

話題・解説 (II)

重水素連続拡散型電解装置の多層構造電極  
(Pd/CaO/Pd) 上で検出された元素の同位体比変化と  
過剰熱・X線の発生について

三菱重工業 (株) 基盤技術研究所

岩村康弘、伊藤岳彦、坂野充、後藤信朗、豊田一郎

e-mail: iwamura@atrc.mhi.co.jp

1.はじめに

1993 年から、我々のグループは「常温核融合<sup>(1)</sup>」を新エネルギー源として利用することを目標に、研究を行ってきた。最初に、真空容器内で重水素を含んだ Pd を急加熱する実験を行い、この分野で一般的にいわれている D/Pd に加えて、重水素の拡散の速さが重要であるという結果を得た<sup>(2)(4)</sup>。その後、我々は実験後の Pd 電極を様々な方法で分析し<sup>(5)(6)</sup>、Pd 中の不純物が核反応の誘発にとって本質的な役割を果していると推測した。その結果、現在、固体内で核反応を誘発するための条件として以下を想定している<sup>(7)</sup>。

- ①高い D/Pd
- ②十分な重水素の拡散フラックス
- ③Pd と D 以外の第三物質の存在

そこで、上記の①と②の条件を満たすために、新しいタイプの重水素の連続拡散が可能な実験装置を開発した<sup>(8)</sup>。また、条件③を満たすために、Pd と CaO の複合層、Pd の薄膜からなる、多層構造電極を考案した<sup>(9)</sup>。この CaO は我々が提案している EINR(Electron-Induced Nuclear Reaction)モデル<sup>(7)</sup>に基づいて導入された。

本稿では、連続拡散電解装置を用いた行った実験結果のうち、多層構造でない Pd のみを用いた場合と多層構造 Pd を用いた場合の結果について述べる。

2.実験手法

図1は、連続拡散電解装置の断面図である。1モルの LiOD 重水溶液と真空チャンバーが Oリング(KARLEZ)と Pd 板によって仕切られている。重水素原子は Pd の電解液側から、電気ポテンシャルによって押し込まれ、反対の真空側から放出される。このような構成にすることによって、電流によって重水素の拡散の状態を制御することが可能となる。

過剰熱は、フローカロリメトリー法によって評価される。重水(純度 99.9%以上)と LiOD(純度 99%以上)は ISOTEC 社製である。電解液側は、陰極の Pd(田中貴金属製、

25mmX25mmX1mm, 純度 99.9%以上)と陽極の Pt メッシュ ( $\phi$  0.5mm, 純度 99.98%以上, ニラコ社製)、リコンバイナーと過剰熱評価のための冷却管から成っている。電解液上部と真空容器の圧力は圧力計と BA ゲージでそれぞれ計測している。実験の開始時には、電解液の上部は 1 気圧のアルゴンを満たしている。

