

高電界印加法による重水素吸蔵固体中の
余剰熱の発生機構に関する研究

(研究課題番号 06650313)

平成6年・7年度科学研究費補助金(一般研究 C)

研究成果報告書

平成8年3月

研究代表者 山田 弘
(岩手大学工学部電気電子工学科教授)

研究成果報告書

はしがき

エネルギー消費量の増加と健全な地球環境を考えると、クリーンエネルギーを生み出す技術はきわめて重要である。とりわけエネルギー資源の殆どを海外に依存している我が国で育成すべき技術といえる。重水の電気分解により投入エネルギー以上の過剰熱が発生する可能性があることから常温核融合がこの問題に応える可能性がある。一方、重水素ガスを直接吸蔵させたパラジウムでも電気分解法と同様な結果が得られているため、常温核融合現象は電気分解に伴う特殊な現象ではないことが明らかとなっている。また、水素吸蔵固体を電極に用いてグロー放電を起こし固体内核反応について調べる研究は、生成粒子の判別やそのエネルギーの計測など機構究明に必要な情報が得やすいのみならず、将来の実用的見地からも大規模の装置に発展する可能性の高いものといえる。

研究代表者は以上の観点から、約2気圧の重水素ガス中であらかじめ重水素を吸蔵させた直径0.5mmのパラジウム針を用いて長時間に渡りグロー放電を行い中性子の計測を中心に電極表面の生成物を調べた。その結果、まれに過剰中性子（最大でバックグラウンドの約90,000倍）の放出が起こり（ただし、このような反応が起こる割合は全試行の約5%程度と低い）、その場合に限り針電極先端に多量の炭素が生成されることを確認した。これは研究代表者が開発した加圧ガス中の高電界印加法が効率よく反応を起こす可能性を強く示唆するものである。

研究組織

研究代表者	山田 弘	(岩手大学工学部 教授)
研究協力者	藤原 民也	(岩手大学工学部 教授)
研究協力者	千葉 晶彦	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	李 星国	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	中村 満	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	平原 英俊	(岩手大学工学部 助手)
研究協力者	野中 仁	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	若松 隆	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	土肥 礼樹	(岩手大学工学研究科学生)

研究経費

平成6年度	1,700千円
平成7年度	300千円
<hr/>	
計	2,000千円

研究結果の公表

山田 弘, 大石 豊, 若松 隆:

「マイクロ秒パルス電圧印加によるベンゼン中の放電進展に
及ぼす四塩化炭素の添加効果」

電気学会論文誌A, 114巻, 236-242頁, 1994

Tamiya Fujiwara, Tetsuya Sato, Junya Sekikawa and Hiroshi Yamada:

“Transient Glow Discharge in Nitrogen after the Breakdown”

J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 27, pp. 826-829, 1994

山田 弘, 土肥 礼樹, 野中 仁, 平原 英俊, 藤原 民也:

「加圧重水素ガス中グロー放電における中性子放出
とパラジウム電極表面の生成物」

第2回新水素エネルギー研究会講演要旨, 217-220頁, 1995

山田 弘, 土肥 礼樹, 平原 英俊, 藤原 民也:

「重水素ガス中グロー放電によるパラジウムからの中性子放出」

平成8年電気学会全国大会講演論文集, No. 11, 1996

Hiroshi Yamada, Norio Sugaya, Tsuyoshi Kamioka, Michiaki Matsukawa,
Tamiya Fujiwara, Koshichi Noto:

“Neutron Emission from Palladium Point Electrode in Deuterium Gas
under DC Voltage Application”

Jpn. J. Appl. Phys. (to be published)

目 次

第1章	緒 言	1
第2章	電流焼成法による酸化タングステンブロンズの合成および放電法による中性子計測	4
2. 1	酸化タングステンブロンズの合成	4
2. 2	中性子計測系	9
2. 3	実験方法および結果	16
第3章	グロー放電によるパラジウム針電極内の核反応	25
3. 1	実験の概要	25
3. 2	試料	26
3.2.1	アニーリング	26
3. 3	実験用テストセル	28
3. 4	実験結果	30
3.4.1	中性子の検出結果について	30
3.4.2	パラジウム針表面の観測	40
第4章	考 察	45
4. 1	酸化タングステンブロンズを平板電極に用いた場合	45
4. 2	パラジウム針電極を用いた場合	46
第5章	ま と め	48
5. 1	酸化タングステンブロンズを平板電極に用いた場合	48
5.1.1	電流焼成法（電界還元法）による酸化タングステンブロンズの合成	48
5.1.2	放電法による中性子計測と質量スペクトルの解析	48
5. 2	パラジウム針電極を用いた場合	49

第1章 緒 言

高いプラズマ密度を1億度以上の温度で長時間にわたり保つことを目標に、熱核融合に関する研究は進められてきたが、実用化の道は極めて厳しいものと考えられている。他方、いわゆる常温核融合に関する研究は1989年3月のFleischmannとPonsの重水溶液の電気分解に伴う過剰熱の発生の報告により始まった。その後、チタンやパラジウムなどの水素吸蔵金属に低温で直接重水素を吸蔵させ、昇温過程に伴う水素原子の移動により中性子、トリチウムを発生させるガス法が提案された。この手法の発展形には、水素吸蔵金属に重水素を吸蔵させた後、表面からの重水素の放散を防ぐため蒸着膜を修飾する真空法がある。これまで、この常温核融合研究に関する報告はかなりの数に上っているが、過剰熱の発生にはいくつかの特徴がある。電気分解法では電流密度で $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ を超える電流を長時間流すことが求められる。これによりパラジウム中の重水素原子のパラジウム原子に対する比率を0.85以上に上げる必要がある。電流は定状的よりも高低を繰り返したほうが早くこの状態に達するようである。このような条件下で、ある種の平衡状態が数時間または数日間続いた後、電気分解に投入している入力を上回る熱発生が起こる。この過剰熱は電気入力の数倍にも達し、過剰熱発生の継続期間も数日に及ぶことがある。この過剰熱発生に至る以前に、突然バースト状の中性子発生が起こることもある。バースト的中性子の発生はバックグラウンドの100~1000倍である。しかし、重水素の吸蔵比が0.85を超えても必ずしも過剰熱の発生に至るとは限らず、どの発生現象もきわめて再現性に乏しい。また、トリチウムが中性子と同時に観測されることがあるが、その計測数は中性子の $10^3\sim 10^9$ に達する。理論的にも、また、高エネルギー領域における実験でも、2個の重水素原子の核融合核反応により中性子とトリチウムが発生する確率はほぼ同じであるため、このトリチウムの異常発生の意味することは大きい。すなわち、中性子と陽子の強い相互作用の対称性がある

エネルギー領域で消失している可能性がある。

再び、過剰熱に注目すると、パラジウムでは1cc当りkWオーダの熱出力が認められている。これは出力密度で原子力発電の燃料棒と同じ程度であり、固体内に蓄えられる化学的エネルギーで説明することは不可能である。上述の粒子の他にヘリウム、ガンマ線、陽子などの荷電粒子も観測されているため、この大きな熱出力を核融合に由来するものとする考えが多くの研究者により提案されている。最近の FleischmannとPonsの研究では電解液が沸騰蒸発した後に、入力を零にしてもなお電極が長時間にわたり高温を持続する結果が得られている。しかし、信頼できるヘリウムの観測例はごくわずかであり、上述のkW/ccオーダの熱出力を再現する実験条件はなお把握できていない。その理由の一つとして、使用電極であるパラジウムやチタンで重水素の吸排出を繰り返すと金属結晶組織の破壊が進み、実験の再現性がきわめて低いことが挙げられる。

このような観点から反応機構究明の第一歩は現象の再現性を高めることにあると判断できる。すなわち、常温核融合反応には重水素を高密度でしかも長時間に渡り安定して吸蔵し続け、しかも繰り返し使用可能な電極材料が望まれている。酸化タングステンブロンズの単結晶はこの要求に応えるものであるが、常温核融合研究に適した結晶の製法とその使用法については、なお不明な点が残されている。酸化タングステンブロンズは含有ナトリウムのタングステン酸に対する比率により結晶の特性を変える。このため、ナトリウムを含まないタングステン酸の薄膜の作製とその物性評価は次の酸化タングステンブロンズ作製には不可欠である。また、酸化タングステンブロンズ中の重水素の振舞いを知るには、この固体中のイオン移動度などの物性量を詳細に計測する必要がある。

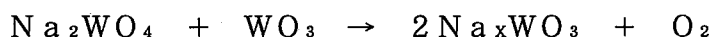
核反応により中性子発生が起こる場合、中性子はその性質上、きわめて透過性が高いので、過剰熱などとの相関を調べるには中性子の計測は簡便な手法である。また、中性子計測は技術的に成熟しており、この点からも信頼できる核反応生成物の検出法である。以上のことから、この研究では水素の吸蔵から核融合反応までの諸現象に関する知見を得る目

的で、電流焼成法（電流還元法）による酸化タングステンブロンズ単結晶の作製、バルク状酸化タングステンブロンズを電極とする場合のヘリウム3比例計数管による中性子計測、グロー放電によるパラジウム針電極からの中性子放出数の計測、針電極のX線光電子（XPS）による解析などを行った。

第2章 電流焼成法による酸化タングステンブロンズの合成および 放電法による中性子計測

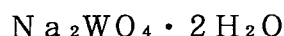
2. 1 酸化タングステンブロンズの合成

バルク状酸化タングステンブロンズ (OTB) は電解還元により高温 (700~ 800 °C) で以下の反応式により合成される。



合成に用いた試薬を以下に示す。

タングステン酸ナトリウム(Sodium Tungstate)



三酸化タングステン(Tungsten Trioxide) WO_3

合成に用いたセルを図1に示す。これは磁性アルミナのるつぼで構成され、容量30 ml である。カソードには、プラチナ板 (5×10×0.1 mm) を用い、アノードには、適宜、プラチナ板 (5×10×0.1 mm) とタングステン線 (φ1.0またはφ0.8 mm) を用いた。

Na_2WO_4 と WO_3 は、2.76 : 1のモル比で混合され100 °Cの温度で60~90 分間仮焼し、十分に乾燥させる。その後、 Na_2WO_4 と WO_3 は、乳鉢と乳棒により摩耗粉碎されファインパウダーとなる。乳鉢で十分に混ぜ合わせられた Na_2WO_4 - WO_3 の混合物は、セルの中にいれられ、電気炉により800 °Cにおいて溶解される。その後、十分に溶解したところで、電圧が印加され、10mAで、20~50時間程度電気分解すると、カソードのプラチナ板に酸化タングステンブロンズの結晶が成長する。その後、室温まで冷却しセルから取り出される。

