の基礎的研究を行ったものである。

本冊子は、研究組織、研究経費、研究発表リスト、研究実績の概要、主要論文の順に記載されている。ここに得られた知見が次の発展の基盤となり、関連する多くの研究者にとって有益な情報となることを願います。

平成10年3月

平成 7 ～ 9 年度科学研究費補助金 基盤研究(A)(2)
研究成果報告書

1. 研究課題番号

0 7 5 5 8 1 7 7

2. 研究題目

リチウム膜による水素の選択排気法の開発

3. 研究組織

研究代表者：菅井秀郎（名古屋大学大学院工学研究科教授）

研究分担者：豊田浩孝（名古屋大学大学院工学研究科講師）

研究分担者：中村圭二（名古屋大学大学院工学研究科講師）

4. 研究経費

平成 7 年度 7, 0 0 0 千円

平成 8 年度 9, 0 0 0 千円

平成 9 年度 2, 0 0 0 千円

計 1 8, 0 0 0 千円

5. 研究発表

[学術誌]

1. H. Sugai, M. Ohori, H. Toyoda : Lithium Wall Conditioning for Fuel and Impurity Control, Vacuum **47**(1996), pp. 981-984.
2. H. Sugai, M. Watanabe and H. Toyoda : Laboratory Studies on Lithium Conditioning Effects, Abstracts of International Workshop on Lithium Effects in Plasmas, (Princeton, USA, October 1996) p. 18.
3. H. Toyoda, M. Watanabe, H. Sugai : Laboratory Experiments on Hydrogen and Impurity Behaviors in Lithium-Deposited Environment, J. Nucl. Mater. **241-243**(1997), pp. 1031-1035.
4. H. Kokura, K. Sasaki, H. Toyoda, T. Mizuuchi, K. Kondo, F. Sano, T. Obiki, H. Sugai : Basic Experiments on in-situ Magnetized Boronization by Electron Cyclotron Resonance Discharges, J. Nucl. Mater. **241-243**(1997) , pp. 1217-1221.
5. M. Watanabe, S. Kato, H. Toyoda and H. Sugai : Laboratory Experiment on Lithium Chemistry and its Application to Effective Wall Conditioning, submitted to J. Nucl. Mater.

[国際会議]

1. H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda : Properties of Lithium Deposited Walls and Plasma Facing Materials, Japan-US Workshop P243, "High Heat Flux Components and Plasma Surface Interactions for Next Devices" (31 Jan. - 3 Feb. 1995, Sapporo, Japan).
2. H. Sugai, T. Kokura, K. Sasaki, H. Toyoda, T. Mizuuchi, K. Kondo, F. Sano and T. Obiki: In situ Deposition of Boron Layer by Electron Cyclotron Resonance Discharges for Wall Conditioning, 22nd International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Aug. 1995, Hovoken, U.S.A.).

3. H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda : Lithium Wall Conditioning for Fuel and Impurity Control, Proc. 13th International Vacuum Congress (Sep. 1995, Yokohama, Japan) p.238.
4. H. Toyoda, M. Watanabe and H. Sugai : Laboratory Experiments on Hydrogen and Impurity Behaviors in Lithium-Deposited Environment, Abstracts of 12th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (May.1996, St. Raphael) pp.75-76.
5. H. Sugai, M. Watanabe and H. Toyoda : Laboratory Studies on Lithium Conditioning Effects, International Workshop on Lithium Effects in Plasmas (Princeton, USA, October 17-18, 1996).
6. H. Sugai, M. Watanabe and H. Toyoda : Laboratory Studies on Lithium Conditioning Effects, Japan-US Workshop on High Heat Flux Components and Plasma Surface Interaction for Next Fusion Devices (December 9-12, 1996, Naka, Japan).

[国内学会等口頭発表]

1. 大堀光孝、豊田浩孝、井上徳之、相良明男、野田信明、菅井秀郎：リチウムコーティングにおける水素挙動、プラズマ・核融合学会、1995年3月（福岡工大）
2. 斉藤貴光、小倉 輝、佐々木浩一、豊田浩孝、水内 享、近藤克己、佐野史道、大引得弘、菅井秀郎：ECRボロナイゼーションの基礎実験、プラズマ・核融合学会、1995年3月（福岡工大）
3. 桑下敬康、中村圭二、菅井秀郎、黒田 勉：水素負イオン源用誘導結合型RFプラズマの生成と制御、プラズマ・核融合学会、1995年3月（福岡工大）
4. 渡邊正博、豊田浩孝、菅井秀郎：リチウムコーティングによる水素リサイクリングと不純物の制御、プラズマ・核融合学会、1995年9月（岩手大）

5. 小倉 輝、佐々木浩一、豊田浩孝、水内 享、近藤克己、佐野史道、大引得弘、菅井秀郎：ECRボロナイゼーションの基礎実験Ⅱ、プラズマ・核融合学会、1995年9月（岩手大）
6. 小倉 輝、佐々木浩一、豊田浩孝、菅井秀郎、水内 享、近藤克己、佐野史道、大引得弘：ECRプラズマを用いたボロナイゼーションの基礎実験、電気関係学会東海支部連合大会、1995年9月（名古屋）
7. 豊田浩孝、渡邊正博、菅井秀郎、都筑和泰、増崎 貴、井上徳之、相良明男、野田信明：リチウムによる第一壁コンディショニングの基礎実験、第1回核融合エネルギー連合講演会、1995年12月
8. 渡邊正博、豊田浩孝、都筑和泰、増崎 貴、井上徳之、相良明男、野田信明：リチウムコーティングにおける水素リサイクリングの制御と壁温依存性、プラズマ・核融合学会、1996年3月（京都）
9. 小倉 輝、佐々木浩一、豊田浩孝、水内 享、近藤克己、佐野史道、大引得弘、菅井秀郎：ECRボロナイゼーションの基礎実験Ⅲ、プラズマ・核融合学会、1996年3月（京都）
10. 渡邊正博、豊田浩孝、都筑和泰、増崎 貴、井上徳之、相良明男、野田信明、菅井秀郎：リチウムコーティングにおける水素リサイクリングの制御と壁温依存性Ⅱ、プラズマ・核融合学会、1996年10月（新潟）
11. 小倉 輝、石井昌司、西村和仁、豊田浩孝、水内 享、近藤克己、佐野史道、大引得弘、菅井秀郎：ECRプラズマによる第一壁コンディショニングの基礎実験、プラズマ・核融合学会、1996年10月（新潟）
12. 渡邊正博、豊田浩孝、相良明男、菅井秀郎：リチウム効果の基礎実験－炭素不純物抑制－、プラズマ・核融合学会、1997年3月（東京）
13. 石井昌司、豊田浩孝、菅井秀郎：ボロナイゼーションにおけるイオン衝撃の水素抑制効果、プラズマ・核融合学会、1997年3月（東京）

14. 渡邊正博、加藤伸一、豊田浩孝、菅井秀郎：プラズマ対向壁のリチウムコンディショニング実験、電気学会プラズマ研究会、1997年5月（岡山）
15. 加藤伸一、渡邊正博、豊田浩孝、菅井秀郎：レーザー誘起蛍光法によるプラズマ中リチウム原子の検出、電気関係学会東海支部連合会、1997年9月（名古屋）
16. 豊田浩孝、加藤伸一、菅井秀郎：リチウムコンディショニング下におけるプラズマ内のリチウム原子挙動のLIF観測、プラズマ・核融合学会、1997年11月（大阪）
17. 石井昌司、豊田浩孝、菅井秀郎：ボロナイゼーションにおけるイオン衝撃の水素抑制効果Ⅱ、プラズマ・核融合学会、1997年11月（大阪）

6. 研究実績の概要

核融合燃料である水素同位体と核燃焼後の灰であるヘリウムを分別して排気し、燃料水素（特にトリチウム）を回収して再利用するシステムの開発が望まれている。本研究は、リチウムパネルを利用して水素のみを選択的に排気する独自の技術を開発することを目的としている。得られた研究成果は次のように要約される。

1. 融点（179℃）以下においてリチウムは水素分子とは反応しないが、水素原子・水素イオンと速やかに反応して水素化リチウムを形成する。この水素吸収は、リチウム原子1個につき水素原子1個の割合で起こり、水素原子はリチウム膜の奥深くまで拡散するので、水素の総吸収量はリチウム膜の表面積と厚さに比例する。
2. 水素化リチウムを加熱すると400℃程度で水素分子とリチウムに分解する。
3. 上記1,2の性質を利用して水素の選択排気システムを構築できる。すなわち、排気ダクト内で弱電離プラズマや熱フィラメントで水素原子を形成し、リチウムパネルに水素のみを吸収させる。パネルが水素で飽和した後に、400℃程度に加熱して水素を放出させて通常のポンプで排気し、リチウムパネルを初期状態に復帰させる。
4. 清浄なリチウム面は活性であり、 H_2O , O_2 , CO などの気体と反応してリチウム化合物を形成するので注意を要する。
5. リチウム膜をのせる母材としては、グラファイトの可能性も検討したが、化学反応性が問題であり、金属の方が適している。

7. 主要論文の掲載

1) 渡邊正博、加藤伸一、豊田浩孝、菅井秀郎

「プラズマ対向壁のリチウムコンディショニング実験」

電気学会プラズマ研究会、1997年5月（岡山大学）

予稿集 ER-97-37 1

2) H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda

Lithium Wall Conditioning for Fuel and Impurity Control

Vacuum 47(1996) pp.981-984 15

3) H. Toyoda, M. Watanabe and H. Sugai

Laboratory Experiments on Hydrogen and Impurity Behaviors in Lithium-
Deposited Environment

J. Nucl. Mater. 241-243(1997) pp.1031-1035 28

プラズマ対向壁のリチウムコンディショニング実験

渡邊正博*、加藤伸一、豊田浩孝、菅井秀郎 (名古屋大)

Experiment of Lithium Conditioning on the Plasma Facing Wall

Masahiro Watanabe, Shinichi Kato, Hirotaka Toyoda and Hideo Sugai (Nagoya University)

Abstract

Behavior of hydrogen thermal desorption from hydrogen absorbed lithium thin film has been studied to understand the mechanism of hydrogen recycling control in the fusion devices with lithium conditioning walls. It is concluded that the absorbed hydrogens are desorbed by heating the hydrogen absorbed lithium thin films up to 400 °C. Effect of water impurities on the hydrogen thermal desorption is also investigated.

キーワード：第一壁コンディショニング, リチウム, 水素リサイクリング, 蒸発, 昇温脱離
(Wall conditioning, lithium, hydrogen recycling, evaporation, thermal desorption)

1. はじめに

核融合研究において、周辺プラズマと第一壁との相互作用の制御は重要な課題の一つである。安定したプラズマ閉じ込めを行うには、壁材のスパッタによる不純物粒子の抑制^{[1],[2]}や燃料粒子の制御が必要となる。そこで、低Z材薄膜によって第一壁をコーティングすることでこれらの課題を改善しようとする研究が行われている。我々は、常温固体として最も原子番号の小さいリチウムをコーティング材として提案してきた。すでにTFTR等の実機においてもリチウムによる第一壁コンディショニングの研究が行われており、不純物の抑制や低水素リサイクリングといった良好な結果が報告されている^[3]。しかしこれらの効果がりチウムのどのような性質によるのかについては明らかになっていない。そこで我々は実験条件などを容易に変えられる小型装置を用いて、実機では困難な基礎的な実験を行っ

ている。

これまでの我々の研究により、リチウム膜は水素プラズマに対して強い吸収作用を持ち、リチウム原子1mol当り水素原子1molの割合まで吸収することが明かとなっている^[4]。しかしながら膜中における水素の結合状態については不明な点が多い。そこで、水素吸収を行ったりリチウム膜を昇温するという手法を用いてリチウム膜中の水素の結合状態を調べた。また、この研究の過程で真空容器内の残留水分はコーティングしたリチウム膜と反応し、膜質を変化させることが明らかとなった。そこで、水素脱離に対するリチウム膜質の影響を調べた。

2. 実験装置

実験装置の概略図を図1に示す。ステンレス製真空容器は高さ 60 cm、直径 32 cm の縦置き円筒型であり、容積は 48l、表面積は $7.6 \times 10^3 \text{ cm}^2$ である。主排気はロータリーポンプとターボ分子ポンプで行い、排気速度はおよそ 200 l/sec、到達真空度はオーダーで 10^{-6} Torr 程度である。容器内の圧力は、シュルツ圧力計と B-A 圧力計を用いて測定される。リチウムをコーティングするために、真空容器底部に取り付けられた金属リチウムを入れた傍熱型のオーブンを加熱 ($\sim 500^\circ\text{C}$) し、真空蒸着法によりリチウムをサンプル基板にコーティングする。その際、オーブンの温度は熱電対によってモニターされている。また、コーティングされるリチウム膜の膜厚は、側面より導入された水晶振動子膜厚計^[6]により in-situ に測定することができる。サンプル基板は真空容器中央に配置され、長さ8cm、幅1.8cm、厚さ0.04mmのニッケル (Ni) 製で、直接通電加熱 (DC \sim 30A) によって約800 $^\circ\text{C}$ まで加熱可能である。サンプル基板の温度は基板中央裏側に取り付けられた熱電対によってモニターされている。放電は、真空容器内に導入されたアノードと、接地された真空容器全体をカソードとして直流グロー放電によってプラズマを生成する (使用ガス: H_2 -13mTorr、放電電圧: 310V、放電電流: 0.3A)。放電中は、サンプル基板は常に接地された状態にある。実験で使用するガス (おもに水素) はマスフローコントローラーによって流量を制御され、真空容器底部から導入される。

また、容器内へ H_2O を導入し、Li膜と反応させて膜質の変化を調べる実験を行う。このため、挿入されたオープン(Ni製)上に粉末状の水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を乗せ、直接通電加熱によって $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加熱分解し、 H_2O を導入する。

実験装置には容器内の気相組成分析および各ガスの分圧測定を行うために、差動排気された四重極質量分析器(QMA, Quadrupole Mass Analyzer)が取り付けられており、その出力はコンピューターによって処理される。サンプル基板昇温によって基板にコーティングされたリチウム膜から脱離する水素は、QMAによって測定される。

さらに水素分圧測定と同時に、リチウムコーティングの際に使用した水晶振動子膜厚計を用いて、基板上のリチウムの蒸発をモニターする。その際にはリチウムコーティングの際に下向きに配置していたサンプル基板を 180° 回転して上向きにし、膜厚計に対向する方向に基板を配置する。

基板上に残留するリチウムの膜厚測定にはオージェ分析器を用いる。リチウムをコーティングした基板についてアルゴンイオンビームスパッタしながらオージェ分析を行い、元素組成の深さ分布を測定した結果から膜厚を求める。

3. 水素吸収によるリチウム蒸発特性の変化

リチウムは昇温することによって蒸発し、蒸発速度はClapeyron-Clausiusの式より求めることができるが、水素吸収によって膜質が変化した場合は蒸発特性に変化が生じることが予想される。そこで、水素吸収を行っていない純粋なリチウム膜と、十分に水素吸収を行ったりチウム膜について、昇温による蒸発特性の違いを調べる実験を行った。