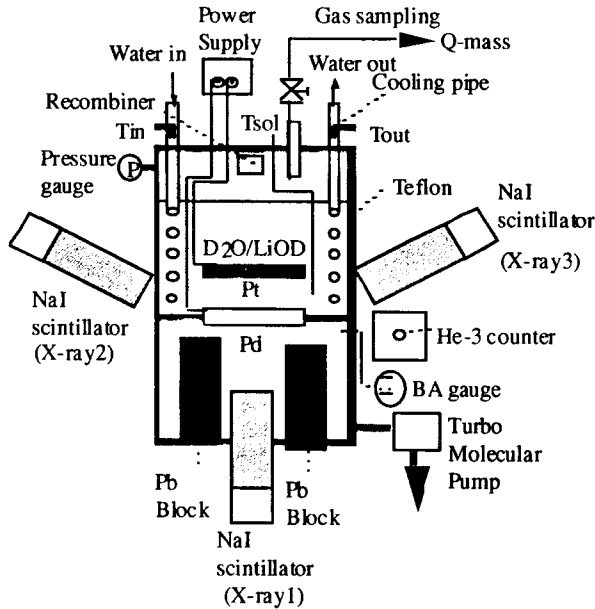


図1 連続拡散電解装置の概略

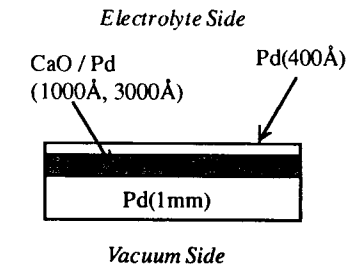


図2 多層構造電極

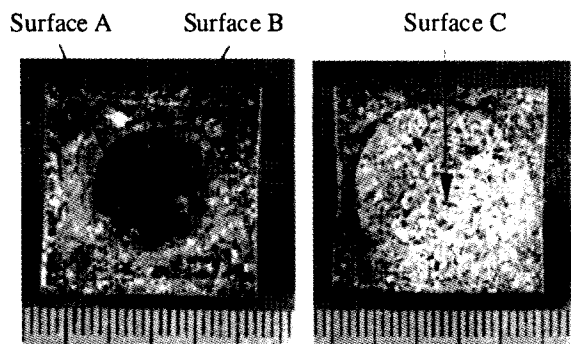
リコンバイナーは白金メッシュを  $H_2PtCl_6$  溶液でメッキすることにより、作成している。リコンバイナーの効率は、質量分析器 (AQA-360, ANELVA) によって電解液上部の  $D_2$  と  $O_2$  を分析することによって計算しており、通常リコンバイナーの効率は 99% 以上である。さらに、リコンバイナーの温度を常にモニターすることにより、動作状態をチェックしている。冷却管は、銅のパイプの上に  $10\mu m$  の金をメッキしたものをを用いている。純水の冷却液の流量は入口と出口の 2 点でモニターされている。また、冷却水の入口と出口の温度はそれぞれ 2 つの熱電対で計測されている。装置内の液温、ガス温度、周囲の温度等も常にモニターされ、これらの温度がコンシステントかどうか常にチェックされている。電解液側はテフロン製の容器で作られており、電線等の部品は、テフロンチューブを通すあるいはテフロンコーティングを施している。実験装置や計測装置は、クリーンルーム内に設置されており、室内では温度や湿度は一定である。また、核計測関係のシステムは、参考文献(7)に述べてある。

Pd サンプルの処理法は以下である。Pd 板をアセトンで洗浄し、 $900^\circ C$  で 10 時間真空中 ( $10^{-7}$  torr 以下) でアニールする。その後、常温まで炉冷し、Pd 表面の不純物をとるため、重王水で 100

秒間エッチングする。通常の Pd サンプルの実験の場合は、ここで容器内に設置する。図2に示す多層構造電極の場合は、CaO と Pd の同時スパッタにより、1000 Å から 3000 Å の混合層を形成し、その後 400 Å の Pd 薄膜をつける。この混合層は、表面から近い所に形成しているが、これは核反応が表面付近で起きると考えているからである。

### 3.結果と考察

図3は、通常の Pd サンプルを用いた場合（多層構造電極材を用いない場合）の実験のサンプルの写真である。このサンプルの場合、1 W程度の過剰熱が1日発生している。ただし、中性子やX線は発生していない。電極側の黒い円は重水素が通過した部分に対応しており、これはすなわち Pt メッシュの形になっている。多層構造電極の場合も実験後の様子はこの写真とはほぼ同じである。反対に、Pd サンプルの真空側は、重水素の経路と無関係に、実験前とほとんど変わっていない。



(a) Pd 電極の電解液側 (b) Pd 電極の真空側  
図3 実験後の Pd 電極の様子

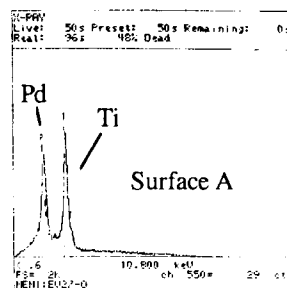


図4 黒い円の部分のEDX分析の結果

図4は、この黒い円の部分 (SurfaceA) のEDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)による分析結果である。Pd以外にTiのピークがはっきりと見えている。このTiは、WDX(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry)、AES(Auger Electron Spectrometry)、ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)等の方法によっても確認されている<sup>7)</sup>。しかし、図3のSurface B,CではPd以外には他の元素は検出されなかった。この、Tiの量は、ICP-MSによって21 μgと評価されるが、容器内の溶液、Pd陰極、Pt陽極の不純物の総量の最大値が22.3 μgであった。ICP-MSの結果、溶液中にはTiよりも桁違いに多いPtやCu等の不純物が存在しているが、これらの元素は検出されていない。装置内の不純物のTiだけが選択的にPd陰極の黒い部分に集積することが、通常の物理化学的プロセスによって起きることが可能であろうか?しかも、同様の溶液、電極を用いてもTiは常に検出されるわけではないのである。また、

実験後の Pd 電極は、クリーンルーム内のデシケータの中に保存しており、Ti の原子が付着する確率は極めて低い。従って、この Ti は何らかの核反応によって生成された可能性が高い<sup>7)</sup>。