生成物の Na_xWO_3 は、金属的性質を持ちナトリウム含有量により色、導電性などの物性に変化する。すなわちNaの含有量xの変化にともない相転移し、単斜→斜方→正方I→正方II→立方と結晶系が変化する。青い正方晶では $x=0.3 \sim 0.4$ であり、黄色の立方晶では $x=0.9$ である。格子定数とNaの含有量との関係を図2に示す。作製した試料の代表的なものいくつかについて、X線解析を行った。この解析結果の1例を図3と図4に示す。この解析結果から、作製した酸化タングステンブロンズは立方晶のシングルライククリス

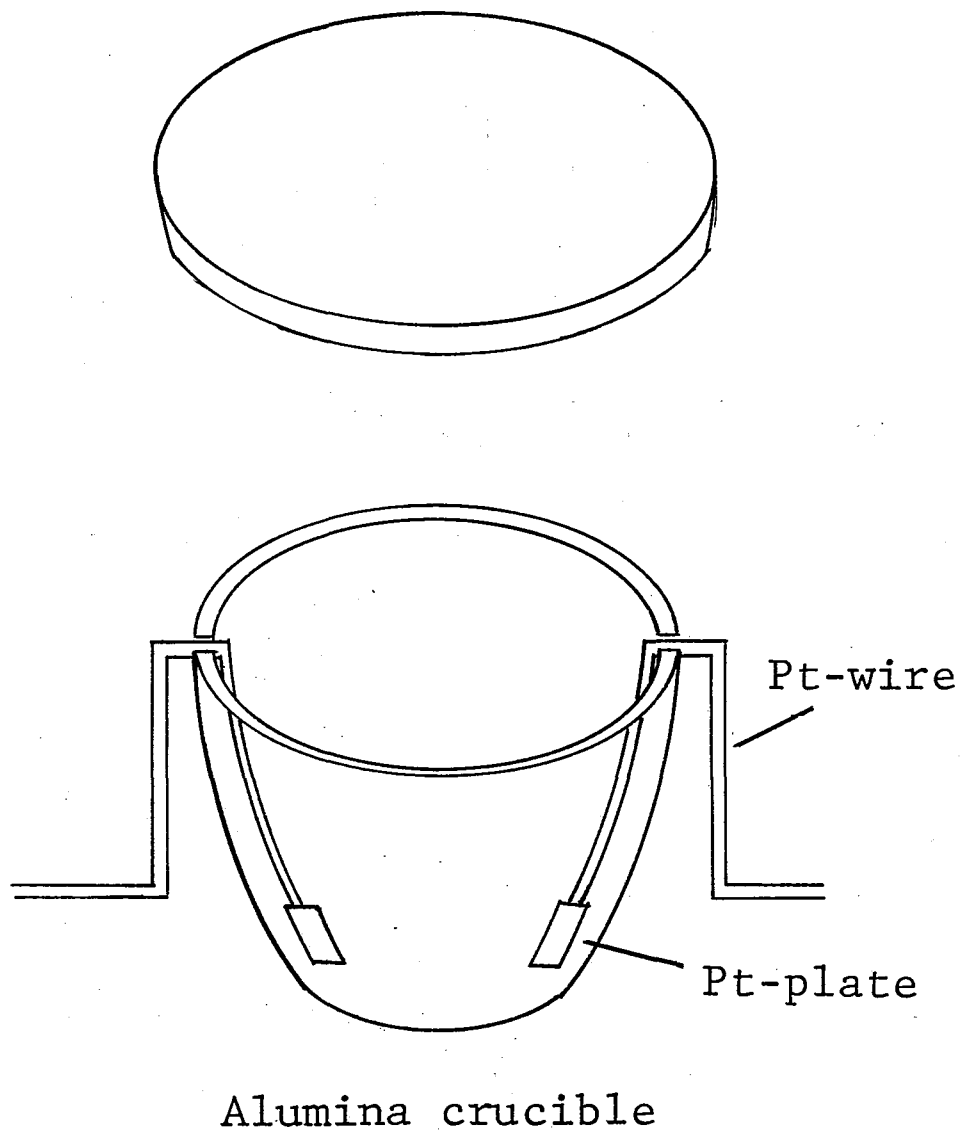


図1 酸化タングステンブロンズ 作成用るつぼ

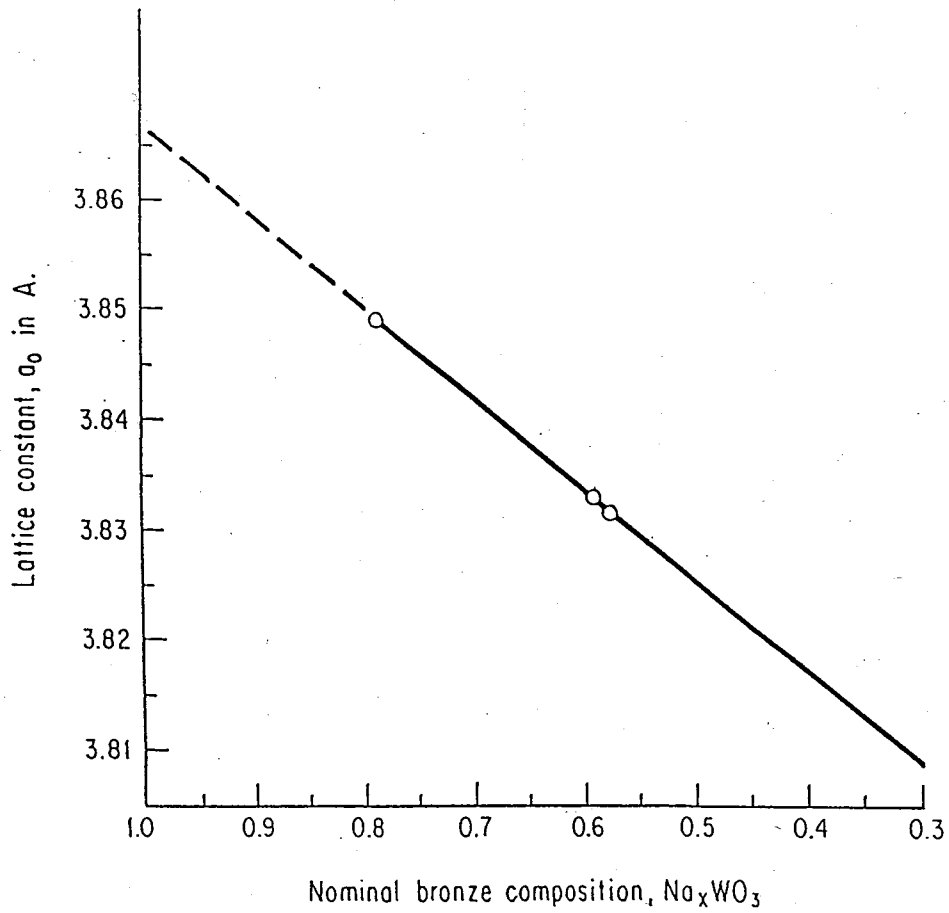


図2 格子定数と WO_3 に対するNaの含有率との関係

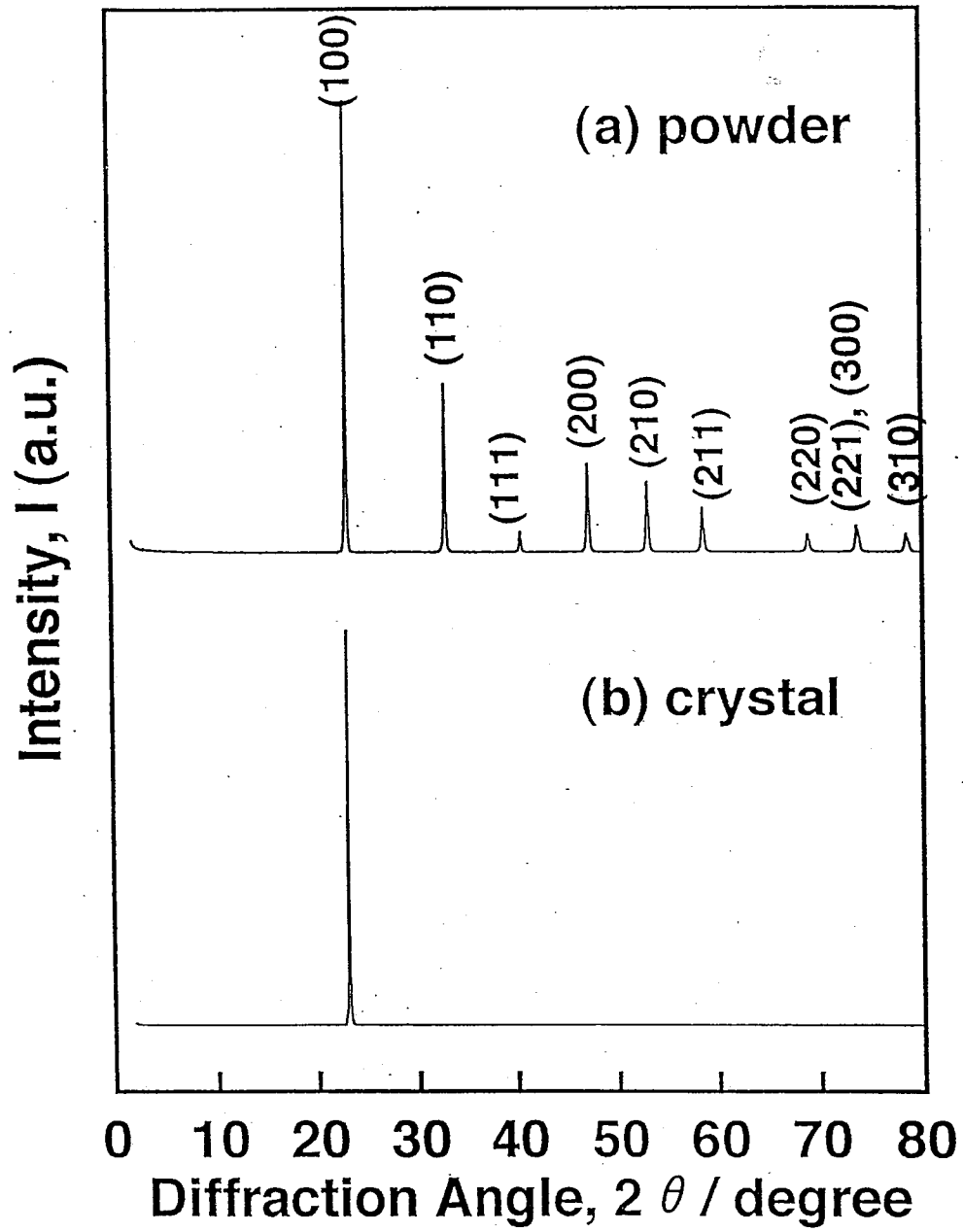


図3 X線回折角と回折強度との関係

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROM OR DEGREE) IN Na_xWO_3

A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
3.84936	3.84936	3.84936	90.0000	90.0000	90.0000
0.00011	-	-	-	-	-

G, X, Y, AND Z IN Na_xWO_3

	G	X	Y	Z
NA+	0.8139	0.00000	0.00000	0.00000
	0.1123	-	-	-
W6+	1.0000	0.50000	0.50000	0.50000
	-	-	-	-
O-	1.0000	0.00000	0.50000	0.50000
	-	-	-	-