まず最初に、 1200\AA のリチウムをコーティングした基板を用意する。次に直接通電加熱によって基板温度を 200°C まで上昇させる。常温から設定した 200°C までの昇温には約1分を要した。設定温度において5分間その状態を保ち、その後基板を常温まで下げる。5分間の加熱保持の間にリチウムは蒸発を起こし、最初 1200\AA あった基板上のリチウム膜厚は減少すると考えられる。同様にして基板温度を 300°C に設定して5分間保持したりチウム膜、 450°C に設定して5分間保持したりチウム膜についてもサンプルを作成し、これらの残留したLi

膜厚をオージェ分析器を用いて調べた。そしてこれら3つの結果から純粋なリチウム膜の200℃、300℃、450℃における蒸発特性を評価した。

次に、1200 Åのリチウムをコーティングした基板を水素放電にさらして水素を十分に吸収させる。このような放電を10分間行い、水素を十分に吸収させる。その後で先程と同様200℃、300℃、450℃において5分間の加熱保持を行い、その後にリチウム膜厚を調べた。この3つの結果から水素吸収を行ったりリチウム膜の蒸発特性を評価した。そして純粋なリチウム膜の蒸発特性と水素吸収を行ったりリチウム膜の蒸発特性を比較することによって、水素吸収による膜質の変化を調べた。

図2は元素組成の深さ分布結果の一例である。上図は水素吸収を行っていないリチウム膜を300℃に昇温した基板、下図は水素吸収を行ったりリチウム膜を同様に300℃に昇温した基板における結果である。横軸はアルゴンイオンビーム (Ar^+) によるエッチング時間とそれに対応するエッチングの深さを表しており、縦軸はリチウムとニッケルの元素組成比を表している。リチウム膜厚は、リチウムとニッケルの組成比が1:1になる深さを用いて評価した。この結果より、水素吸収を行っていないリチウム膜は昇温によって膜厚がかなり減少したのに対し、水素吸収を行ったりリチウム膜は多くのリチウムが残っていることがわかる。

水素吸収を行っていない純粋なリチウム膜および水素吸収を行ったりリチウム膜について200℃、300℃、450℃に昇温した後に基板に残っていたリチウム膜厚を測定した結果を図3に示す。水素吸収を行っていない純粋なリチウム膜は200℃では膜厚はほとんど減少していないが、300℃では膜厚がかなり減少し(約800 Å)、リチウムが蒸発している。さらに450℃においては5分の加熱保持により、リチウム膜はほぼ完全に蒸発している。そこで300℃におけるリチウムの蒸発速度の実験値を、Clapeyron-Clausiusの式から求めた蒸発速度の理論値と比較してみると、かなりよく一致していることがわかる(図4)。また200℃、450℃における蒸発速度の理論値から5分間に蒸発するリチウムの膜厚を求めるとその値は、それぞれ0.18 Å、200000 Åとなり、実験において200℃ではほとんど膜厚が減少せず、450℃では完全に膜が蒸発しきっているという実験事実と一致する。純粋リチウム膜に関するこれらの結果に対し、水素吸収を行ったりリチウム膜は450℃においてはすでに蒸発が始まっているが、200℃、300℃においてはほとんど膜厚が減少していない。この実験結果は、水素吸収によってリチウムの膜質が変化していることを示唆している。また、我々の以前の実験に

において示されたようにリチウム膜に対する水素吸収が、リチウム原子1mol当り水素原子1molの割合で起こるという事実を考慮に入れると、水素吸収されたリチウム膜は、水素化リチウム (LiH) を形成しているのではないかと考えられる。

4. リチウム膜の昇温に伴う水素脱離とリチウム蒸発

3節の実験結果より、リチウム膜中における水素は、リチウム原子間に化学結合を起こさずに存在する遊離水素原子ではなくリチウム原子と結合して水素化リチウムを形成していることが予想される。そこで膜中での水素の結合状態をさらに詳しく調べるために、サンプル基板を一定速度で昇温し、その際の膜中からの水素脱離を調べる実験を行った⁷⁾。サンプルとなるリチウム膜は膜厚1000 Åであり、10分間のH₂放電処理により膜中への水素吸収が行われた。

サンプル基板の昇温実験時において、脱離する水素は四重極質量分析器 (QMA) によって測定された。この結果から、水素を吸収したリチウム膜からの水素脱離特性を得た。

図5の●印は水素吸収を行ったりチウム膜を昇温した時の水素脱離特性である。これより400℃付近で最もはげしく水素脱離が起こっていることがわかる。また測定結果から水素脱離量の総量を計算すると、成膜したリチウム原子に対し、脱離する水素分子は約1/2、すなわち原子に換算するとその比が約1:1であることがわかった。

3節においてはリチウム膜に吸収された水素は膜中で水素化リチウムを形成していると予想した。基板昇温によって水素が脱離するという結果は、水素化リチウムが加熱分解して水素ガスとリチウムを生成することを意味している。すなわち、



このような反応が起こっているとすれば、水素ガスと同時に生成したリチウムは、400℃という高温では極めて高く容易に蒸発すると思われる。

図5の△印は先程の水素脱離特性と同時に測定したリチウム蒸発特性である。リチウム蒸

発速度の測定にはリチウムコーティング時に用いた水晶振動子膜厚計を用いた。リチウムの蒸発は余弦分布をすることがすでにわかっており、膜厚計で測定した蒸発リチウムの膜厚を全方向積分することにより蒸発するリチウムの総量を求めた。図5における水素脱離特性との比較から、水素脱離とリチウム蒸発はほぼ同時に起きていることがわかる。またこの時、蒸発するリチウムに対して脱離する水素原子はほぼ1:1であることもわかった。

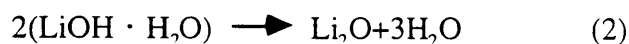
これまで示された一連の実験より、水素を吸収したリチウム膜は純粋なリチウム膜にくらべて高温まで蒸発しにくく、リチウムの膜質が変化していること、また水素吸収を行ったりチウム膜について昇温脱離実験を行うと、400℃付近において水素脱離とリチウム蒸発がほぼ同時に起こることが明かとなった。もし、吸収された水素が膜中で遊離水素原子として存在しているとすれば、リチウムの蒸発速度が大きく減少することや、昇温時に水素脱離とリチウム蒸発が同時に起こるとは考えにくい。むしろ実験結果は、水素吸収によって水素がリチウムと反応し水素化リチウムを形成すること、そしてその水素化リチウムは基板加熱によって水素とリチウムに分解し、水素は気相中へ脱離、生成したリチウムはすぐに蒸発することで説明される。以上より、リチウム膜による水素吸収は、水素化リチウムの形成によるものと結論された。

5. 残留水分 (H₂O) の影響

前節において、水素吸収を行ったりチウム膜を昇温することにより約400℃で水素脱離が起きることを示した。これは水素化リチウムの加熱分解によるが、実験条件によってはさらに低い200℃付近で水素脱離が起こるという結果も得ている。図6は、容器真空度に対して得られた膜からの水素昇温脱離特性の違いを調べた結果である。真空容器の到達真空度が 2×10^{-5} Torrにおいては脱離ピークが200℃であったのに対し、 2.5×10^{-6} Torrにおいては400℃に脱離のピークをもつ。この真空度の悪い状態では真空容器内に多くのH₂OやO₂が存在している。特にリチウムはH₂Oとは非常に反応性が強いことが知られている。このような真空度の悪い条件では基板にコーティングしたリチウムがH₂Oと反応してしまい、水素脱離特性に何らかの影響を与えていると考えられる。そこで、真空度の良い状態 (2.5×10^{-6} Torr)

⁶Torr) でリチウムをコーティングした後に、制御してH₂Oを真空容器内に導入し、水素脱離特性に対するH₂Oの影響を調べる実験を行った。

実験には2節と同様の装置を使用した。ここでH₂Oを制御して真空容器内に導入するために水酸化リチウム一水和物 (LiOH · H₂O) を用いる。真空容器内にLiOH · H₂O加熱用のオープン (ニッケル製) を用意し、直接通電加熱によって以下のような反応を起こす。



この反応からH₂Oを生成する。またこの時オープンに乗せるLiOH · H₂Oの量を制御することで真空容器内に導入するH₂Oの量を制御した。サンプル膜厚は1000 Åであり、その後に真空容器内に導入した水酸化リチウム一水和物 (LiOH · H₂O) を加熱分解し、H₂O (5.0 × 10⁻³ mol) を生成する。H₂Oがコーティングされたリチウムと反応する様子を見るため、この時のH₂、H₂Oの分圧をQMAによってモニターした。その後にサンプル膜を水素放電 (使用ガス: H₂-13mTorr、放電電圧: 310V、放電電流: 0.3A) にさらして水素を十分吸収させた。以上のように用意したサンプル膜に対して昇温脱離実験を行い、脱離ガスをQMAによって測定した。

水酸化リチウム一水和物 (LiOH · H₂O) を加熱することによってH₂Oが生成するが、前述のとおりリチウムとH₂Oは非常に反応性が強いのでH₂Oが生成するとすぐに壁面にコーティングしたリチウムと反応してしまうと考えられる。



そこでリチウムコーティングを行った状態と行っていない状態においてH₂Oを加熱により生成して水素(H₂)の分圧をモニターした。リチウムコーティング前ではLiOH · H₂Oを加熱してもH₂Oだけ生成し、水素は検出されなかったのに対し、リチウムコーティング後では水素分圧が大きく上昇している (図7)。この水素は生成したH₂O がリチウムと反応してできたものであり、このことから、H₂Oを真空容器内に導入することによってリチウムの膜質に変化が起こったものと考えられる。このような膜の変化を以後「リチウム膜の

H₂O吸収」とよぶ。

H₂Oを吸収したリチウム膜を実際に水素放電にさらして、その後の昇温脱離特性の変化を調べた。図8は、H₂O吸収を行った膜(実線)と行っていない膜(破線)からの水素昇温脱離特性である。ここで膜には昇温脱離実験を前にH₂放電による水素吸収がほどこされている。H₂O吸収を行った膜は吸収を行っていない膜にくらべ、水素の脱離温度が低くなり約200℃で脱離していることがわかる。この結果は図6の真空度が悪い条件で水素吸収-昇温脱離実験を行った結果と同じ傾向を持っており、低温での脱離の原因がH₂Oによるものであることを示唆している。次に、脱離する水素の起源がH₂O吸収にあるのかそれとも水素放電にあるのか区別するため、吸収させるH₂OはそのままLiOH・H₂Oの加熱分解を利用し、その後の水素放電に使用する水素をH₂ではなく重水素(D₂)を使用する実験を行った。

図9はD₂放電による水素吸収後の(a)D₂および(b)H₂の昇温脱離特性を調べた結果である。図中で実線および破線はそれぞれH₂O吸収を行った膜と行っていない膜を示す。図9(a)をみると、H₂O吸収を行っていない膜の場合、400℃付近でD₂の脱離が見られる。これは図5で示したH₂を吸収したリチウム膜からの水素脱離特性とよく一致している。これに対しH₂O吸収を行った膜においてはD₂の脱離がほとんど見られなかった。この結果からH₂Oを吸収したリチウム膜はD₂放電を行ってもD₂を吸収しないことがわかる。一方、図9(b)より、H₂O吸収を行っていない膜においてはほとんどH₂は脱離していないことがわかる。これに対し、H₂O吸収を行った膜においてはH₂の脱離が200℃付近で見られた。H₂O吸収を行った膜についてH₂、D₂の脱離に注目すると、H₂のみ200℃付近で脱離し、D₂はほとんど脱離しない。このことから、低温(200℃)で脱離した水素は吸収したH₂Oに起因すると思われる。

この実験から、真空度の悪い容器内でリチウムを用いる場合は、リチウムが容器内のH₂Oと反応してしまい、水素放電によっても水素を吸収しにくくなることが明らかとなった。したがって実際の核融合炉においてリチウムによる第一壁コンディショニングを行う際には炉内に不純物として残留する水蒸気が膜質に大きく影響するものと予想される。

6. まとめ

核融合プラズマの閉じ込めには不純物の抑制や燃料粒子の制御が重要な課題となっており、これを解決する一つ的手段として我々はリチウムによる第一壁コンディショニングの基礎研究を続けてきた。リチウムコーティングによる低水素リサイクリングがどのようなメカニズムで起きているのか調べるために、水素吸収を行ったりリチウム膜からの水素昇温脱離特性を調べた。その結果、吸収された水素はリチウムと結合して水素化リチウムを形成し、膜の昇温によって約400℃で脱離することが示された。また水素脱離特性に対するH₂O不純物の影響を調べた。その結果リチウムはH₂Oと非常によく反応し、その後で水素放電を行ってもほとんど水素を吸収しなくなることが示された。

参考文献

- [1] G.M.McCracken and P.E.Stott, Nucl.Fusion 19 (1979) 889.
- [2] H.F.Dylla, J.Nucl.Mater.93-94 (1980) 61.
- [3] J.D. Strachan et al., J.Nucl.Mater.217 (1994) 145-153
- [4] H.Sugai, H.Toyoda, K.Nakamura, K.Furuta, M.Ohori, K.Toi, S.Hirokura and K.Sato, J.Nucl.Mater.220-222 (1995) 254.
- [5] H.Toyoda, H. Sugai, T. Isozumi and T. Okuda, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 798-800.
- [6] 金原 粲, 薄膜の基本技術 (東京大学出版会, 1987).
- [7] 新実験化学講座18 界面とコロイド (丸善, 1977).