次に、多層構造電極を用いた実験結果を表1にまとめた。EV54を除いた全てのサンプルは多層構造電極に属するものである。表の中で、 $\sigma_x$  は各々の検出器のバックグラウンドの標準偏差を示している。また、過剰熱については、バックグラウンドとして考えている軽水系 (Pd-H<sub>2</sub>系) の過剰熱として計算される値の標準偏差を  $\sigma_H$  とし、その3倍を越えたときに過剰熱が発生していると判断した。過剰熱の計測は冷却水の入口と出口の温度差で評価している。表1から分かるように、多層構造電極を用いた場合は過剰熱と X線が全てのケースで検出されている。X線は X2 と X3 から同時に検出されており、これは Pd 電極の電解液側界面から X線が発生していることを示している<sup>8)9)</sup>。中性子については、ピークで  $22\sigma_n$  の中性子が EV50 の時に1回観測されている。

表1 多層構造電極を用いた場合の実験結果

Sample	Structure of Cathode	Excess Heat	X-ray	Detected Elements	mass57/ mass56
EV50	Pd 400Å CaO/Pd 1000Å	Generation (max 3.2W)	X1 : Background X2,X3: Simultaneous Detection X2(6.6 $\sigma_{X2}$ ),X3(6.2 $\sigma_{X3}$ )	Si, Fe, Cu	0.036 0.038 0.065
EV51	Pd 400Å CaO/Pd 3000Å	Generation (max 1.5W)	X1 : Background X2,X3: Simultaneous Detection X2(6.4 $\sigma_{X2}$ ),X3(7.8 $\sigma_{X3}$ )	Fe, Cu	0.24
EV52	Pd 400Å CaO/Pd 1000Å	Generation (max 1.9W)	X1 : Background X2,X3: Simultaneous Detection X2(7.6 $\sigma_{X2}$ ),X3(8.8 $\sigma_{X3}$ )	Fe, Cu	0.66 0.26 0.22 0.29
EV53	Pd 400Å CaO/Pd 3000Å	Generation (max 1.8W)	X1 : Background X2,X3: Simultaneous Detection X2(14.4 $\sigma_{X2}$ ),X3(16.6 $\sigma_{X3}$ )	Fe, Cu	0.45 0.37 0.66
EV61	Pd 400Å CaO/Pd 1000Å	Generation (max 2.3W)	X1 : Background X2,X3: Simultaneous Detection X2(6.4 $\sigma_{X2}$ ),X3(6.7 $\sigma_{X3}$ )	Fe, Au, Cu	0.097
EV54	Pd only (light water)	None ( $<3\sigma_H$ )	X1,X2,X3: Background	Fe	0.030 0.030
Fe Standard Material	—	—	—	—	0.023 0.023 0.022

表の中に、実験後の多層構造 Pd 電極の黒い円(surfaceA)の部分の EPMA による分析結果が示されている。Ti に比べると、Fe、Cu、Si 等是不純物量が多く、黒い円上で検出された物質の量を軽く越えてしまう。幾つかの文献<sup>8)10)</sup>で Fe が同位体比が変化することが報告されている。そこで、SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)を検出された Fe に適用した。

表1の中に、質量数比 (mass57/mass56) を示している。幾つかのサンプルについては一つのサンプルにつき複数の点で分析している。Fe の標準サンプルでは、mass57/mass56 の値は

0.023 であり、これは  $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  の比率が 0.023 であることを示している。ところが、実験後 Pd 上で検出された Fe は、標準サンプルの値に近い EV54 のような例もあるが、EV52 のように一桁以上も大きい場合がある。

図 5 と図 6 に質量数の深さ方向分布を示す。なお、SIMS の分析は材料科学技術振興財団で行った。EV53 は、多層構造電極で熱や X 線を放出した場合であるのに対し、EV54 は軽水を用いた実験で熱や X 線は発生していない。EV53 の質量数比は深さ方向に変化しているが、EV54 は深さ方向にはほぼ一定である。ここには紙面の関係で示していないが、Fe の標準サンプルの質量数比は、当然のことだが深さ方向に一定である。

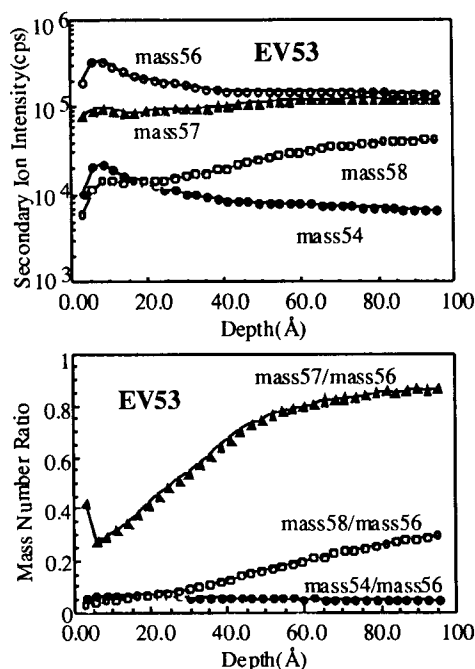


図 5 Fe の同位体比に関連した質量数比の深さ方向分布 (EV53: 多層構造電極)