NUMBER AND WEIGHT OF EACH SPECIES IN THE UNIT CELL,
AND DENSITY FOR Na_xWO_3

ATOM	N	* AT.WT. / 6.02214E23 =	WT.
NA+	0.81393	22.98977	3.107210E-23 G
W6+	1.00000	183.85001	3.052903E-22 G
O-	3.00000	15.99940	7.970294E-23 G

図4 酸化タングステンブロンズに関する諸量

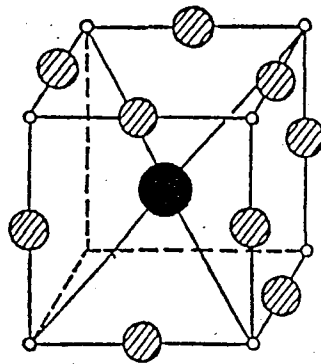
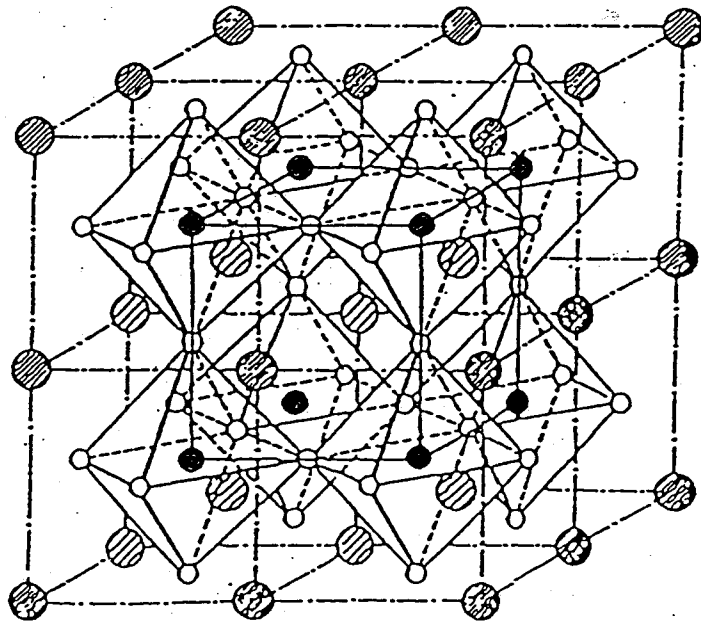
タルであると考えられる。WO₆八面体が頂点共有で連結し、WO₃の三次元網を形成する。この構造の中心にナトリウムが入りペロブスカイト構造となる。この結晶構造を図5に示す。また、この合成した酸化タングステンブロンズの格子定数は $a = 3.8$ であり、Naの含有率は $x = 0.81$ である。

2. 2 中性子計測系

常温核融合反応の確認には、ヘリウム、トリチウム、中性子などの1次生成物や2次に放出される γ 線の検出、反応熱の測定などが考えられるが、いずれの方法もバックグラウンドとの判別など微量測定量の計測の難しさが指摘されている。そこで、本研究では以下の利点より2.45 MeVのエネルギーを持つ中性子の検出に着目した。

1. 1次生成物の直接計測である。
2. 他の1次生成物よりバックグラウンドレベルが低い。
3. 中性子計測法がよく研究されており扱いやすい。

本研究で用いた中性子計測系器のシステム構成を図6に示す。³He比例計数管に中性子が入射すると、そのエネルギーに対応した電荷パルスが発生する。この電荷パルスをプリアンプ/メインアンプにより積分及び増幅し、電圧パルスに変換してから、シングルチャンネル波高分析器で希望の中性子信号を取り出す。この中性子信号をカウンターにより記録し、コンピューターを用いて自動計測を行う。今回用いた中性子検出器は、直径26 mm、実効感度長150 mmの4 atm³He比例計数管である。中性子が³He比例計数管に入射すると、³He(n, p)Tの核変換により荷電粒子である陽子が発生し、その経路に沿って電離作用が起こる。電離によってできた電子は、電界の作用で正電極に向かって移動するが、電界は正電極付近で急激に強くなっているため、その平均自由行程を移動する間に別の中性原子を電離するのに十分な運動エネルギーを獲得する。このため二次三次と電離が行われ、電子の数はねずみ算式に増殖する。この様な一種の増殖作用を経て電子は正電極に集められ、電荷パルスとして出力される。この出力パルス波高は一次イオンの数、すなわち放射線のエネルギーを反映したものとなる。検出器からの出力信号は微弱な電荷パルスであり、これを信号として扱えば雑音の影響を非常に受けやすい。このため検出器のすぐ後にプリアンプを接続し、この電荷パルスの積分を行い、電圧パルスに変換・増幅して主増幅器に送り出す。



- : W
- ◐ : O
- : Na

図5 酸化タングステンブロンズの結晶構造

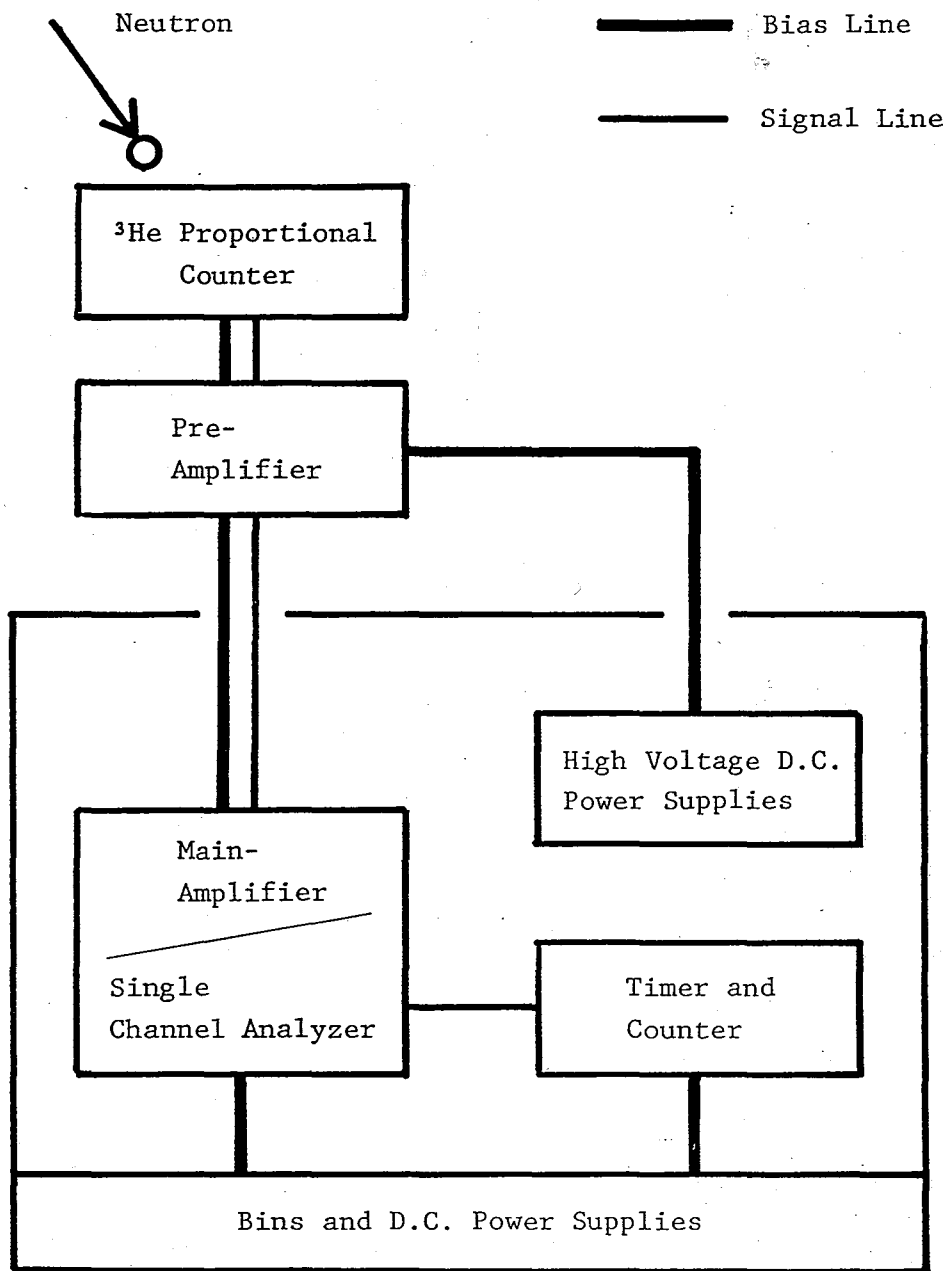


図6 中性子計測系のブロックダイアグラム

プリアンプの時定数は、比例計数管の正電極に出現する電荷を積分する時間に関係している。もしも時定数が短すぎれば全ての電荷を捕らえることができず、長すぎる場合には雑音が増加する。これらは中性子スペクトルの測定に悪影響を与える。

本実験で用いたプリアンプは、電荷感応型 (Charge Sensitive Type) で、オープンループゲイン40000, フィードバック容量 $0.1 \mu\text{F}$, Si半導体検出器を使用したときの感度は 300 mV/MeV である。メインアンプはプリアンプからの電気信号をさらに増幅するとともに、波高分析器や記録装置に適合できるようにパルスの波形整形を行う。このため出力パルス波形は入力波形とは異なったものとなるが、その波高値は入力パルス電圧に完全に比例するように設計されている。整形されるパルスの形状は、アンプのシェイピングタイムと呼ばれる定数によって決まる。シェイピングタイムが短いときは高い計数率の時に有利であり、最適な値の時にはパルス波高スペクトルの歪みを少なくすることができる。

本実験で用いたメインアンプはシェイピングタイムが $0.5, 1.5, 3.0 [\mu\text{s}]$ の中から選択可能で、この他ポールゼロ補償回路、BLR:ベースラインレストアラ回路等の補助回路が使用されている。メインアンプから出力されるパルス電圧は、その一つ一つが入射中性子のエネルギーの情報を持っている。このパルス電圧にしきい値を設け、あるパルス波高を持ったものだけを取り出すようにしたのが波高分析器である。

シングルチャンネルアナライザー (SCA) はこの波高分析器の一種で、しきい値であるベース電圧 E (Lower) とウインドウ電圧 ΔE (Window) とがそれぞれ独立に設定できるようになっており、入力パルスの波高値が $E + \Delta E$ の間にある場合に限りロックパルスを出力する装置である。 ΔE を一定として E を順次変えてゆき、そのつど出力パルスの計数率を見れば入力信号のパルス波高分布が求められる。また ΔE を大きくとれば、あるパルス波高領域の信号だけを選択的に取り出すことができる。本実験で用いた SCA は T (タイミング) - SCA と呼ばれるもので、Lower 電圧, Window 電圧共に $0 \sim 10 [\text{V}]$ のものである。用いた計測用タイマー&カウンタは、8桁LEDによる表示装置で付属のタイマーにより計測時間の設定ができるようになっている。比例計数管に印加する電圧は高圧電源により供給されるが、この電圧は放射線計測用に特に安定化、低ノイズ化されたものである。この電圧はプリアンプを通して比例計数管に送られる。記録には NEC 98 パーソナルコンピュータをタイマー&カウンターに接続し、自動計測を行った。測定及びデータ処理に関しては、自作プログラムを使用した。以下に用いた装置を示す。