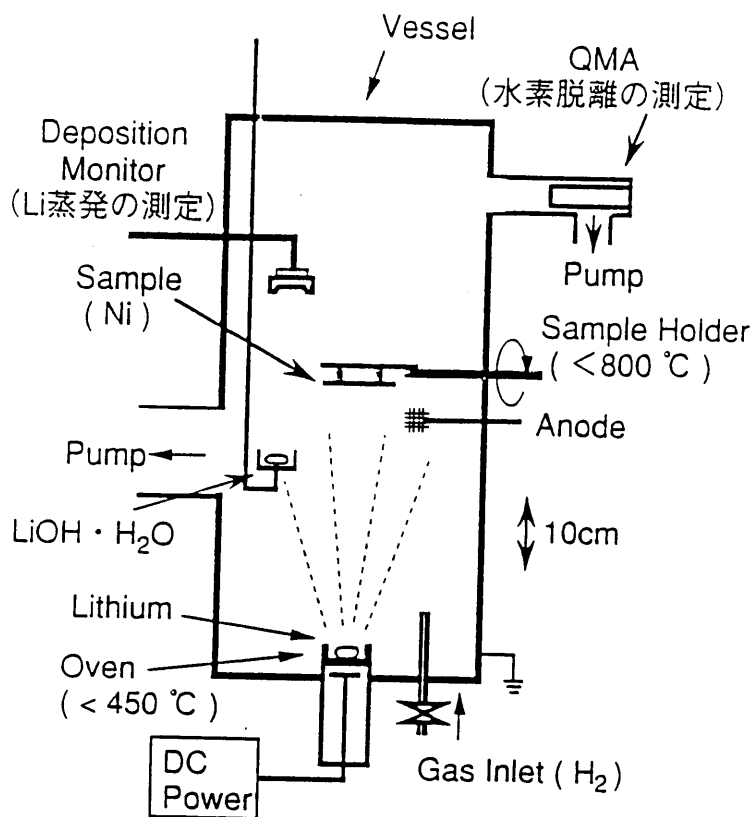


図1 実験装置

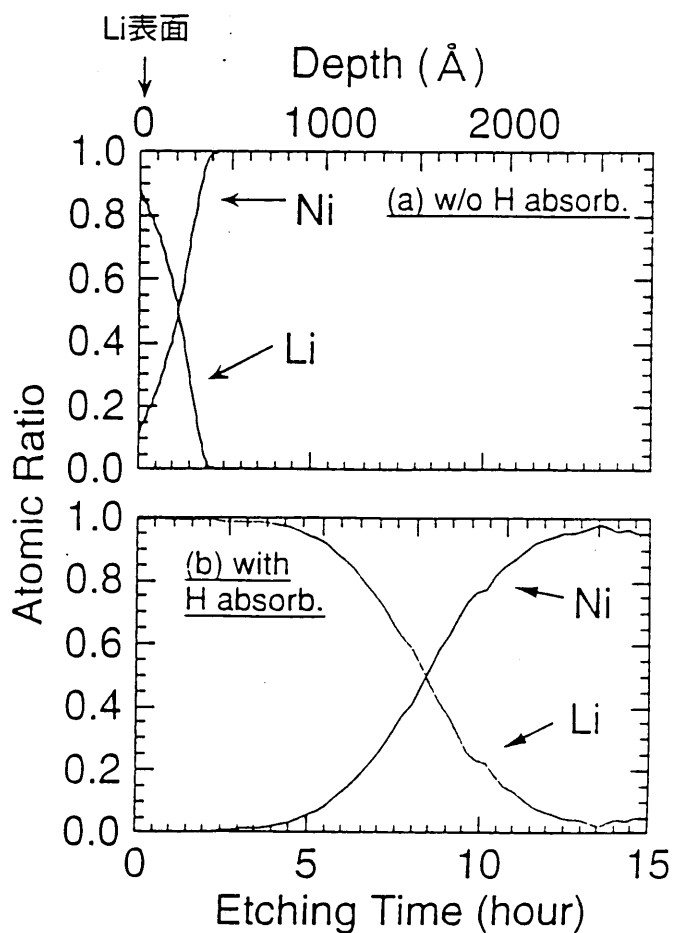


図2 元素組成の深さ分布。300℃加熱で5分間保持。(a)水素吸収を行っていない膜と、(b)行った膜に対する5分間300℃加熱保持後のオージェ深さ分布測定結果。

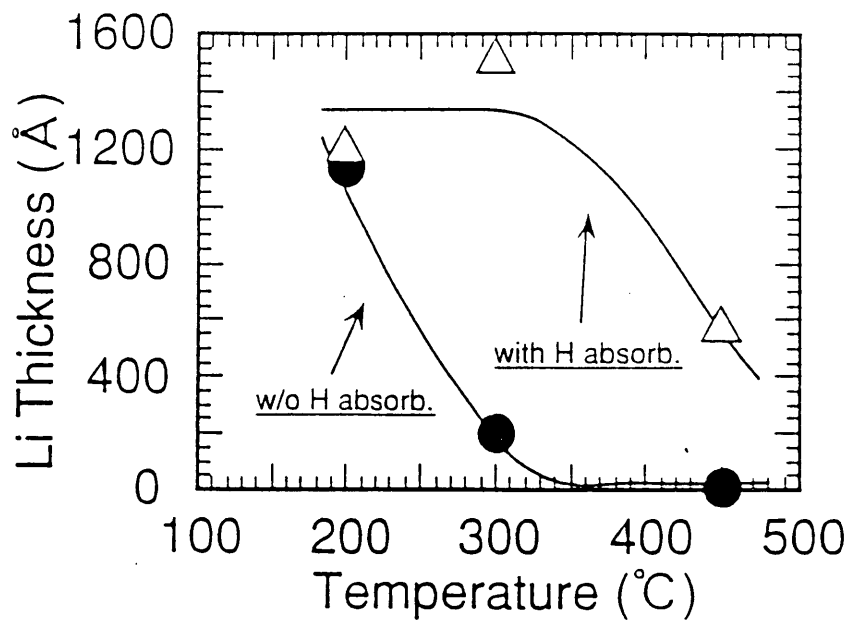


図3 水素吸収した膜(△)と吸収していない膜(●)に対する、
基板残留リチウム膜厚の加熱温度依存性。

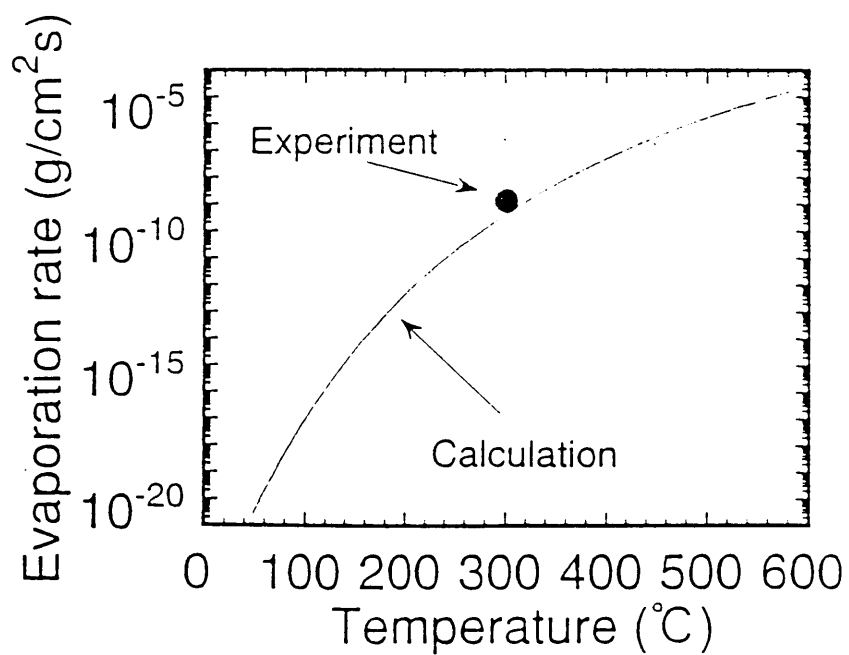


図4 リチウム蒸発速度の温度依存性の理論値。図中の●印は実験結果。

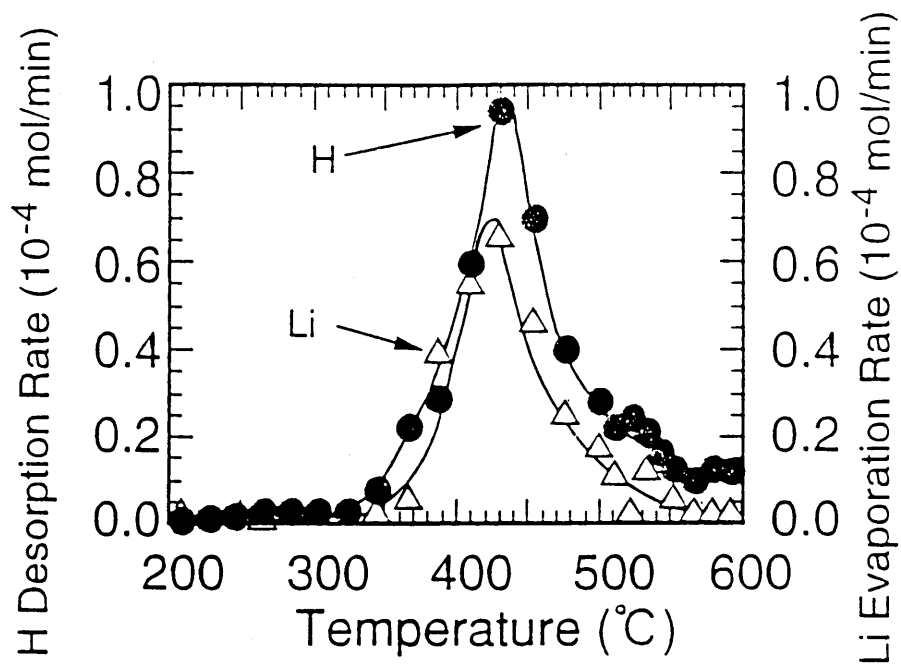


図5 水素吸収した膜の昇温脱離時における水素脱離(●)とLi蒸発(△)特性。

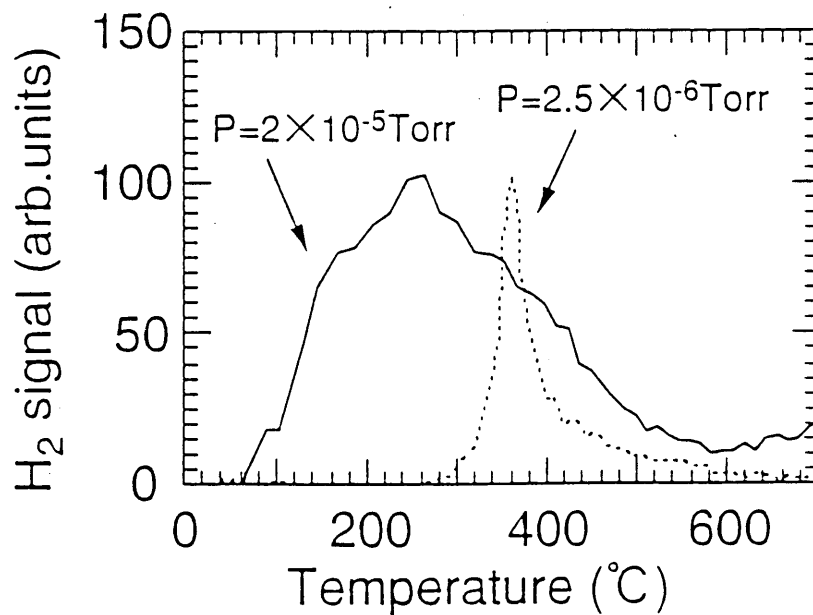


図6 到達真空度による水素昇温脱離特性の変化。

実線および破線はそれぞれ到達真空度が 2×10^{-5} Torrおよび 2.5×10^{-6} Torr。

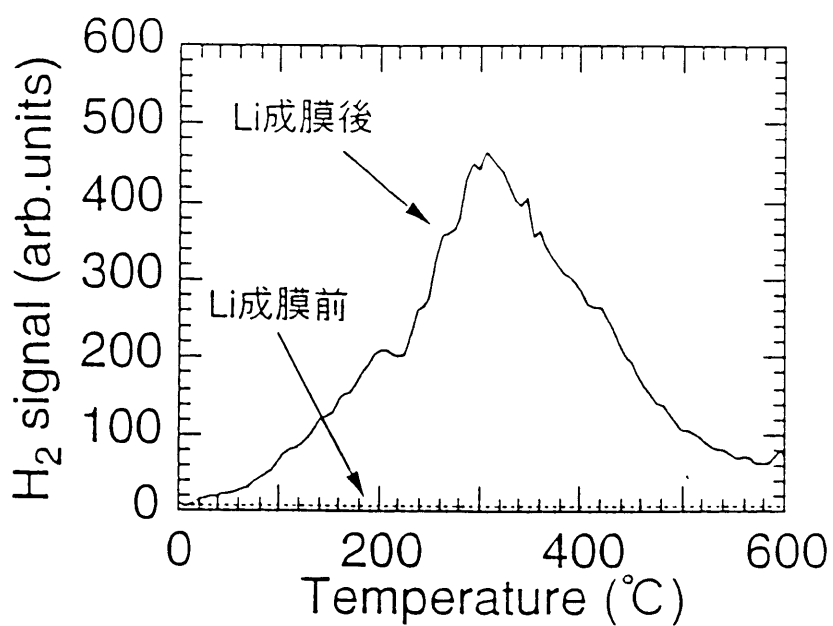


図7 H_2O 発生時の水酸化リチウムオープン温度に対する H_2 分圧変化。
破線および実線はそれぞれリチウム成膜前後を示す。

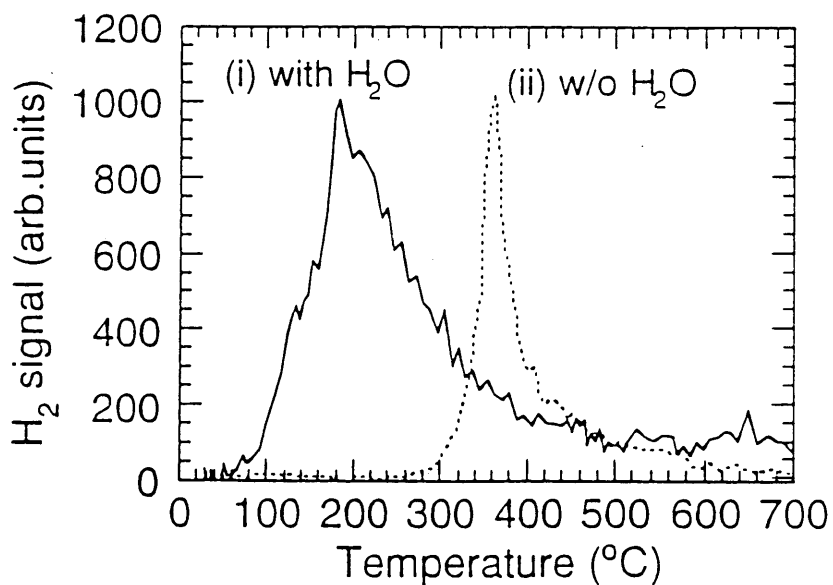


図8 H_2O 吸収を行った膜(実線)と行っていない膜(破線)からの水素昇温脱離特性。
膜には昇温脱離実験を前に H_2 放電による水素吸収がほどこされている。

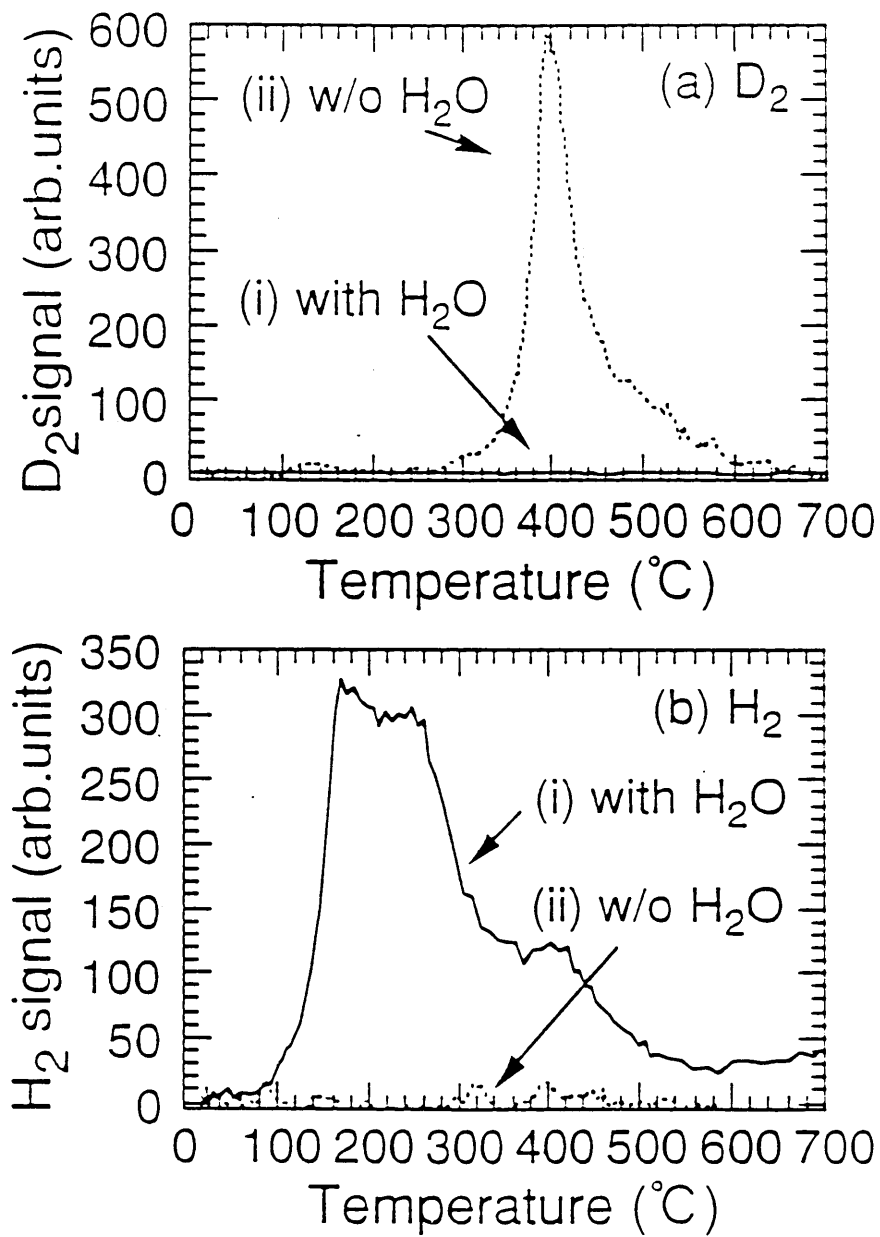


図9 D_2 放電による水素吸収後の(a) D_2 および(b) H_2 の昇温脱離特性。

図中で実線および破線はそれぞれ H_2O 吸収を行った膜と行っていない膜を示す。

Lithium Wall Conditioning for Fuel and Impurity Control

H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda

Department of Electrical Engineering, Nagoya University, Nagoya
464-01, Japan

Abstract

Small-scale laboratory experiments on wall conditioning by thin lithium layer deposition are carried out. Suppression of carbon impurities by lithium deposition onto graphite walls are clearly demonstrated by a glow discharge in 1% oxygen in helium. Strong gettering effects of clean lithium surfaces on oxygen and hydrogen atoms are found, supporting recent findings in fusion devices. The maximum number of H atoms pumped by the lithium layer at room temperature is approximately equal to the number of Li atoms in the vessel. Thus, the effective solubility of hydrogen in lithium is as high as $H/(Li+H) \approx 50\%$ which is orders of magnitude larger than the values in thermal equilibrium state. Furthermore, most of the hydrogens pumped by the lithium layer are desorbed as H_2 molecules at relatively low temperatures such as 200°C . This thermal desorption study suggests a very slow formation of lithium hydride whose thermal decomposition takes place at $\approx 700^\circ\text{C}$.

1. Introduction

There has been a growing interest in wall conditioning with lithium layer deposition which gives rise to a drastic decrease in oxygen and carbon impurities and a low recycling of fuel particles (hydrogen) in fusion devices. The first experiment of lithium wall conditioning has been carried out in a small laboratory device [1] where thin lithium layers were deposited by evaporation in vacuum and a large capacity of hydrogen uptake in the lithium layer were found. Subsequently, wall conditioning with lithium pellet injection was developed in the TFTR [2]. This new technique led to reduction of carbon impurities and 15-20 % improvements in supershot plasma performance. Since then, the lithium pellet injection has been performed routinely in deuterium-tritium burning experiments in TFTR [3]. Thin lithium layers have been deposited by vacuum evaporation in the JIPP T-IIU [4] and by inserting a lithium-containing graphite crucible into scrape-off-layers of the boronized TdeV tokamak [5]. In these devices, dramatic improvements of tokamak discharges by lithium wall conditioning have been commonly observed but the underlying mechanisms have not been fully understood.

In this paper, we present the basic laboratory experiments on wall conditioning with lithium evaporation to make its effects clear. Strong gettering effects of clean lithium surfaces on oxygen and hydrogen are reported, along with fundamental investigation of thermal desorption of H_2 from lithium layers.

2. Deposition of lithium layer

The basic experiment was performed in the small laboratory apparatus [4] shown in the insertion of Fig. 1. The wall temperature of the inner stainless steel vessel, 0.27 m in diam. and 0.45 m in length, is adjusted by a resistive heater system to be at a constant value in the range from 30 to 400 °C. Unless stated, the wall is not heated and is at room temperature. A small stainless steel oven ($\sim 2 \text{ cm}^3$) is placed 5 cm above the bottom ($z=0$) of inner vessel. Solid lithium (99.9 % purity), typically 0.3 g, in the oven is heated to 400-600 °C in vacuum.

The saturated vapor pressure p_{sat} (Pa) of lithium at the temperature T (K) is given by Clapeyron-Clausius's equation,

$$\log_{10} p_{\text{sat}} = 9.7641 - 8502.7 / T - 1.174 \log_{10} T. \quad (1)$$

This in turn gives the evaporation rate Q_{ev} ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$), i.e., the mass evaporated per unit area and time as

$$Q_{\text{ev}} = 4.37 \times 10^{-3} p_{\text{sat}} (M/T)^{1/2}, \quad (2)$$

where $M=6.941$ is the atomic weight of lithium. This relation was experimentally confirmed as shown in Fig.1 where the solid line indicates the values of p_{sat} calculated Eq. (1) and the experimental points are the deposition rates measured by a deposition monitor based on quartz crystal oscillation. Thus, the appreciable evaporation takes place at the lithium temperatures higher than 400 °C while the melting point of lithium is 179 °C.

3. Gettering of oxygen impurities

As is well known, solid lithium violently reacts with water vapor. Besides H_2O , there are various residual gases such as O_2 , CO and CH_4 in fusion devices. We have previously reported the preliminary results on chemical activities of clean lithium surfaces on these gases [4]. In case of oxygen, for instance, the gas is fed into the vessel at a constant flow rate of 3 sccm (standard cm^3/min), immediately after lithium evaporation. The strong gettering effect is clearly observed as shown in Fig. 2(a): the oxygen pressure does not rise for a while because of gettering by lithium layer, in comparison to the dashed curve obtained without Li deposition. The delay time for the pressure rise increases from 1 min to 4 min with increasing the total weight of the deposited lithium [Li] in the vessel, as seen in Fig. 2(a).

Introducing an effective pumping term in the particle balance equation, we can

calculate the total amount of oxygen atoms gettered by the lithium layer [O], from the time integration of the measured pressure $p(t)$ as

$$[O] = \alpha \left\{ Q_0 \int_0^{\infty} (1 - p / p_0) dt - V p_0 \right\} \quad (3)$$

where α is a proportional constant, $Q_0 = 3$ sccm is the gas flow rate, $p_0 = 0.64$ Pa is the pressure in steady state and $V = 0.043$ m³ is the vessel volume. The oxygen sorption [O] calculated in this way is plotted, in a unit of mols, as a function of the total evaporated lithium [Li] in Fig. 2(b) where the average lithium thickness is given by $\bar{d} = [Li] / \rho A_0$ for the lithium mass density $\rho = 0.534$ g/cm³ and is the effective deposition area $A_0 = 0.43$ m². The experimental points are close to the slope for $[Li] = 2[O]$, thus suggesting the formation of lithium oxide Li₂O. Thus, oxygen molecules are considered to be easily dissociated on lithium surfaces and resultant oxygen atoms deeply migrate into bulk layers, forming Li₂O. Such high activities for oxygen have been observed neither in boronization nor in carbonization.