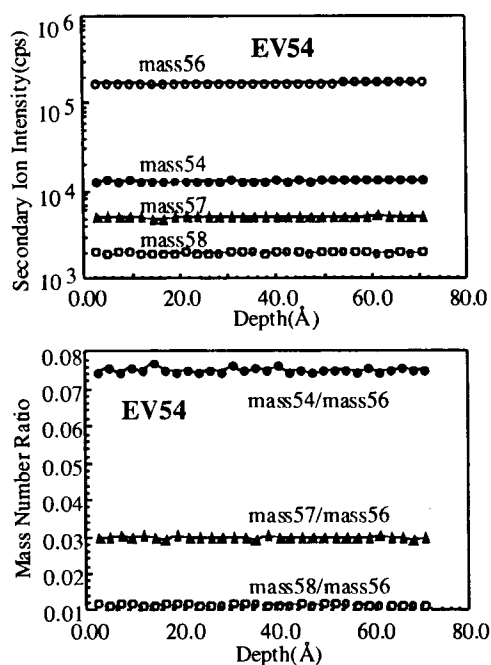


図 6 Fe の同位体比に関連した質量数比の深さ方向分布 (EV54: 軽水実験)

次に、これら質量数比と同位対比の関係について議論する。質量数 54, 56, 57, 58 の物質としては、以下の候補がある。

mass54:  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{54}\text{Cr}$

mass56:  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{41}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ,

mass57:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{FeH}$ ,  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$

mass58:  $^{58}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{56}\text{FeD}$ ,  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OD}$

CaOH 等の化合物は不安定で考慮しなくてもよい場合が多いが、 $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  の過大評価を避けるため、敢えて考慮することにする。ここで、mass57/mass56 と  $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  の関係を議論する。

mass57/mass56 は以下の式で与えられる。

$$\frac{\text{mass57}}{\text{mass56}} = \frac{{}^{57}\text{Fe} + {}^{56}\text{FeH} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}}$$

$$= \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}} + \frac{{}^{56}\text{FeH}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}} + \frac{{}^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}}$$

もし、EV50 の分析値である 0.036 を mass57/mass56 に代入すると、次の関係式を得る。

$$\frac{{}^{56}\text{FeH}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}} < 0.036, \frac{{}^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}} < 0.036$$

$$\therefore \frac{\text{mass57}}{\text{mass56}} < \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{56}\text{Fe} + {}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}} + 0.036 + 0.036 < \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{56}\text{Fe}} + 0.072$$

$$\therefore \frac{{}^{57}\text{Fe}}{{}^{56}\text{Fe}} > \frac{\text{mass57}}{\text{mass56}} - 0.072$$

従って、もし Ca の効果が多層構造電極で同一であるとすると、EV52 の  ${}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$  の値は少なくとも 0.15 より大きく、EV53 の場合は 0.30 より大きいことになる。上記の議論を踏まえて、表1を見ると EV51,52,53 といったサンプルの  ${}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$  の値は明らかに自然界の値に比べて大きい。通常の物理化学的プロセスによって、同位対比が場所に依存して変化する Fe が生成されるとは考え難い。これらのサンプルを用いた実験では、過剰熱やX線が検出されたことを考え合わせると、多層構造電極上で核反応が起こったことを強く示唆する結果であると考えられる。

最後に、本稿を書く機会を与えてくださった東京工業大学創造エネルギー工学の北沢教授、静岡大学理学部の小島教授に深く感謝致したいと思います。

## References

- (1) M.Fleischmann and S.Pons, *J.Electroanal.Chem.*,261,301(1989)
- (2) Y.Iwamura, T.Itoh and I.Toyoda, *Trans.Fusion Technol.*, 26, 4T, Part2, 160(1994)
- (3) T.Itoh et al, Proc. of ICCF-5, Monte Carlo, Monaco, April 9-13, 1995, p.189.
- (4) T.Itoh et al, Proc. of ICCF-6, Toya, Japan, October 13-18, 1996, p.410
- (5) Y.Iwamura et al, Proc. of ICCF-5, Monte Carlo, Monaco, April 9-13, 1995, p.197
- (6) Y.Iwamura et al, Proc. of ICCF-6, Toya, Japan, October 13-18, 1996, p.274
- (7) Y.Iwamura et al, *Fusion Technol.*, 33, 476(1998)
- (8) T.Mizuno et.al, Proc. of ICCF-6, Toya, Japan, October 13-18, 1996, p.665
- (9) T.Ohmori et.al, Proc. of ICCF-6, Toya, Japan, October 13-18, 1996, p.670
- (10) G.H.Miley et.al, Proc. of ICCF-6, Toya, Japan, October 13-18, 1996, p.679