He-3 Proportional Counter	: Reuter-stokes	RS-P4-0806-207
Pre-Amplifier	: EG & G	142PC
AMP & T-SCA	: EG & G	590A
HV-Power Supplies	: EG & G	556
Timer & Counter	: EG & G	996
Bins	: EG & G	4001A/4002DS
Computer	: NEC	9801NV

常温核融合の中性子検出で問題となるのは、核融合反応がごくわずかであるため、バックグラウンドとの判断が非常に難しい点である。この解決には反応効率の上昇やバックグラウンドの低減が考えられるが、ここでは後者にも留意し、宇宙線による中性子バックグラウンドの遮蔽を行った。中性子減速には、 ^3He 比例計数管を囲む配置で4層立方体形状のポリエチレンブロックを用いた。これを図7に示す。このブロックの上段からI, II, III, IVと番号をつけ、中心部のポリエチレンブロックII (PE-II) にはテストセルを収納するための直径 140 mmの円筒空間を設けた。この様な構造により、外部バックグラウンドの遮蔽と共にセル内で発生した中性子をポリエチレン内部で減速・反射させ、効率よく ^3He 比例計数管がはたらくと考えられる。バックグラウンドの低減のため、このポリエチレンブロックをシールドボックスで囲んだ。図8に構造図を示す。シールドボックスは、遮蔽用のカドミウムシート、飽和ほう酸水溶液の入ったポリタンクとこれらを支える厚さ24mmのベニヤ板から構成される。すなわち、ポリエチレンブロックのまわりを500×500×1 [mm] の大きさのカドミウムシートを6枚用いて囲み、これをさらに1500リットルのほう酸水溶液で囲んだ。さらに実験によってはポリエチレンブロックのみを用いて実験を行った。最近の中性子計測の報告においては、バースト状の中性子発生がほとんどであるためこれでも十分と考えた。

計測系の校正のため、カリフォルニウム252を中性子源として用いた。カリフォルニウム252から放出される中性子は、その自発核分裂現象によって生じ、エネルギースペクトルのピークが約2 MeVであることが知られている。このエネルギーはD-D核反応で生じる中子のエネルギー (2.45 MeV) に近似しており、常温核融合実験の校正に適している。計測系の校正に用いたカリフォルニウム252は、0.01 μg (5 μCi) で半減期は2.638年であり、1秒あたり 2.3×10^4 個の中子を放出する。この計測系において

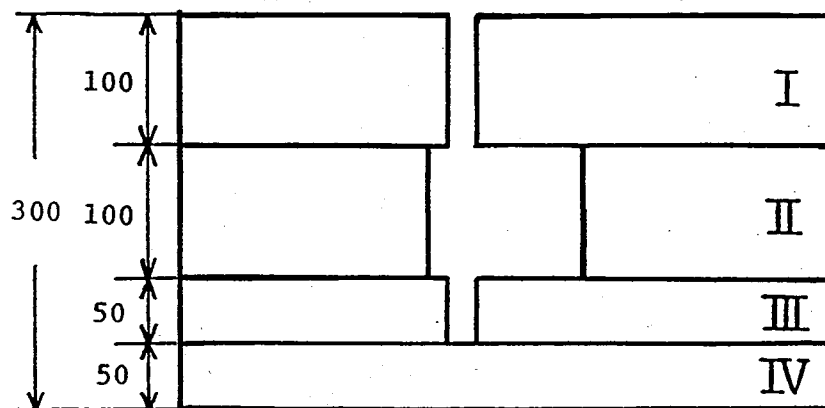
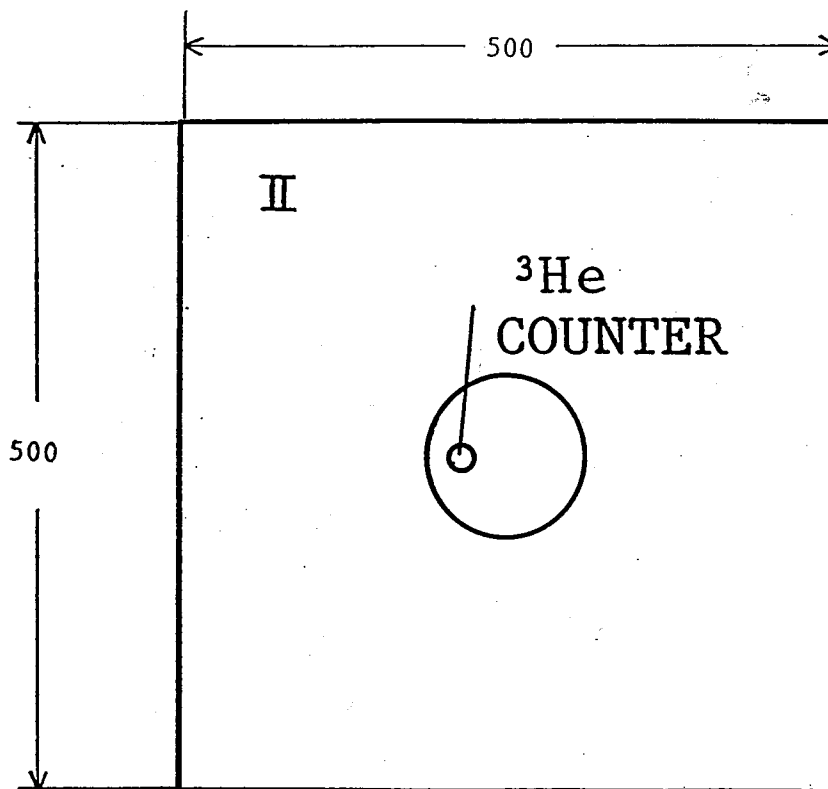


図7 高エネルギー中性子減速用ポリエチレンブロックの配置

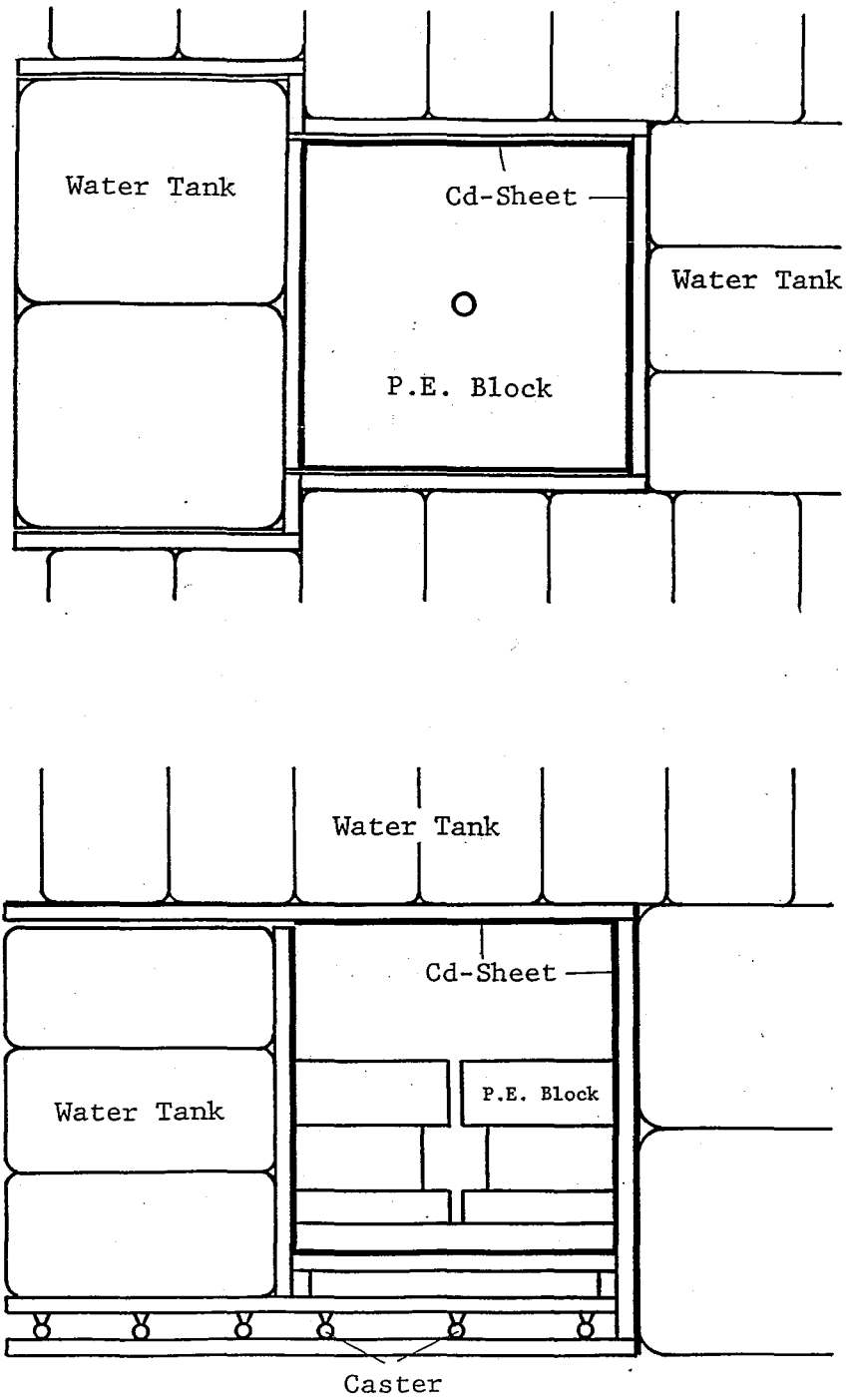


図8 外部中性子遮蔽用ほう酸水容器の配置

適切な中性子検出を行うため、 ^3He 計数管のバイアス電圧は1150 [V] を用い、またシングルチャンネルアナライザのシェイピングタイムは3.0 [μs] を用いた。これより測定したスペクトルを図9に示す。この図より、今回の実験のLowerレベル(しきい値)およびWindow幅の設定はそれぞれ7.0 [V], 1.0 [V] とし、7.0~8.0 [V] の信号のみを計測した。図9を使い以下のようにして簡単に検出効率を求めてみる。パルス波高のピークは、7.5~7.6 [V] のところにあるため、その中間をとって7.55 [V] とし、このピークが正規分布に従うとして標準偏差 σ の3倍の幅をとる。検出器単独の計数効率は検出器のカバーする立体角で校正しなければならないが、ここでは簡単にカリフォルニウム252の放出中性子数で6 σ に含まれる計数値を割ったものとし、これを計数効率とする。

$$X = \frac{245.5 \text{ cps}}{2.3 \times 10^4 \text{ cps}} \times 100 = 1 \text{ [\%]}$$