In connection with the reduction mechanism of carbon by Li pellet injection into TFTR [2], lithium coating of graphite walls was investigated as follows. The inner vessel shown in Fig. 1(a) was replaced by a vessel (20 cm in diam. and 48 cm in length) made of graphite tiles (isotropic graphite, IG-430U). Before lithium evaporation, a considerable amount of CO is desorbed from the graphite walls as shown in Fig. 3(a) when a glow discharge is turned on in a gas mixture of 1 % O₂/He. This means that oxygen atoms and ions produced by the discharge react with the graphite surface to form CO. After deposition of lithium layer of ~ 60 nm, however, no signal of CO desorption is observed as shown in Fig. 3(b). That is, the lithium coating completely suppresses the yield of CO, in accordance with the carbon impurity reduction in TFTR [2, 3].

4. Hydrogen uptake and desorption

As previously reported [4], the lithium layer does not react with hydrogen gas

in contrast with oxygen gas at room temperature. However, it absorbs a plenty of hydrogen during the interaction with a dc glow plasma where hydrogen atoms and ions are produced. The time integration of the hydrogen pressure drop such as Eq. (3) gives the amount of hydrogen atoms incorporated into the lithium layer. This amount $[H]$ expressed in a unit of mol approximately coincides with the deposited lithium $[Li]$, i.e., $[H]=[Li]$ irrespective to the lithium wall temperatures (below the melting point 179 °C) during absorption. In other words, the capacity of hydrogen uptake is approximately equal to the number of lithium atom in the vessel [4] and the effective solubility S of hydrogen in lithium is as high as $S = [H] / ([Li]+[H]) \approx 50 \%$.

Then, a question arises whether the hydrogen atom is simply dissolved in the solid lithium or chemically bound with the lithium atom to form lithium hydride. In order to get information on the Li-H bond in the lithium layer, X-ray photoelectron spectroscopy analysis was carried out for two samples of the same thickness ~ 150 nm : one at low hydrogen content ($[H]/[Li] \sim 10 \%$) and the other at full hydrogen content ($[H]/[Li] \sim 100 \%$). The binding energy of $Li1s$ for the full H content showed a chemical shift of ~ 0.3 eV in comparison with the low H content. This seems to imply the existence of the Li-H bond in the lithium layer although the amount of lithium hydride is unknown.

The experiment of thermal decomposition of LiH through the reaction $2LiH \rightarrow 2Li + H_2$ was performed by heating a powder of LiH put on a metal wall in vacuum. A sharp increase in the hydrogen pressure was observed at the wall temperature of ~ 600 °C and nothing remained on the metal wall because of sublimation of the breakup partner (lithium). It is notable that the decomposition temperature found in the present experiment is close to the melting point of LiH (668 °C).

In order to get information on chemical state of hydrogen in the lithium, the thermal desorption experiment was performed using a grounded test wall shown in Fig. 4. Firstly, the lithium thin layer is deposited only on the test wall of 10 cm diam. nickel disk by shadowing other areas with a limiter assembled on the oven. Secondly, the hydrogen gas is introduced in the vessel, and the lithium layer is exposed to a

glow discharge plasma for 10 min at room temperature until it is fully saturated with hydrogen atoms. Finally, the thermal desorption of hydrogen from the lithium layer is carried out in vacuum by heating the lithium wall from 30 to 800 °C at the typical rate of 4 °C/sec. A thermocouple was fixed to the target surface facing a lithium oven.

Fig. 5 shows an example of thermal desorption spectrum where the hydrogen partial pressure monitored by a quadrupole mass spectrometer is plotted as a function of the lithium wall temperature. For reference, the pressure change without lithium deposition is also indicated by a dashed line in the same figure. A remarkable peak of the thermal desorption is observed at ~ 200 °C just around the melting point of lithium. The time integration of hydrogen desorbed from the lithium layer during this thermal desorption gives the total hydrogen atoms to be same order of magnitude as the hydrogen retention estimated from a pressure decrease during the hydrogen glow discharge. Thus, most of hydrogens contained in the lithium layer are easily desorbed at relatively low temperatures where the lithium hydride is thermally stable. This observation leads to an important conclusion that the hydrogen evolution shown in Fig. 5 does not mean the thermal decomposition of lithium hydride but the thermal desorption of hydrogen atoms dissolved in the lithium layer.

The solubility of hydrogen in lithium, $S=[H]/([Li] + [H])$, at the temperature T can be expressed as [6]

$$\log_{10} S = A - B/T , \quad (4)$$

where the coefficients $A=3.523$ and $B=-2308$. This equation gives the extremely small solubility such as $S=0.044$ % at 100 °C and 0.313 % at 200 °C, which is orders of magnitude smaller than the experimentally observed value; $S \approx 50$ % at room temperature. This discrepancy can be understood as follows. Eq. (4) stands for the thermal equilibrium state of the system with the interface between a gas phase of hydrogen and the solid or liquid phase of lithium and/or lithium hydride. On the other hand, the present hydrogen plasma experiment includes hydrogen ions and atoms which have little barriers to penetrate from the surface to the bulk of lithium layer.

The rate constant for the reaction $\text{Li} + \text{H} \rightarrow \text{LiH}$ is probably very slow at room temperature and the solid lithium can contain a plenty of atomic hydrogens in metastable equilibrium. These hydrogens are desorbed as H_2 molecules when the lithium layers are externally heated. It should be noted that there is a preliminary evidence suggesting a slow growth of the lithium hydride ($\text{Li} + \text{H} \rightarrow \text{LiH}$). That is, in addition to the primary peak at $\sim 200^\circ\text{C}$, the second peak at $\sim 700^\circ\text{C}$ due to the thermal decomposition of LiH appears in the thermal desorption spectrum when the lithium layer is left at higher temperatures ($\sim 300^\circ\text{C}$) for long times (say, longer than a few hours) after the hydrogen uptake.

5. Conclusions

The laboratory experiment on lithium coating with a vacuum evaporation method revealed the strong chemical activities of lithium surfaces. For example, the lithium layer has gettering effects on residual gases such as H_2O , O_2 , CO and CH_4 at room temperature. In the case of O_2 , the maximum amount of O atom uptake is about one half the number of Li atoms deposited on the wall, thus suggesting the formation of Li_2O . Moreover, an exposure of the lithium surface to a hydrogen plasma leads to an enormous uptake of hydrogen in the lithium layer. The solubility of hydrogen below 200°C is $\text{H}/(\text{Li} + \text{H}) \approx 50\%$ which is much larger than the solubility in equilibrium state. The hydrogen is considered to be dissolved in the lithium layer in the metastable equilibrium state, while a slow growth of lithium hydride in the layer is expected at room temperature. The thermal properties of hydrogen containing lithium layers were investigated by a thermal desorption technique. Almost all hydrogens are desorbed at low temperatures such as $\sim 200^\circ\text{C}$.