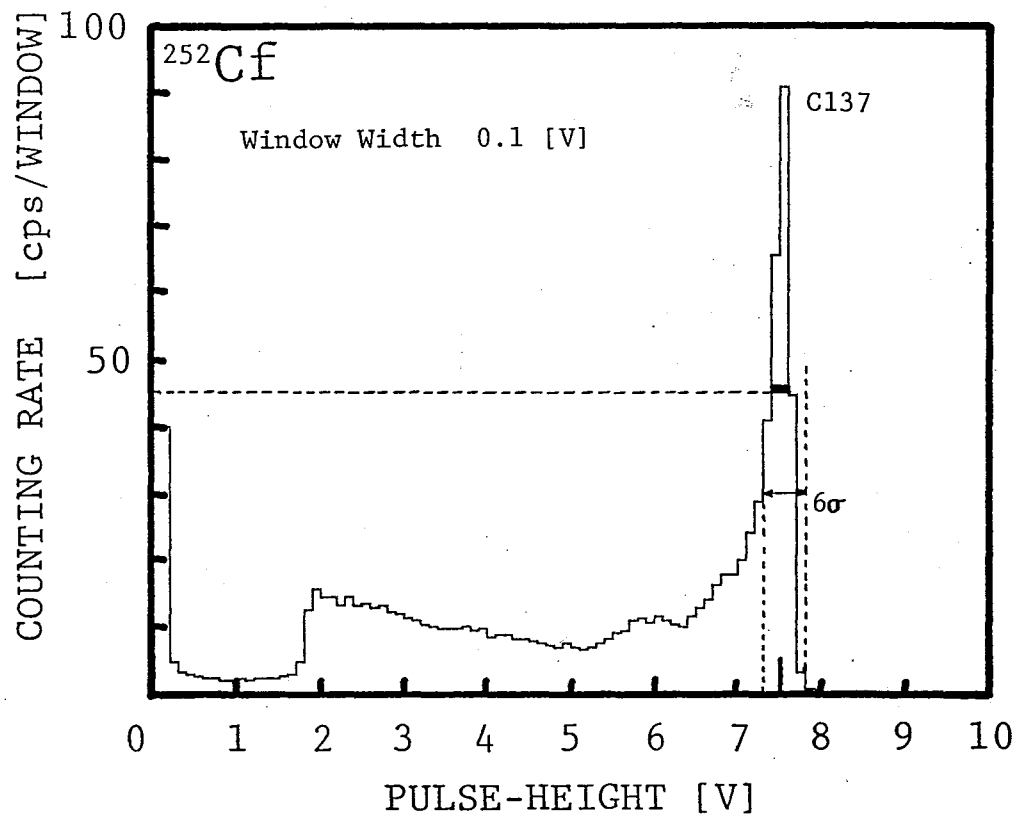
これより、今回の実験における検出効率は約1%と見積られる。

2. 3 実験方法および結果

酸化タングステンブロンズを用いた実験による中性子測定の前に、バックグラウンドの測定(テストセルの位置において自然界に存在する中性子数の測定)を行った。このバックグラウンド計測の結果を図10に示す。

重水素ガスを封入するテストセルは、真鍮とデルリンから作られた内容積66ccの円筒容器であり、真空バルブを備える。これにより脱気及び重水素ガスの注入操作ができるようになっている。このテストセルを図11に示す。セルの上部には電解研磨したタングステン針、下部には平板電極が配置されている。この平板電極上に約5mm立方の酸化タングステンブロンズの結晶が置かれる。ギャップ長は上のネジ部により可変できる。高電圧を印加するため電極部分は外部の真鍮と接触しないようにガラス管で絶縁し、取り付け操作を簡単にするため電極に端子をつけた。テストセル内に、針電極と酸化タングステンブロンズ結晶を取り付けた後、重水素ガスが2気圧で封入される。D₂ガス充填後、針-結晶電極間に数kVの電圧を印加し、そのときの中性子数の計測を行った。

図12に計測数の時間変化の1例を示す。始めの20時間は酸化タングステンブロンズ側



Bias Voltage	1150 [V]
Gain	5
Shaping Time	3.0 [μ s]
P.E.	I, II, III & IV
Pulse Peak	7.5 [V]
FWHM	0.2 [V]
Energy Resolution	2.67 [%]
Standard Deviation	0.085
6 σ	\approx 7.3-7.8 [V]

図9 カリフォルニウム252の放射中性子のパルスハイトスペクトラム

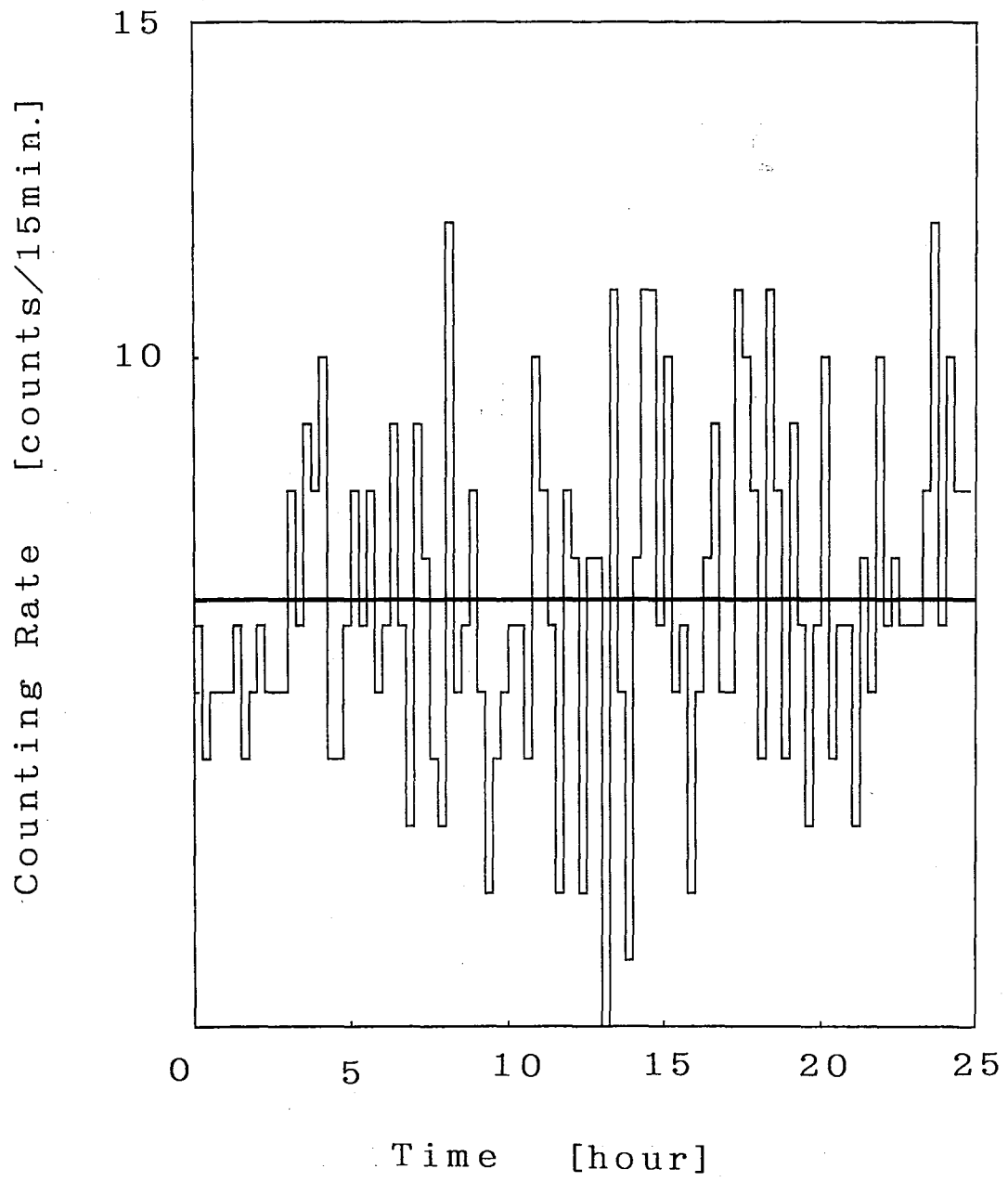
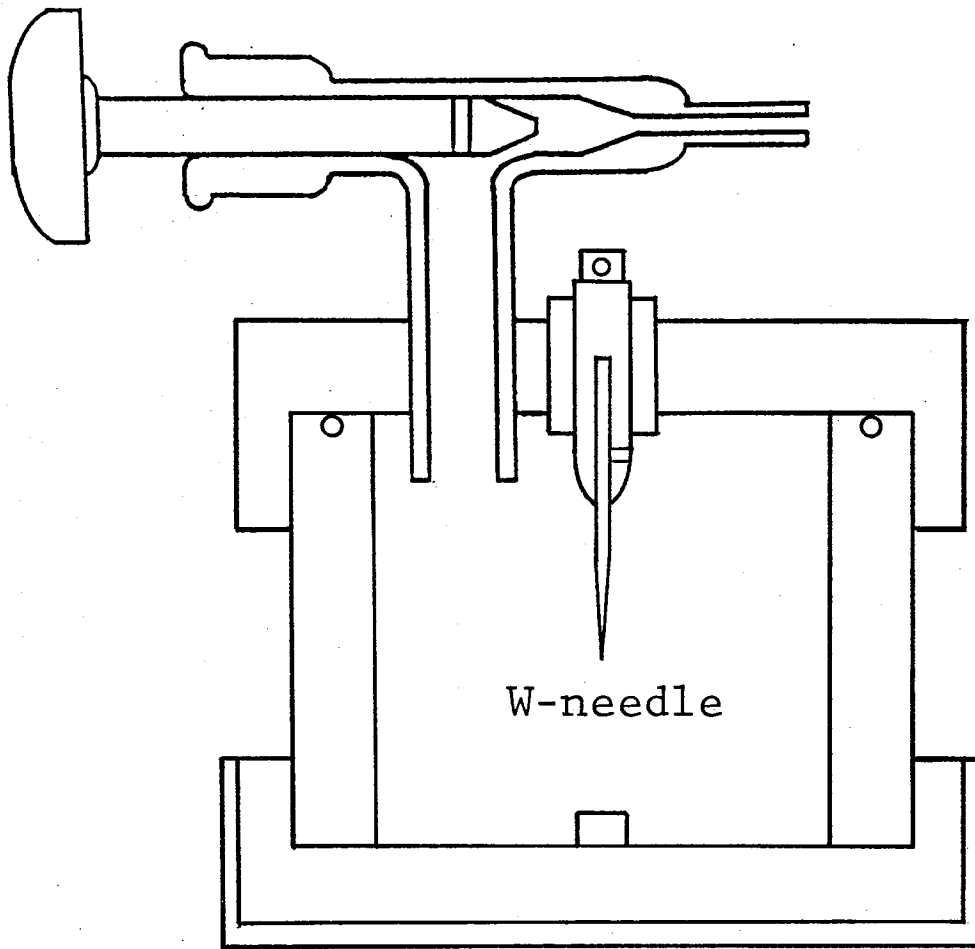
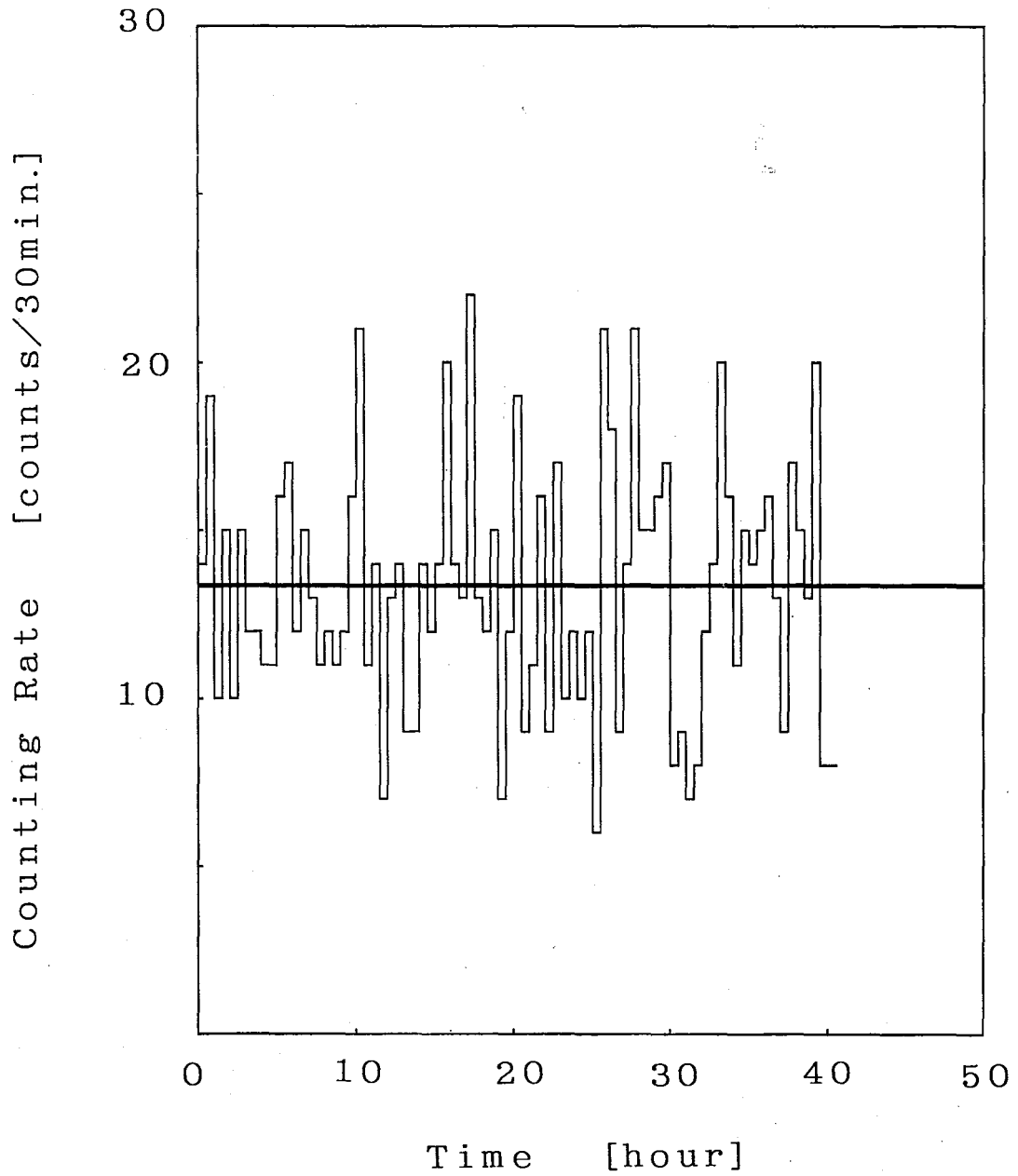