The present basic study showed that the deposition of lithium thin layer on graphite walls dramatically suppresses the release of carbon impurities at room temperature. Further investigations of the lithium coating of graphite at higher temperatures from 200 to 500°C are in progress.

Acknowledgment

This work was partly carried out under the Collaborating Research Program at the National Institute for Fusion Science, and was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan.

References

- [1] T. Isozumi, S. Yoshida and H. Sugai, Kaku-Yugo Kenkyu **60** (1988) 304.
- [2] J. A. Snipes et al., J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 686.
- [3] D.K. Owens et al., J. Nucl. Mater. **220-222** (1995) 62.
- [4] H. Sugai, H. Toyoda, K. Nakamura, K. Furuta, M. Ohori, K. Toi, S. Hirokura and K. Sato, J. Nucl. Mater. **220-222** (1995)254.
- [5] B. Terreault et al., J. Nucl. Mater. **220-222** (1995) 790.
- [6] C.C. Addison, in The Chemistry of the liquid Alkali Metals (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1984), p. 69.

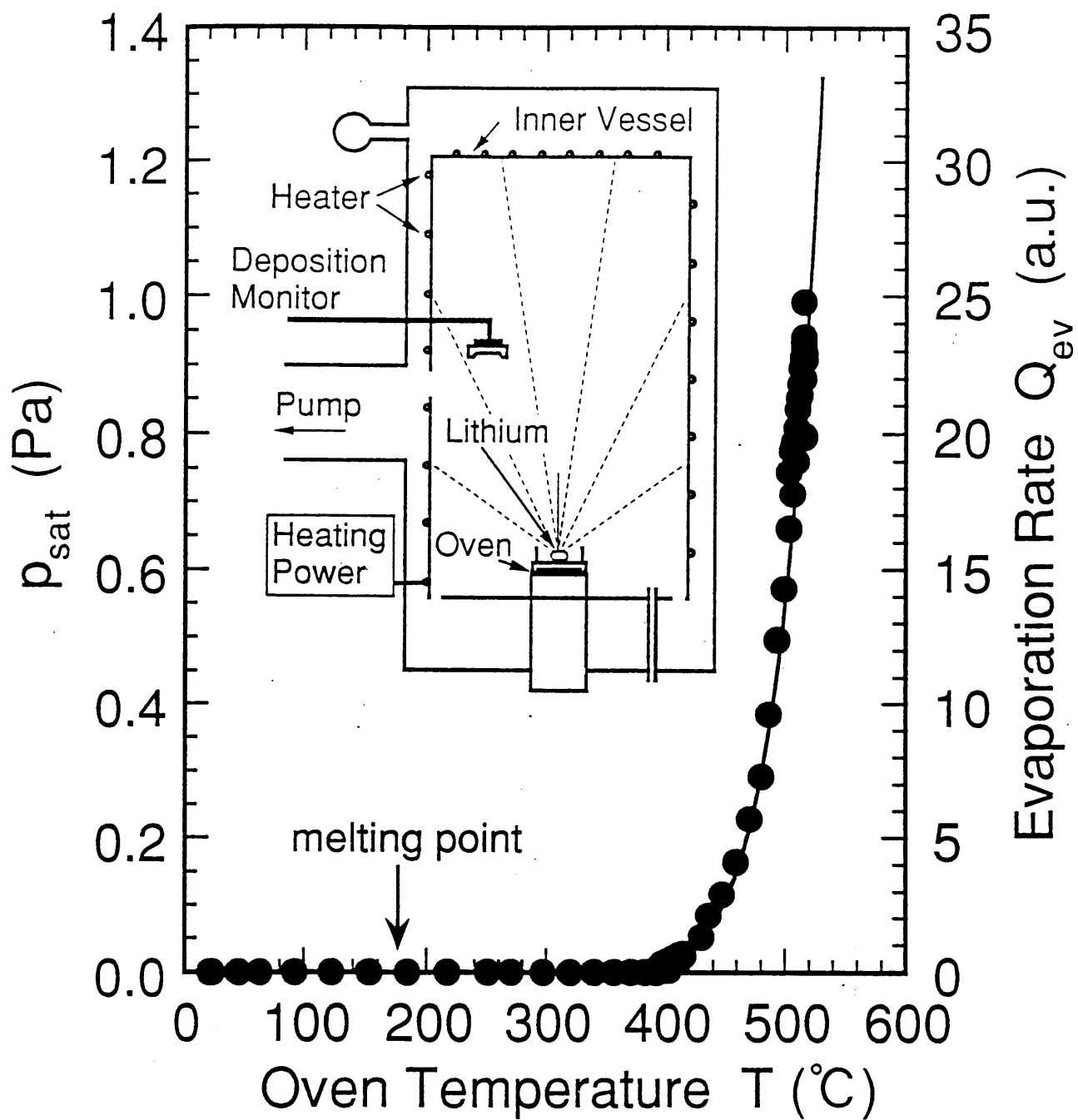


Fig. 1. Prediction of the saturated vapor pressure P_{sat} (solid curve) and the measured evaporation rate Q_{ev} of lithium as a function of oven temperature T , together with the experimental setup in the insertion.

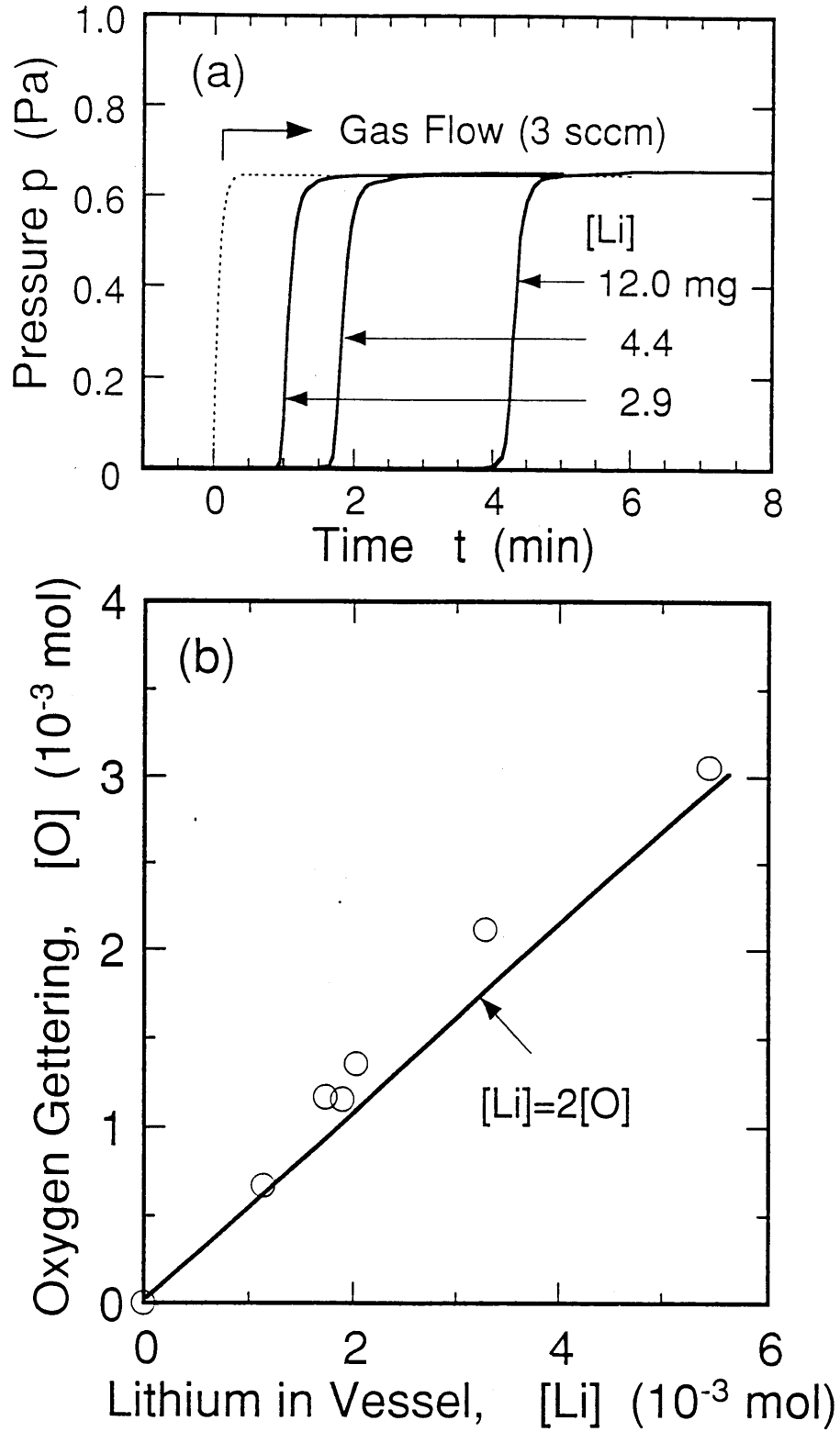


Fig. 2. (a) Time variation of O_2 pressure when the gas is fed at 3 sccm for $t > 0$. Solid and dashed lines indicate the results with and without lithium coating, respectively. (b) The amount of oxygen gettered by the lithium layer $[O]$ as a function of the amount of lithium deposited in the vessel $[Li]$.

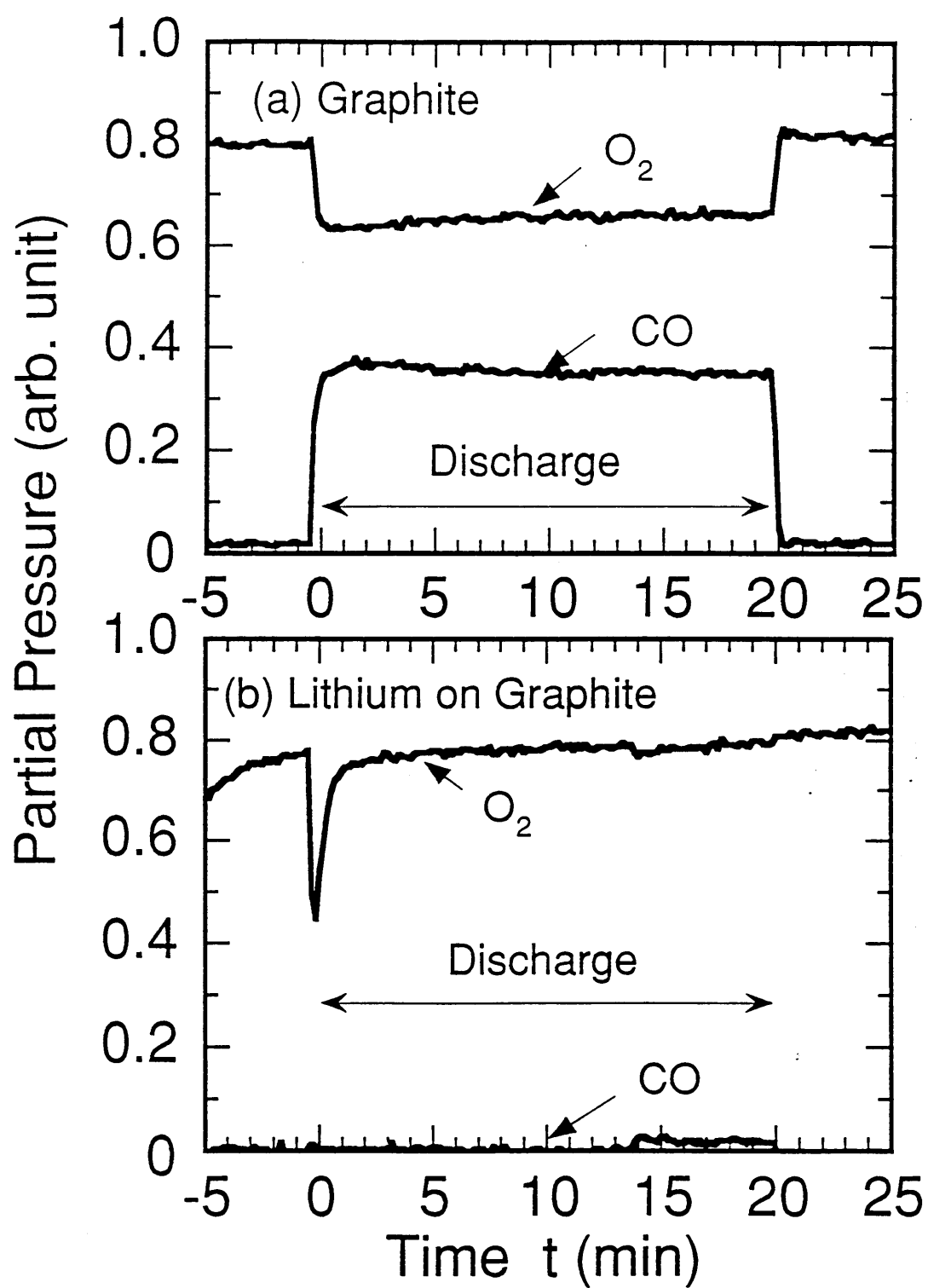


Fig. 3. Change in the O_2 and CO pressures during a pulsed glow discharge in 1 % O_2/He , in case of (a) bare graphite walls and (b) Li-deposited graphite walls.