図10 バックグラウンド中性子計測数の時間変化



Tungsten Bronze

図11 高電界印加用テストセル

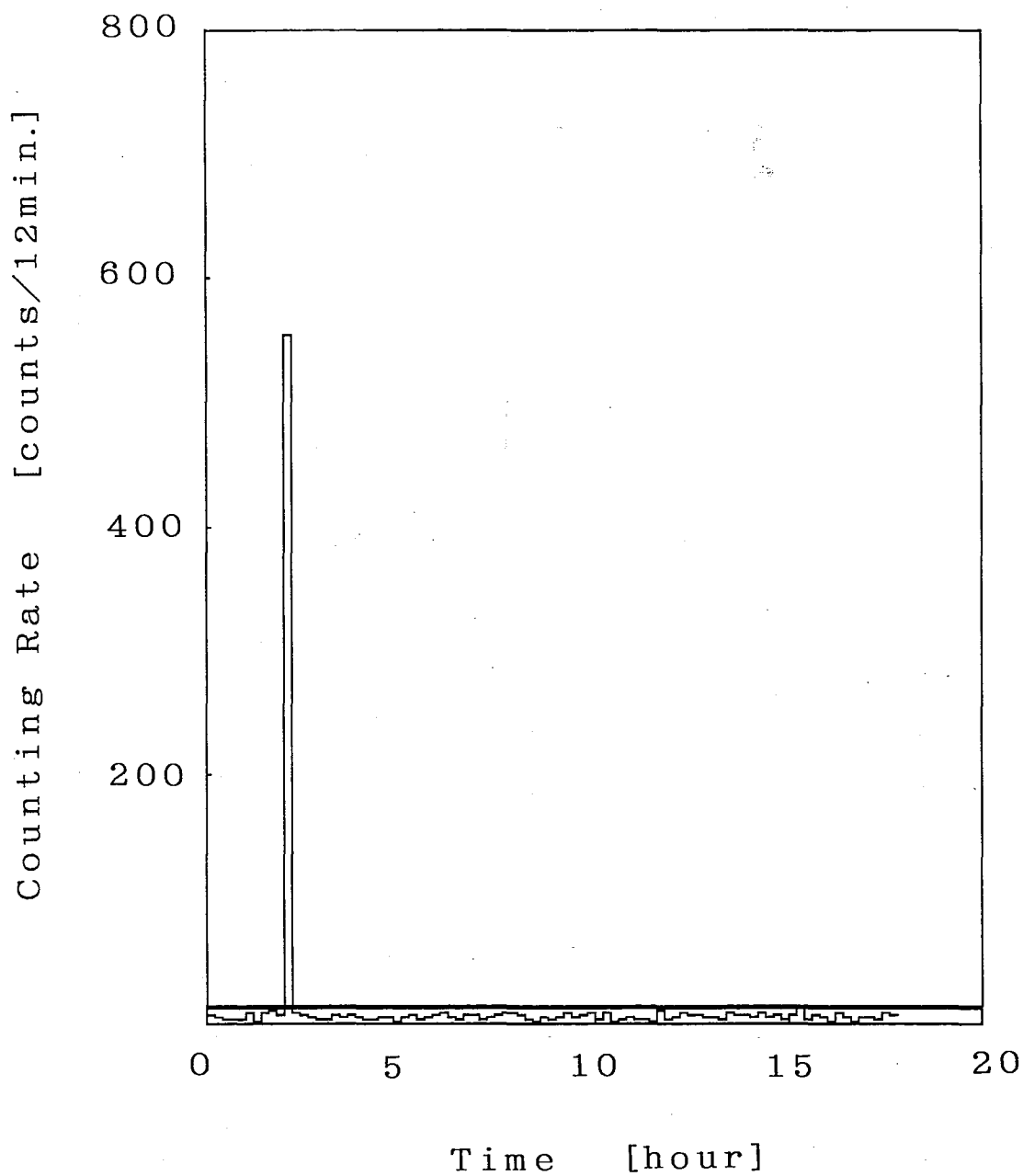


Method	OTB
Positive	Bronze
Negative	W-needle
Voltage	3.0 [kV]
Average	26.645 [cph]

図12 計測中性子数の時間変化

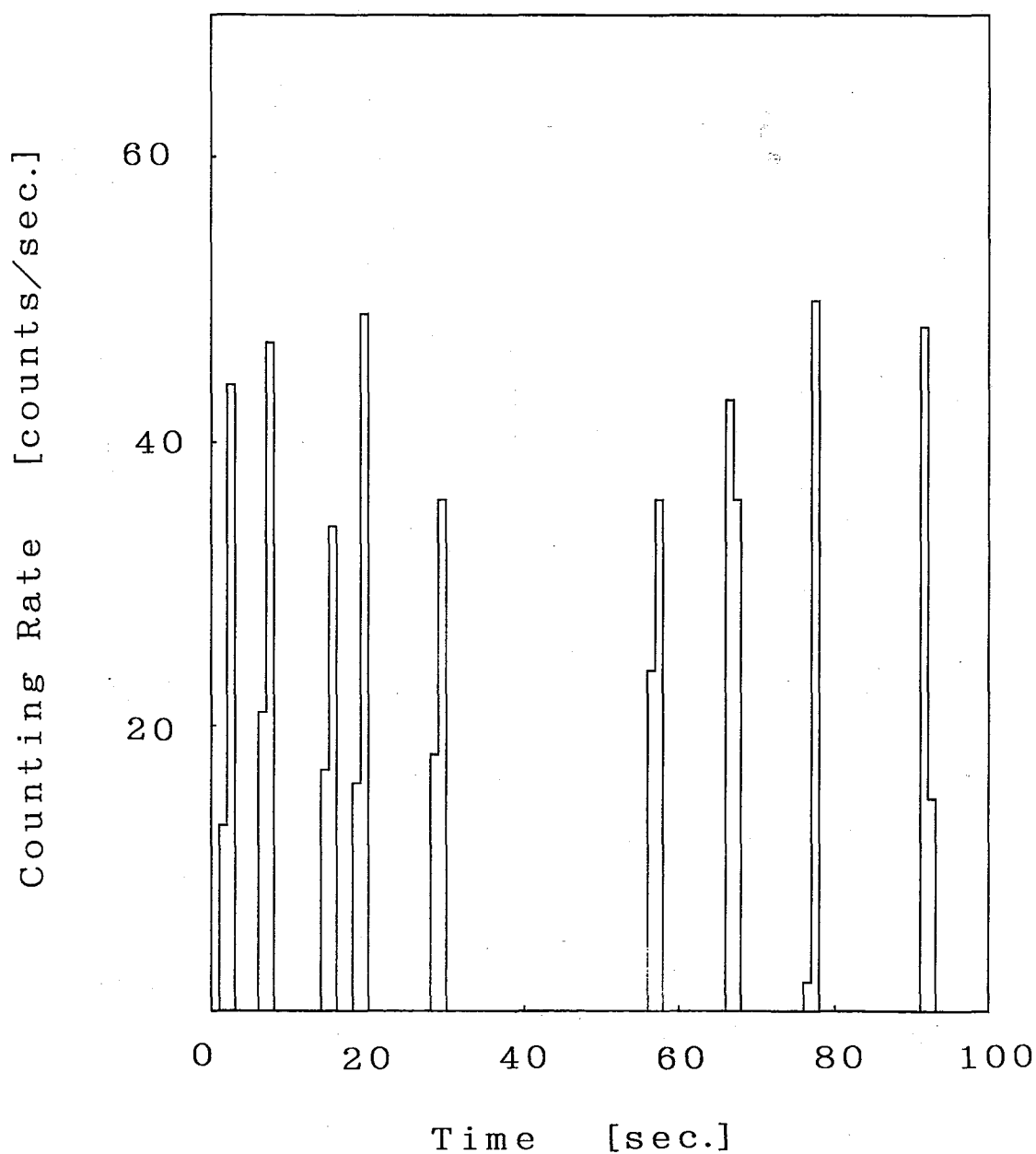
を陽極に、後の20~40時間は酸化タングステンブロンズ側を陰極にしたものである。印加電圧は両極とも3 kVを印加した。この時の計測数の時間変化は、バックグラウンド計測と同様である。また、極性の違いによる変化はみられなかった。この後、セルを真空にし、重水素ガスを再び注入して電界の印加と計測を再び行った。酸化タングステンブロンズをアノードとして用いている。この時の計測数の時間変化を図13に示す。横軸に時間、縦軸に中性子計測数を取り、中太線は計数率の平均値を示す。グラフの下には上から順に実験方法、電極の極性、平均計測数を載せた。この図は3 kVの電圧を針對酸化タングステンブロンズ結晶で構成される電極系に印加したところ約2時間後にバースト状の過剰な中性子が計測されたことを示す。この過剰中性子の計測時間は100秒間にわたり、全中性子計測数は550であった。図13のバースト部をさらに詳しく見るために時間的に拡大したものが図14である。時間間隔は、1秒毎である。1秒間の最大計測中性子数は50であった。ただし、30回の試行においてバースト状の中性子発生が計測されるのはこの場合の1試行だけであった。ほとんどの試行における計測数はバックグラウンドとの相違はなかった。図13のバースト状中性子発生の後、重水素ガスを入れ換えて同じ条件で電界印加と計測を行った結果を図15に示す。バックグラウンドの計測数との相違はみられない。なお、図10を含み、これより後の図では中性子減速用ポリエチレンブロックのみを用いて計測している。