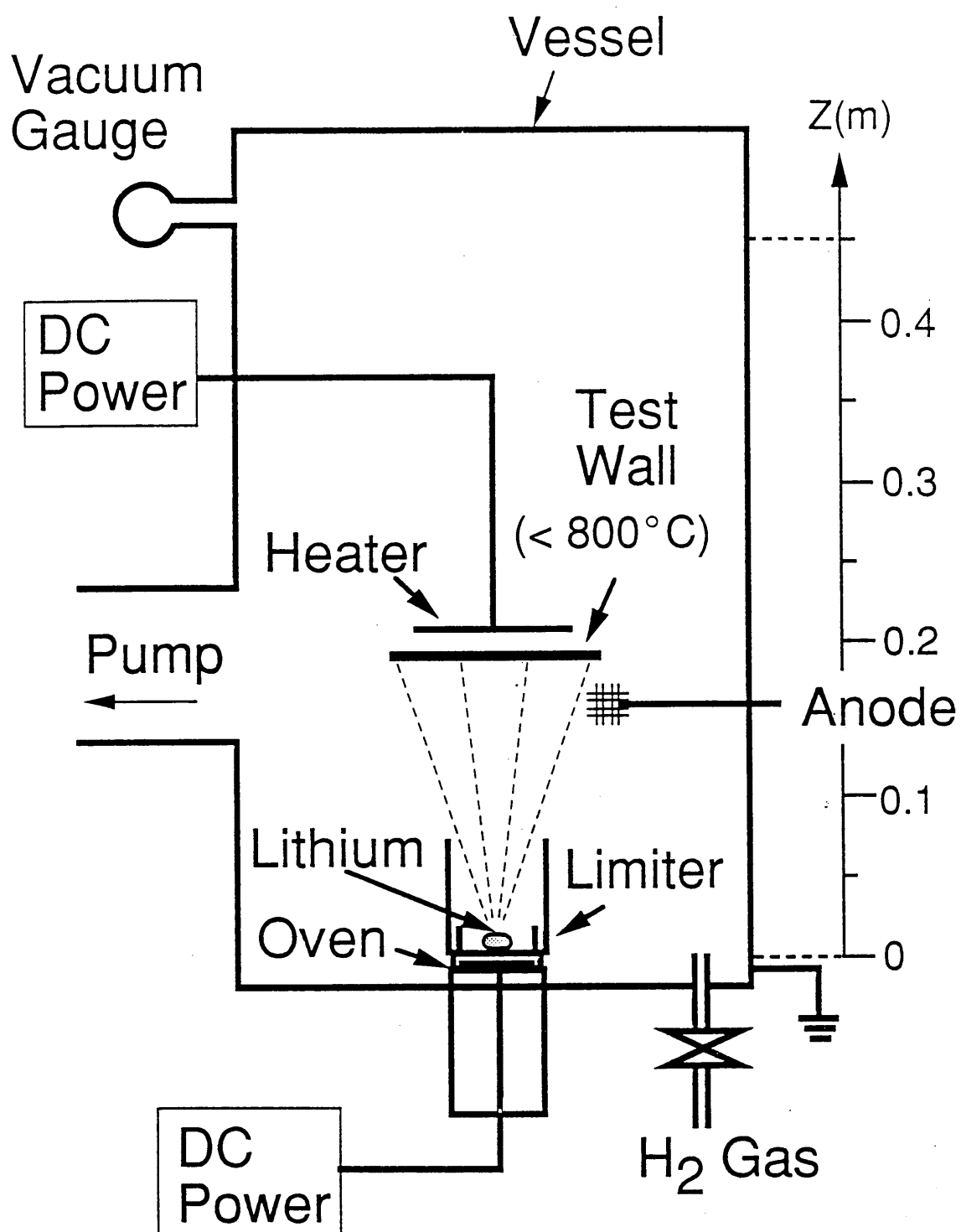


Fig. 4. Schematic of experimental apparatus for thermal desorption studies.

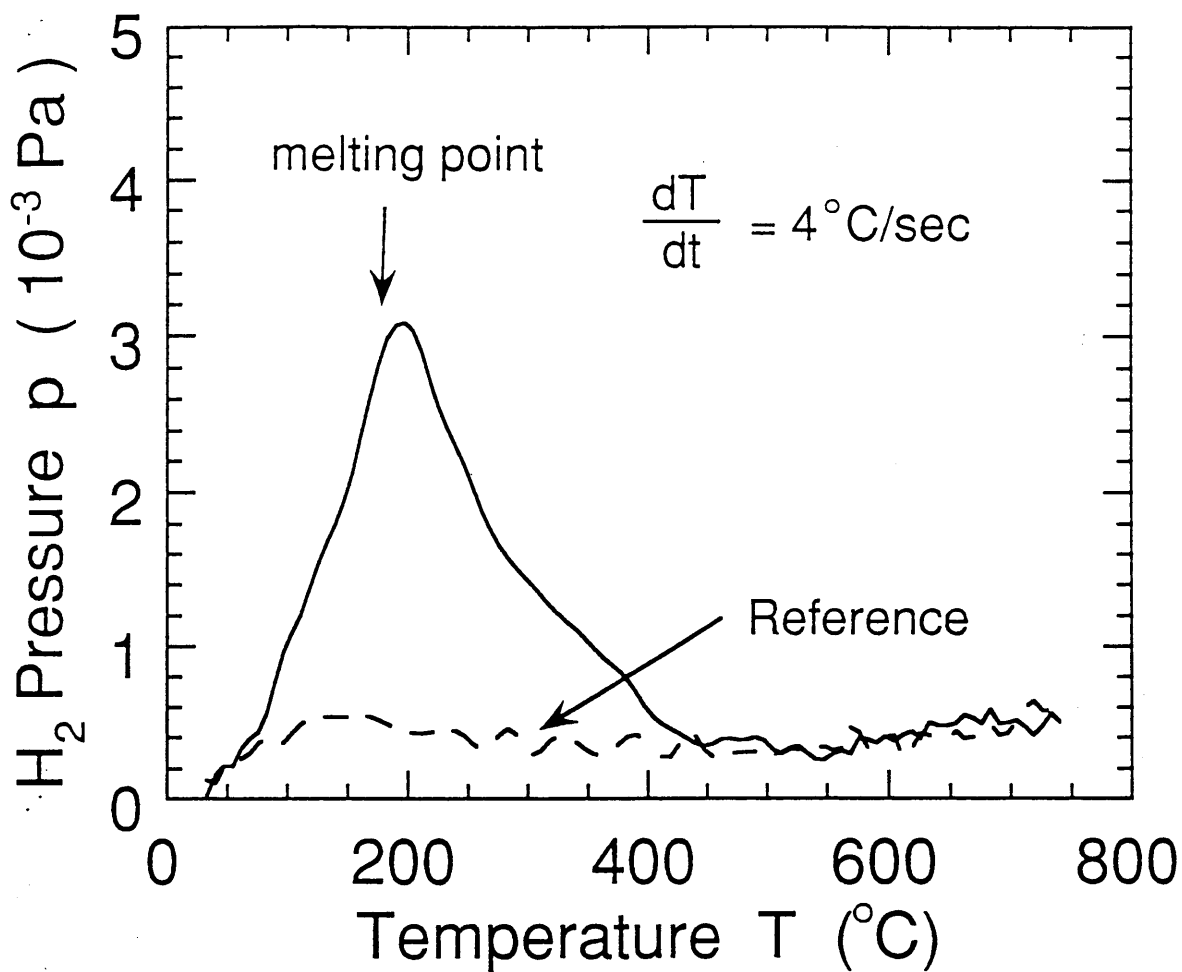


Fig. 5. Desorption of H₂ from lithium layers on a nickel plate at the heating rate of 4°C/sec. The dashed line represents a reference obtained without lithium deposition.

Laboratory Experiments on Hydrogen and Impurity Behaviors in Lithium-Deposited Environment

H. Toyoda, M. Watanabe and H. Sugai

*Department of Electrical Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan*

Abstract

Wall conditioning with deposition of thin lithium layers gives rise to low hydrogen recycling and reduction in oxygen and carbon impurities. To understand such effects, small-scale laboratory experiments are carried out mainly focusing on chemical state of hydrogen involved in the lithium layer. First, measurements of the methane yield from graphite walls in a hydrogen glow discharge reveal that the lithium deposition leads to ~25 % reduction of chemical sputtering. Second, thermal desorption of hydrogen molecules from the lithium layer suggests existence of different states of hydrogen : one is weakly bound hydrogens which are released from the lithium layer at $T \sim 200$ °C, and the other is attributed to lithium hydride which decomposes for $T > 400$ °C. Finally, a new wall conditioning based on a lithium borohydride (LiBH_4) discharge is demonstrated, which enables co-deposition of lithium and boron.

1. Introduction

There has been a growing interest in wall conditioning with lithium layer deposition since the first laboratory experiment [1] and lithium pellet injection on TFTR [2]. To date, the lithium conditioning has been done in several devices; TFTR [2-5], TdV [6], JIPP-TIIU [7], DIII-D [8] and Heliotron-E [9]. In most cases, the pronounced conditioning effects have been found on a remarkable decrease in oxygen and carbon impurities along with low hydrogen recycling.

In addition, small-scale laboratory studies [7,10] revealed various chemical activities of lithium layer supporting the observations in actual fusion devices. First, the lithium layer at room temperature getters most of residual gases such as H_2O , O_2 , CO and CH_4 . In the case of O_2 , the maximum oxygen uptake is about one half the number of lithium atoms deposited on the wall, thus suggesting formation of Li_2O . Second, the deposition of thin lithium layer on graphite walls dramatically suppress a release of CO molecules in interaction with oxygen containing plasmas. However, more investigations are needed on physical sputtering as well as hydrogen-induced chemical sputtering of graphite. Third, an exposure of lithium surface to a hydrogen plasma leads to an enormous uptake of hydrogen in the lithium layer. The hydrogen uptake ceases when the lithium layer is saturated with hydrogen at the atomic ratio $\text{H}/\text{Li} \sim 1$, suggesting lithium hydride (LiH) formation. Finally, thermal desorption of hydrogen molecules from the lithium layer saturated with hydrogen is observed at $\sim 200^\circ\text{C}$ which is much lower the melting point (680°C) of LiH . Thus, there remains a question about chemical state of hydrogen atoms involved in the lithium layer although a chemical shift of $\text{Li}1s$ in XPS analysis suggests existence of Li-H bond.

To make the lithium conditioning effects clear, further clear-cut studies on plasma-lithium interactions are required. In this paper, we describe basic experiments on chemical state of hydrogen in lithium and on chemical sputtering of lithium-deposited graphite. The former is significant from a hydrogen inventory control point of view. Finally, we report preliminary experiments on a new conditioning with Li/B co-deposition using a lithium borohydride plasma.

2. Experimental

The basic experiment was performed in the small laboratory apparatus shown in Fig.1. The outer stainless steel vessel of 0.3 m diam. and 0.6 m length is evacuated with a turbomolecular pump. In case of graphite wall experiments, a sheet of graphite (Toyo Tanso, perma foil PF-UHPL, 0.38 mm thick) is attached onto the inner stainless steel vessel of 0.27 m diam. and 0.45 m length, as shown in Fig.1. Using a resistive heating system, a temperature of the graphite wall is adjusted at a constant value in the range 30- 400 °C.

Lithium is deposited onto walls in vacuum by heating a lithium-containing oven up to ~450 °C. A deposition monitor based on quartz crystal oscillation is used to *in-situ* measure a lithium deposition rate. After lithium deposition, a dc glow discharge (~300 V, ~0.3 A) is turned on in hydrogen at pressure of ~2 Pa. Hydrogen absorption into lithium layers or methane desorption from graphite walls is monitored by a quadrupole mass analyzer (QMA).

Thermal desorption experiments are carried out by inserting a test wall which is a thin nickel foil (8 cm × 2 cm, 0.04 mm thick) enabling a rapid heating with a dc current. After exposing the lithium-deposited wall to a hydrogen glow for ~10 min, hydrogen molecules are released from the lithium layer by heating the test wall in vacuum from 30 to 800 °C at a typical rate of 4 °C/s. The time evolution of hydrogen pressure is monitored by the QMA.

3. Chemical sputtering of lithium-deposited graphite

In connection with carbon impurity reduction by lithium pellet injection on TFTR[2-5], chemical sputtering of graphite was basically investigated. The graphite sheet wall shown in Fig.1 is covered with a 50-200 nm thick lithium layer by vacuum evaporation of lithium from the oven. After the lithium deposition at room temperature, the graphite wall is heated and kept at a constant wall temperature $T_w=30-300$ °C.

Then, the hydrogen glow discharge is turned on to see a methane yield induced by the plasma-graphite interaction.

Fig.2 shows the methane yield measured for the different values of the discharge current I_D and the wall Temperature T_w , comparing the data with and without the lithium deposition. As seen in Fig2(a), the methane linearly increases with the current I_D , suggesting a linear increase in the hydrogen ion and atom fluxes onto the wall with almost constant discharge voltage, and hence with the constant ion bombarding energy (~ 300 eV). On the other hand, the methane yield weakly increases with the wall temperature in Fig.2(b) as the present temperature is below a regime of high chemical sputtering of graphite ($T_w=400-700$ °C).

When lithium layer is deposited, the methane yield is reduced by $\sim 25\%$ compared with the case of bare graphite surfaces. If the graphite surface could be completely covered with lithium layers, then no methane would be released. However, the graphite sheet surface is so rough (roughness scale >10 μm) that lithium evaporation cannot fully mask the graphite surfaces but leave bare shadow regions including porous and microchannel regions. This might be a reason for the relatively small influence of Li deposition observed in the present experiment.

In actual fusion devices, carbon impurities may be brought not only from chemical sputtering but also from physical sputtering. Both types of graphite sputtering will be reduced by lithium deposition according to several mechanisms; (1) direct masking of graphite surfaces with lithium layer, (2) formation of Li-C chemical bonding at the interface, and (3) reduction of hydrogen flux onto walls as a consequence of low hydrogen recycling induced by lithium deposition.

4. Formation of LiH and thermal desorption of H_2

Thermal desorption of hydrogen molecules from the lithium layer which had been exposed to hydrogen glow was measured removing the inner vessel and inserting the test wall shown in Fig.1. First of all, a 40-100 nm thick layer of lithium is

deposited in vacuum onto the test wall and then it is exposed to a hydrogen glow plasma for 10 min at room temperature until it is fully saturated with hydrogen uptake. After these preparations, the test wall is rapidly heated in vacuum from 30 to 800 °C at a typical ramp rate of 4 °C/s while the thermal desorption of H₂ molecules depending on the temperature is measured by the QMA.

Fig.3 shows examples of thermal desorption spectra (TDS). The curve labeled "A" shows a remarkable peak at T~200 °C just around the melting point (179 °C) of lithium. The time integration of hydrogen release gives the total hydrogen atoms which was in the same order of magnitude as the hydrogen uptake estimated from a pressure decrease during the hydrogen glow discharge. Thus, most of hydrogens contained in the lithium layer are easily desorbed at relatively low temperatures.

However, the TDS seems to depend on the experimental history and circumstances. For instance, the curve "B" in Fig.3 was obtained as follows. The test wall with the H containing lithium layer is heated at a slow ramp rate (0.25 °C/s) up to 300 °C, kept there for 60 min, again exposed to the hydrogen glow at room temperature for 10 min, and finally heated at a fast ramp rate to 700 °C as shown in Fig.3. In this case, hydrogen molecules are released not only at low temperatures(<200 °C) but also at high temperatures around the melting point (680 °C) of lithium hydride.

To make a thermal property of LiH clear, lithium hydride powder of commercial product was put on the test wall and heated in vacuum. Hydrogen molecules and lithium atoms released from the LiH powder were measured by the QMA and the deposition monitor, respectively, as shown in Fig.4(a). Since H₂ and Li evolve in the same manner, it is concluded that thermal decomposition of lithium hydride, $2\text{LiH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{H}_2$, takes place for T>400 °C and eventually nothing remains on the wall as a result of Li evaporation. Thus, the second peak of the curve B at T~700 °C is interpreted as the thermal decomposition of LiH and the first peak for T<200 °C will be discussed later.

The curve A in Fig.3 is replotted as a function of the temperature as shown in

Fig.4(b), together with the other TDS curves labeled A' and C. Here the base pressure in the TDS experiments is always lower than 2.7×10^{-4} Pa. In the hydrogen glow discharge, however, a pumping speed was decreased from 50 l/s to 5 l/s in order to enlarge a hydrogen pressure drop induced by lithium-plasma interaction. In such case, the base pressure becomes higher to 4×10^{-3} Pa for the curve A and 2.7×10^{-3} Pa for the curve A'. On the other hand, the curve C was taken for much lower base pressure, 4×10^{-4} Pa, and the hydrogen release does not occur at $T \sim 200$ °C but sharply increases for $T > 400$ °C. It should be noted here that H_2 and Li evolutions simultaneously occur and finally cease as a consequence of complete evaporation of lithium. The measured release rate (0.1 nm/s) of Li at 450 °C is much smaller than that of the evaporation rate (70 nm/s) of metallic lithium, and the release rate is probably determined by the decomposition rate of LiH. The base pressure for the curve B (see Fig.3) is lower than that for the curve A since the already-deposited lithium layer works as a getter pump.

These observations suggest that high quality lithium hydride is formed in clean conditions. On the other hand, high base pressures with a main residual component of water lead to low quality LiH films which contain loosely bound hydrogen atoms and a small amount of oxygen atoms, thus releasing hydrogen molecules at lower temperatures. The low quality LiH does not mean lithium hydroxide (LiOH) since the TDS of commercially available LiOH did not show H_2 release but H_2O evolution at $T > 450$ °C by the decomposition reaction, $2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$.

5. Li/B co-deposition by a lithium borohydride discharge

A preliminary experiment of lithium/boron co-deposition for wall conditioning was performed in another device of 0.2 m diam. and 0.49 m length, which is bakable to 400 °C and has been previously used for boronization studies[11]. The source substance used is commercially available powder of lithium borohydride ($LiBH_4$) which is melt at 268 °C and decomposed at 380 °C. This compound may be formed

on fusion devices where lithium layer is deposited on boronized walls. Anyhow, heating the lithium borohydride powder in vacuum gives rise to evaporation of LiBH_4 molecules. However, these molecules turned out to easily stick and condense on the metal vessel wall when the wall temperature is lower than $\sim 200^\circ\text{C}$. To prevent such condensation, a temperature of the whole vessel is kept at $\sim 350^\circ\text{C}$ where one gram of lithium borohydride powder is directly scattered on the bottom lid baked at the same temperature.

A dc glow discharge (170V, 0.3 A) in helium at a pressure of 18 Pa has a pink color due to optical emission from lithium atoms under LiBH_4 evaporation in the hot wall vessel. After seven hours, the discharge color changed to pale green as observed in ordinary helium discharges, thus indicating the end of lithium borohydride evaporation. Fig.5 shows the representative spectra of optical emission observed during the discharge. In addition to HeI emission, the discharge decomposition of LiBH_4 molecule gives the intense emission lines from Li atom, BH radical, and H atom. The atomic composition of 1 μm thick film deposited on a silicon substrate was *ex situ* measured by Auger electron spectroscopy which clearly shows peaks of Li and B atoms along with O and C impurities. The atomic ratio Li/B is expected to be close to unity since the plasma decomposition of LiBH_4 gives no detectable volatile gas except for H_2 . It is notable that the films are electrically conductive although the conductivity is much lower compared with lithium.

After deposition of Li/B layer onto the vessel wall, a short glow discharge (28 sec, 300 V, 0.3 A) in 40 Pa hydrogen was turned on to investigate an interaction with hydrogen plasma. Fig.6(a) shows a temporal variation of hydrogen pressure caused by the hydrogen discharge with the wall temperature kept at $T_w = 350^\circ\text{C}$. Time integration of the measured pressure drop $\Delta p(t)$ from $t=0$ to $t=28$ s with a pumping speed taken into account gives a total amount of hydrogen uptake into the Li/B layer to be 6.5×10^{20} atoms/ m^2 . This amount is larger than the value (2.0×10^{20} atoms/ m^2) obtained in diborane-based boronization at $T_w = 300^\circ\text{C}$ [11], while a pure lithium layer can absorb much more hydrogen atoms depending on the layer thickness as reported

previously[7].

Subsequently to the hydrogen discharge experiment, chemical reactions of Li/B layer with oxygen at $T_w=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ were investigated using a glow discharge (200 V, 0.3 A) in an oxygen mixture gas ($0.04\text{ Pa O}_2 + 40\text{ Pa He}$). Fig.6(b) shows the discharge-induced change in O_2 pressure. The oxygen uptake is evaluated by integrating $\Delta p(t)$ from $t=0$ to 60 sec, which is $2.6\times 10^{19}\text{ atoms/m}^2$ and an order of magnitude smaller than the conventional boronization [11]. Such weak oxygen gettering probably comes from pre-oxidation : when oxygen gas is introduced into the vessel, oxygen molecules may react and oxidize the Li/B layer before a discharge ignition, as previously observed in lithium layer[7]. In the present experiment, however, the pre-oxidation was missed because a mass flow controller was not used for oxygen gas injection.

6. Conclusion

The basic laboratory studies were made to elucidate the mechanisms of fuel and impurity control by lithium wall conditioning. First of all, reduction in carbon impurity observed in fusion devices is supported by measurements of the methane yield from graphite in a hydrogen glow discharge. That is, the chemical sputtering is reduced by ~25 % with lithium deposition onto graphite surfaces and a few additional factors important for carbon impurity suppression were pointed out.

Exposure of lithium layer to hydrogen plasma gives rise to the hydrogen uptake up to a saturation level of $\text{H:Li}=1:1$, as reported previously. The chemical state of hydrogen involved in the lithium layer was evaluated in thermal desorption studies. As a consequence, the following two cases were found. Interactions with a clean hydrogen plasma eventually convert a lithium layer to a lithium hydride layer which is thermally decomposed at the temperature higher than $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. On the other hand, hydrogen plasma interactions in a presence of trace impurities such as oxygen give rise to weakly bound hydrogens which are easily released from the lithium layer at low temperatures ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Such low-temperature desorption of hydrogen molecules

may be used for reducing a hydrogen inventory by wall heating.

To date, thin lithium layer has been deposited solely with use of solid lithium. A new possibility of using lithium borohydride (LiBH_4) was demonstrated for the first time in this paper. A glow discharge in a LiBH_4 vapor mixed with helium leads to co-deposition of lithium and boron on hot walls. The preliminary experiments showed the hydrogen uptake and the oxygen gettering effects by Li/B layers.

Acknowledgement

The authors would like to thank Dr. F.L. Tabares, CIEMAT, Spain for his proposal to use lithium borohydride. This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture in Japan.

References

- [1] T. Isozumi, S. Yoshida and H. Sugai, *Kaku-Yugo Kenkyu* **60**(1988)304.
- [2] J.A. Snipes et al., *J. Nucl. Mater.* **196-198**(1992)686.
- [3] D.K. Owens et al., *J. Nucl. Mater.* **220-222**(1995)62.
- [4] D.K. Mansfield et al., *Phys. Plasmas* **3**(1996) to be published in May
- [5] K.M. McGuire et al., *Phys. Plasmas* **2**(1995)2176.
- [6] B. Terreault et al., *J. Nucl. Mater.* **220-222**(1995)790.
- [7] H. Sugai, H. Toyoda, K. Nakamura, K. Furuta, M. Ohori, K. Toi, S. Hirokura and K. Sato; *J. Nucl. Mater.* **220-222**(1995)254-258.
- [8] G.L. Jackson, private communication.
- [9] K. Kondo et al., presented in the Annual Meeting of the Japan Soc. of Plasma Sci. & Fusion Reserach(Kyoto, March 1996)
- [10] H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda, *Vacuum*(May or June, 1996) in print..
- [11] M. Yamage, T. Ejima, M. Saidoh, N. Ogiwara and H. Sugai; *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**(1993)3968.

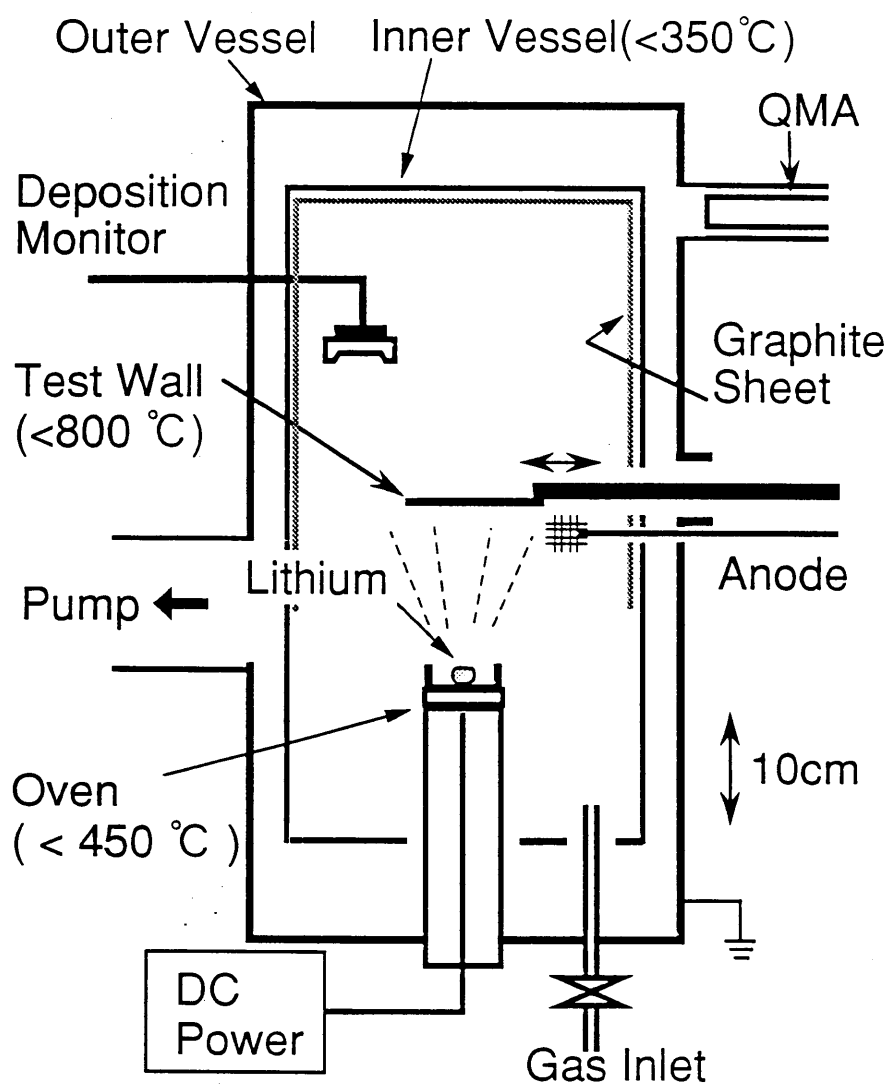


Fig.1 Schematic of experimental apparatus for lithium deposition, plasma-lithium interactions, and thermal desorption studies.

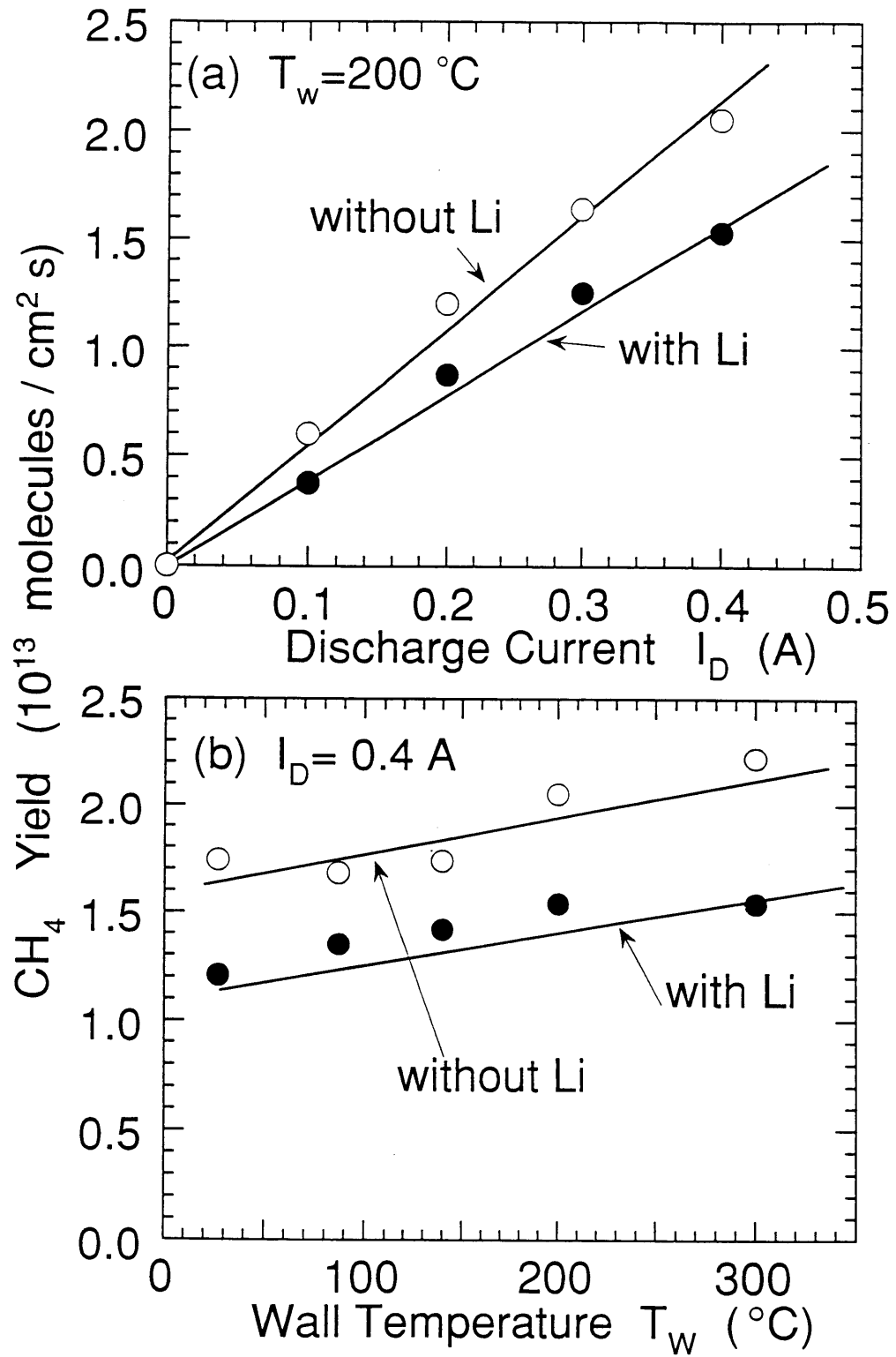


Fig.2 Methane yield from graphite walls with/without lithium deposition, for (a) constant wall temperature $T_w=200^\circ\text{C}$ and (b) the constant discharge current $I_D=0.4$ A.