実験で用いた、微量な不純物を含む重水素ガスについて、放電開始前と放電後に質量分析を行った。質量数2、3、4、および5以上の質量数について有意義な相違が認められなかった。質量数18、28、32に対応するものはそれぞれ水分子、窒素分子、酸素分子と考えられる。これらのいずれもが放電開始前と放電後で質量分析に差異が認められなかった。用いた質量分析系の分解能では重水素分子とヘリウム4の判別は困難であるため、微量のヘリウム4が生成されていたか否かは不明である。



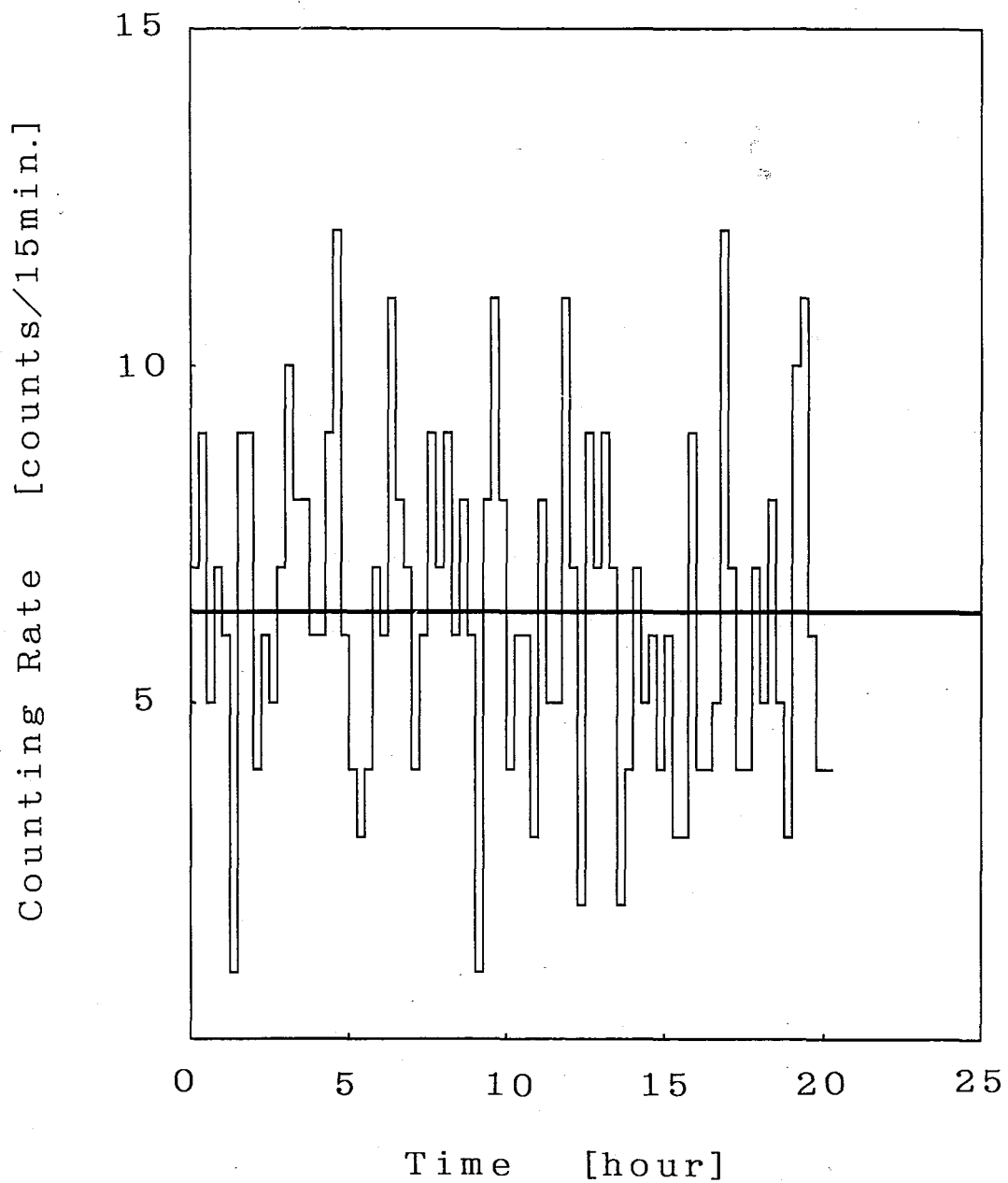
Method	OTB
Positive	Bronze
Negative	W-needle
Voltage	3.0 [kV]
Average	59.075 [cph]

図13 計測中性子数の時間変化



Method	OTB
Positive	Bronze
Negative	W-needle
Voltage	3.0 [kV]
Average	4.9459 [cps]
	17805 [cph]

図14 計測中性子数の時間変化



Method.	OTB
Positive	Bronze
Negative	W-needle
Voltage	3.0 [kV]
Average	25.394 [cph]

図15 計測中性子数の時間変化

第3章 グロー放電によるパラジウム針電極内の核反応

3.1 実験の概要

本研究には、針対平板電極間における高電界印加法を用いた。

テストセル内部に、針電極としてパラジウム(Pd)試料を設置、セルの底面を平板とし、2気圧の重水素ガスを封入した。針-平板電極間に数 kV の電圧を印加し、その際に発生する中性子数の計測を行った。

中性子の検出には前述の ^3He 比例計数管を含む中性子計測系を用いた。また、パラジウム針-平板電極間に数 kV の電圧を印加するために、直流高電圧発生装置を使用した。

3.2 試料

試料のパラジウム針には、パラジウム線を紙やすりで磨き先端を尖らせたものを用いた。今回の実験に用いた試料を以下に示す。

針 : Pd ϕ 0.5 x 30 [mm] (純度 99.95%) (株) ニラコ 製

3.2.1 アニーリング

実験で用いるパラジウムは、押し出し成形されたものであり、また試料として手を加えているため、金属結晶としてかなりの歪が生じている可能性があり、また不純物となる気体を既に吸い込んでいることが予想される。このような状態のパラジウムでは、十分な重水素を吸蔵させることが困難と考えられるので、前処理として、真空中にてパラジウム針のアニーリングを行った。

アニーリング装置を図16に示す。装置は電気炉、真空ポンプ、真空計、重水素ガスボンベ、そしてこれらをつなぐガラス管などで構成されている。パラジウムは、電気炉に挿入された石英ガラス管内で、真空脱気 (1×10^{-4} [Torr]) と共に、400°Cで3時間加熱される。これにより、結晶構造が整えられ、内部の吸蔵気体を取り除かれる。これを室温まで自然冷却した後、管内に重水素ガスを2気圧で24時間以上封入し、パラジウムに重水素を吸蔵させる。このような前処理を行ったパラジウムは、常温核融合の発生に効果的であると予想した。