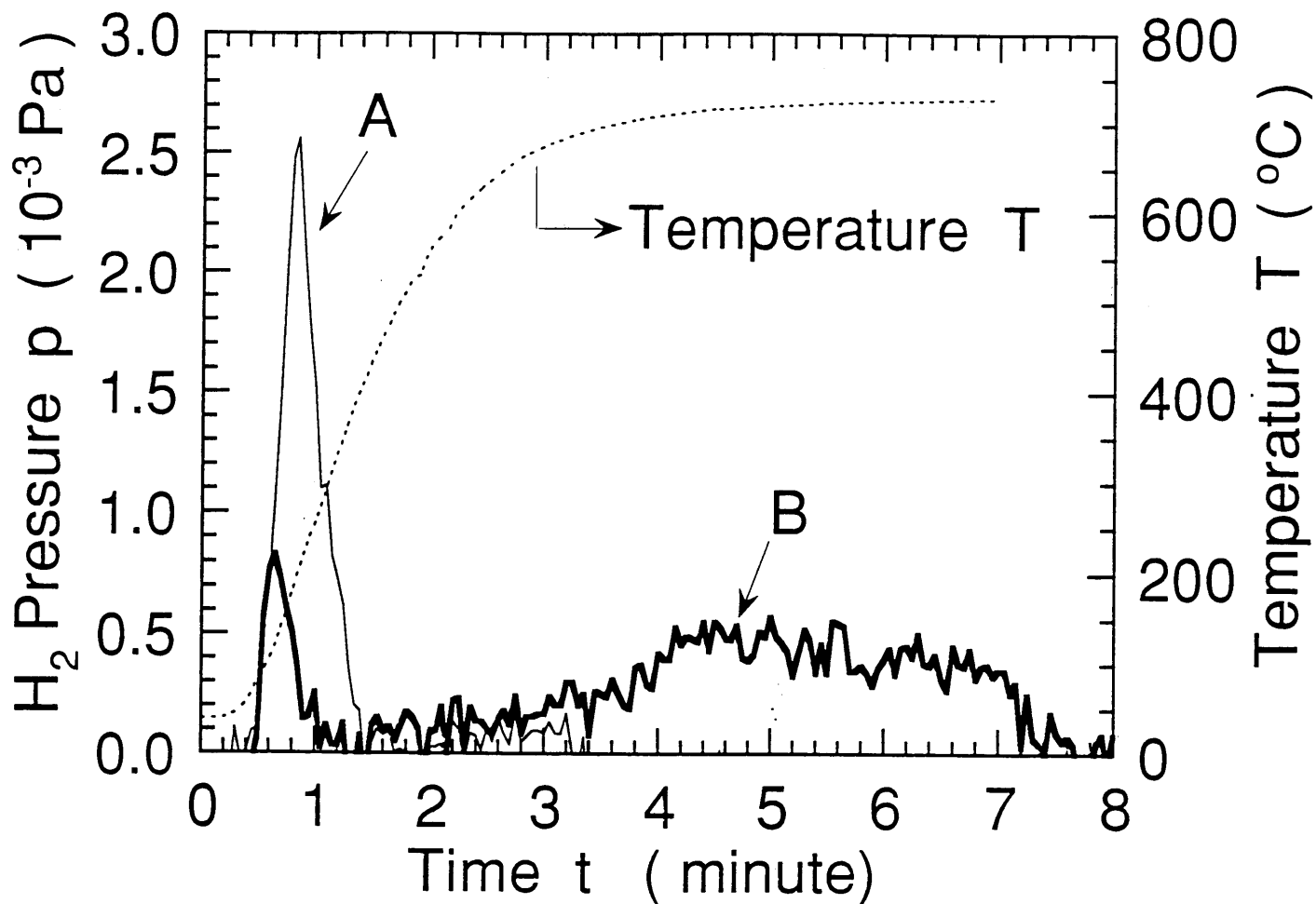


Fig.3 Thermal desorption of hydrogen molecule from lithium-deposited wall. The solid lines A and B indicate hydrogen pressures and the dashed line the test wall temperature.

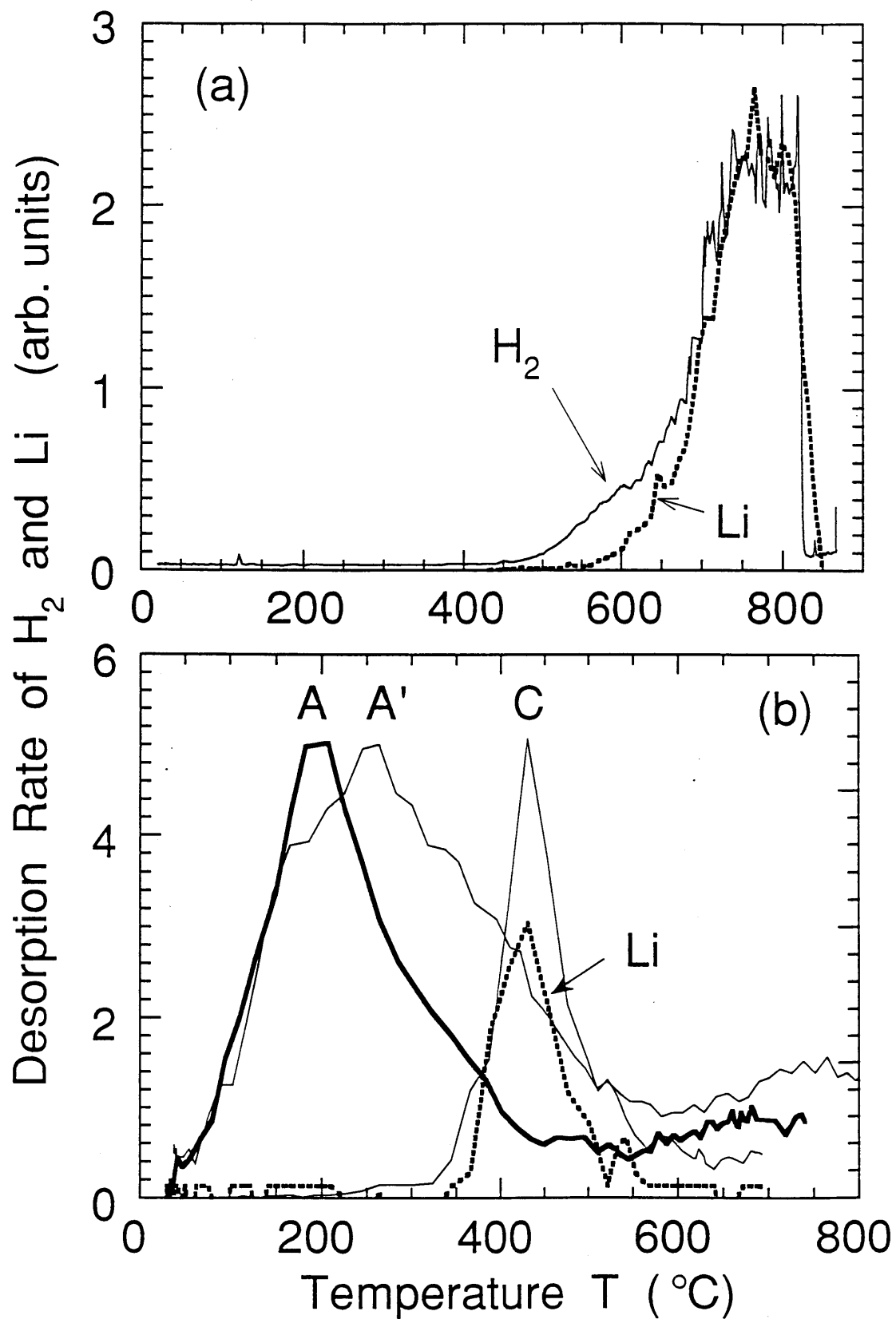


Fig.4 Thermal desorption rate of H_2 molecule and Li atom from (a) lithium hydride powder and (b) lithium-deposited walls after exposure to hydrogen glow at different base pressures.

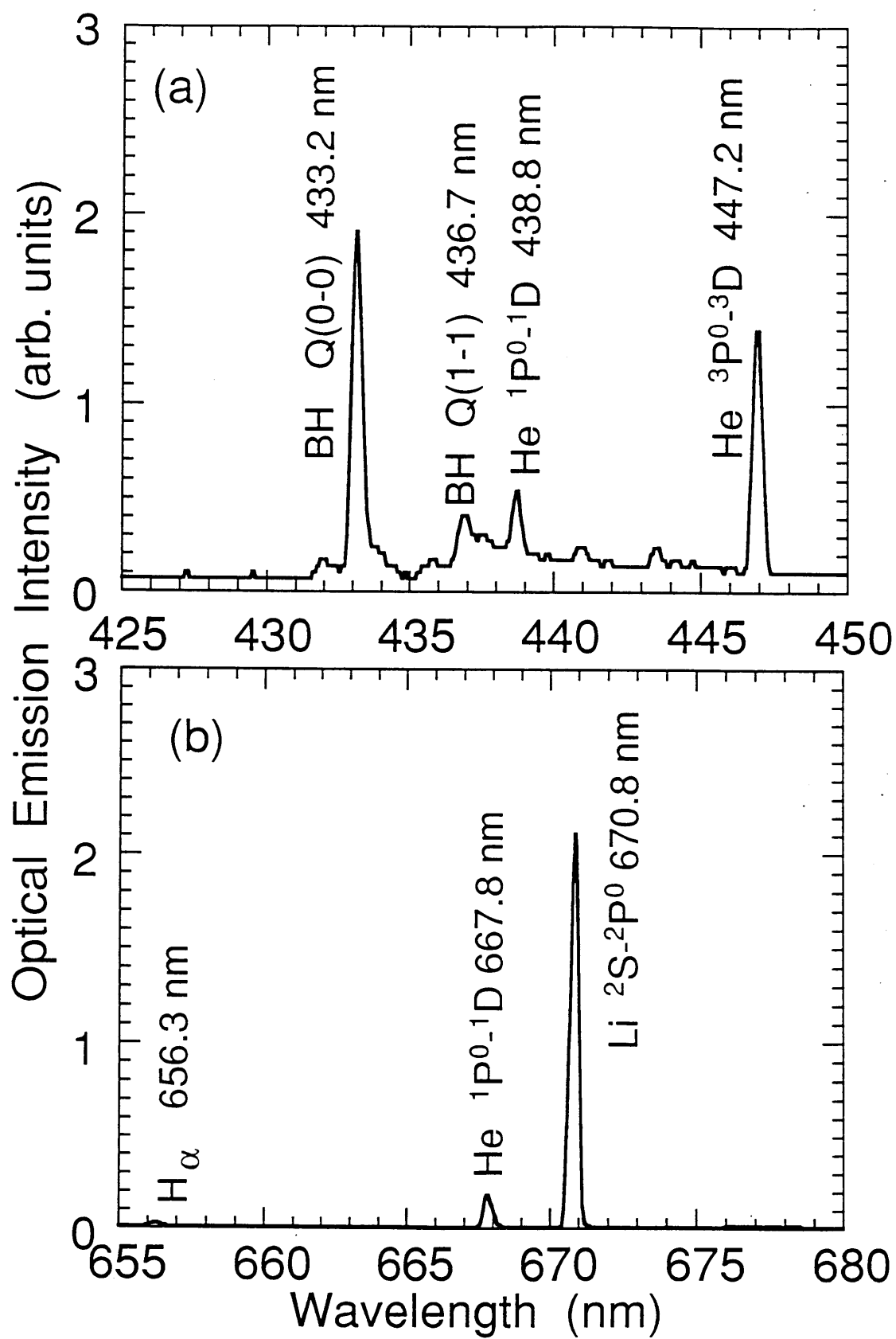


Fig.5 Examples of optical emission spectra observed in LiBH_4/He discharge.

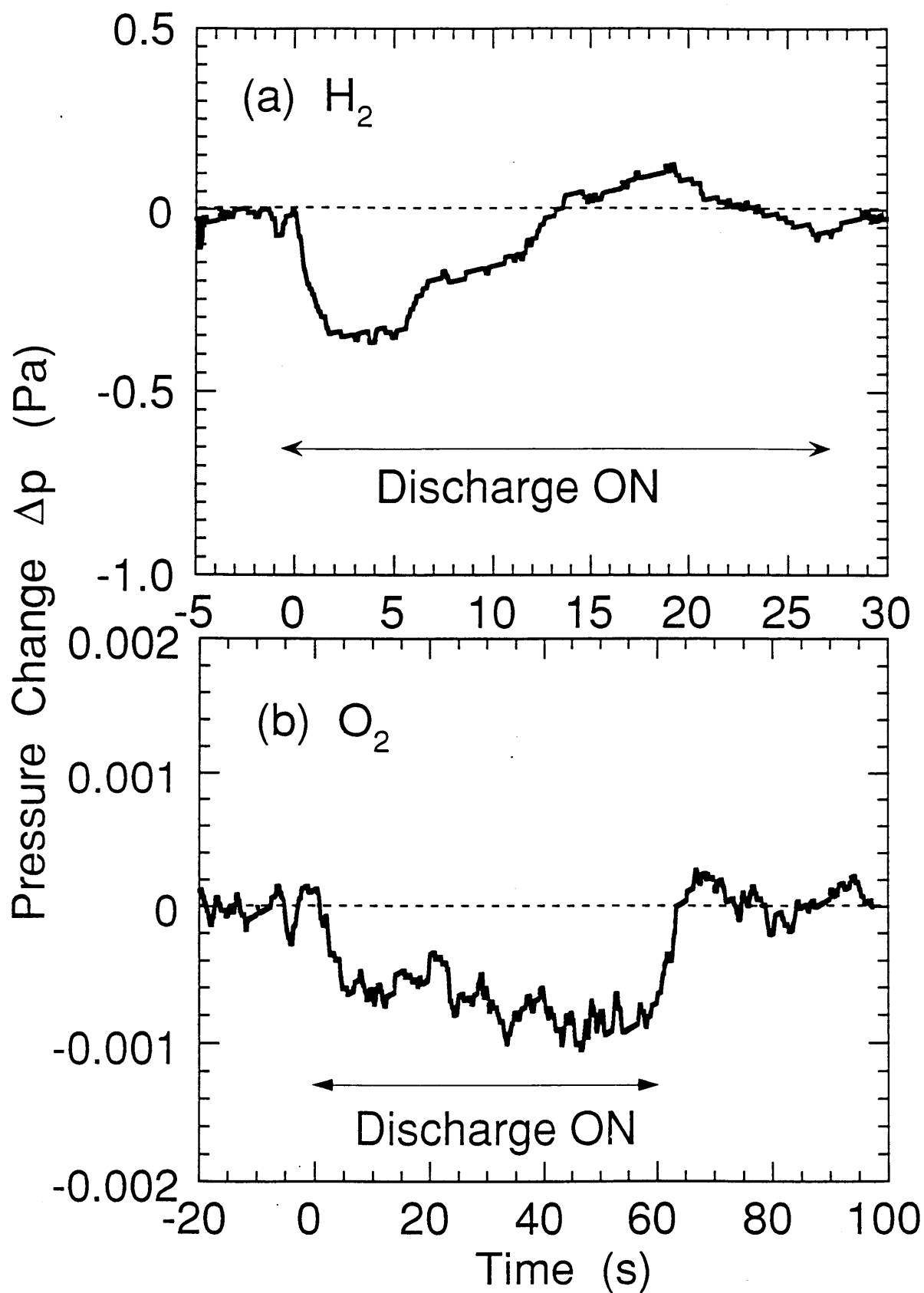


Fig.6 (a) Hydrogen pressure change induced by a 28 sec pulsed discharge in 40 Pa hydrogen. (b) Oxygen partial pressure changes induced by a 60 sec pulsed discharge in a mixture gas of 0.04 Pa O_2 +40 Pa He.