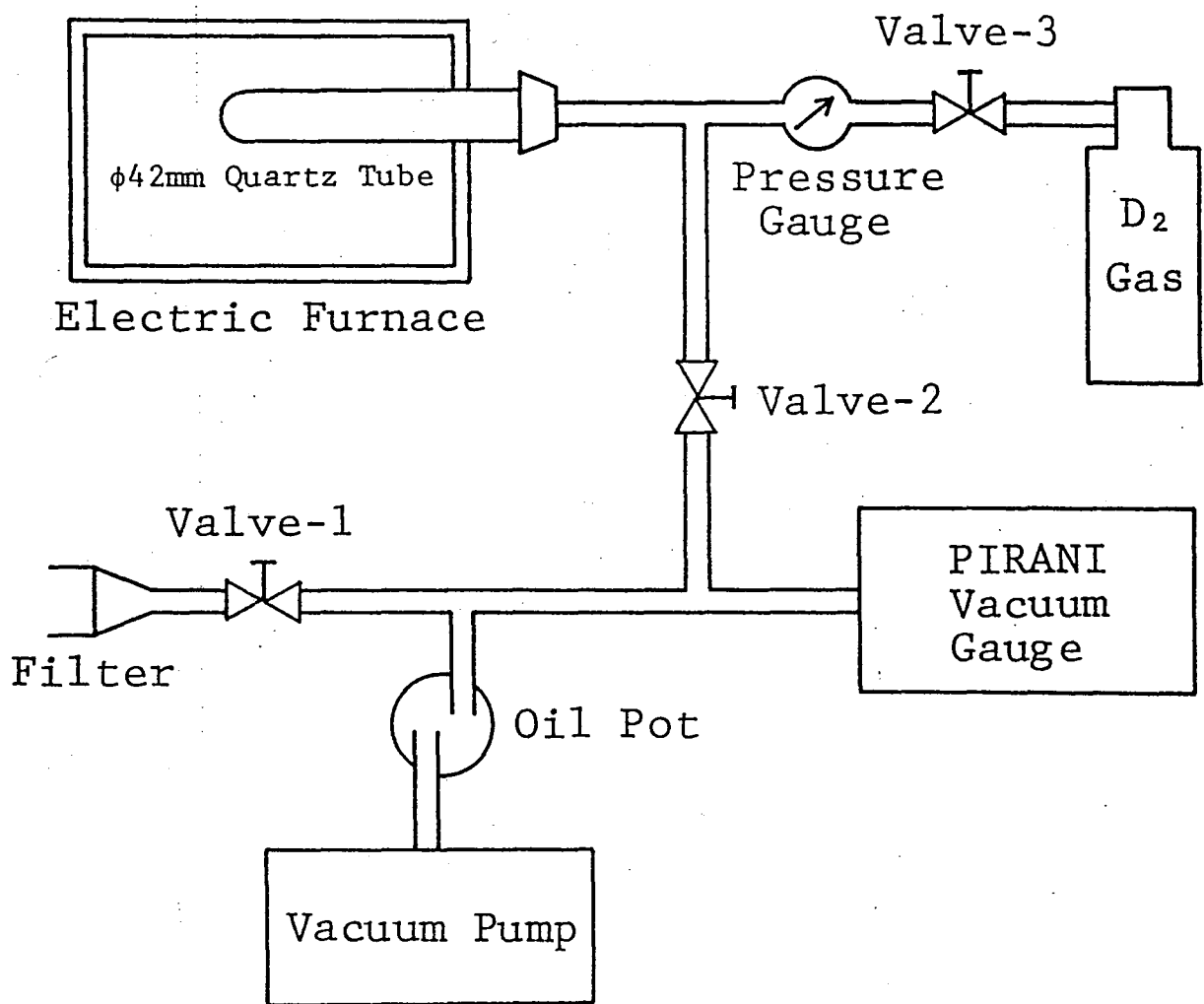


図16 アニーリング装置

3.3 実験用テストセル

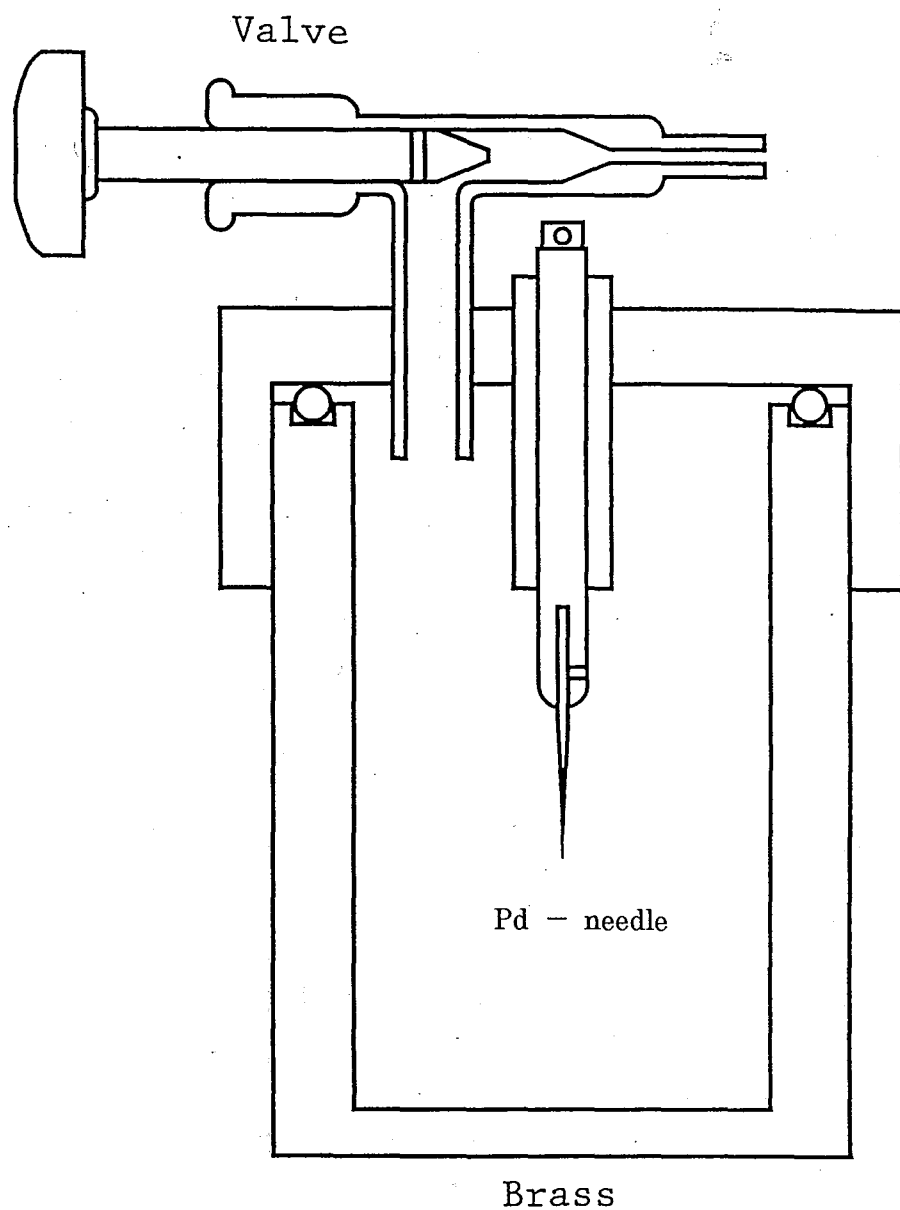
テストセルを図17に示す。このテストセルは、重水素ガス封入容器と真空バルブからなり、脱気及び重水素ガスの注入操作ができるようになっている。試料電極として、セルの上部にパラジウム針を、平板側はセルの底面とした。ギャップ長は上のネジ部により可変である。

高電圧を印加するための電極部分は外部の真鍮と接触しないようにガラス管で絶縁し、接続を簡単にするため電極に端子をつけた。

仕様

容量	137 c c
電極数	2
材質	真鍮
真空バルブ	1本 (株)草野化学器械製作所 製

高真空グリースレスバルブSHV-10



セル内封入ガス

重水素ガス 2 気圧

図17 パラジウム針電極用テストセル

3.4 実験結果

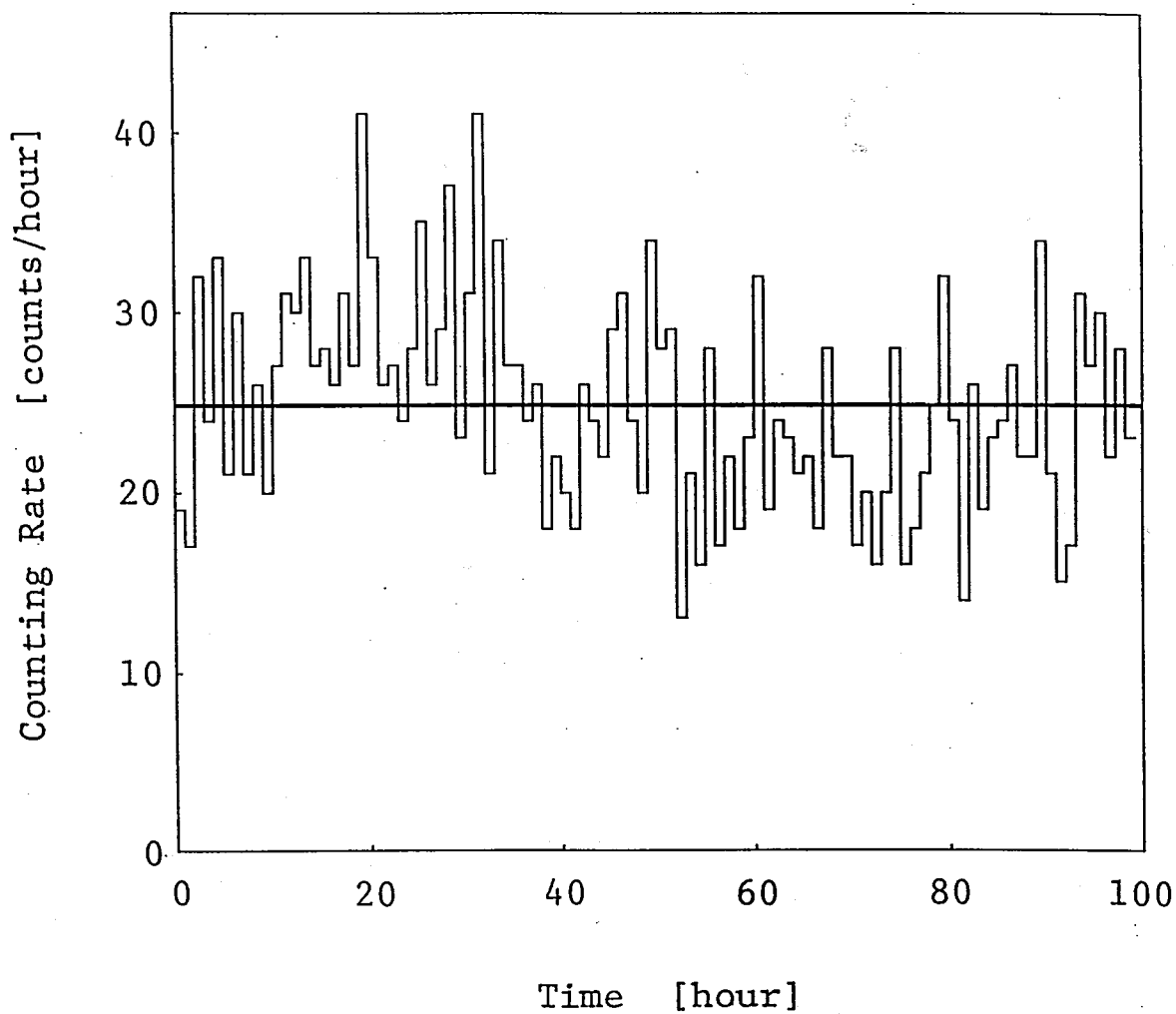
3.4.1 中性子の検出結果について

グラフは横軸に時間、縦軸に中性子計測数を取り、中太線は計数率の平均値を示す。また、図の下には上から順に実験方法、電極の極性、平均カウント数を示した。実験結果の比較検討用として、図18にバックグラウンドを示す。平均カウント数は、24.77c/hであり、計測数の変化はこの平均カウントからの幅±15カウント以内に収まっている。

37回の試行において、2回のバースト状の中性子の計測数が観測された。しかし、ほとんどの試行においてはバックグラウンドとの相違はなかった。

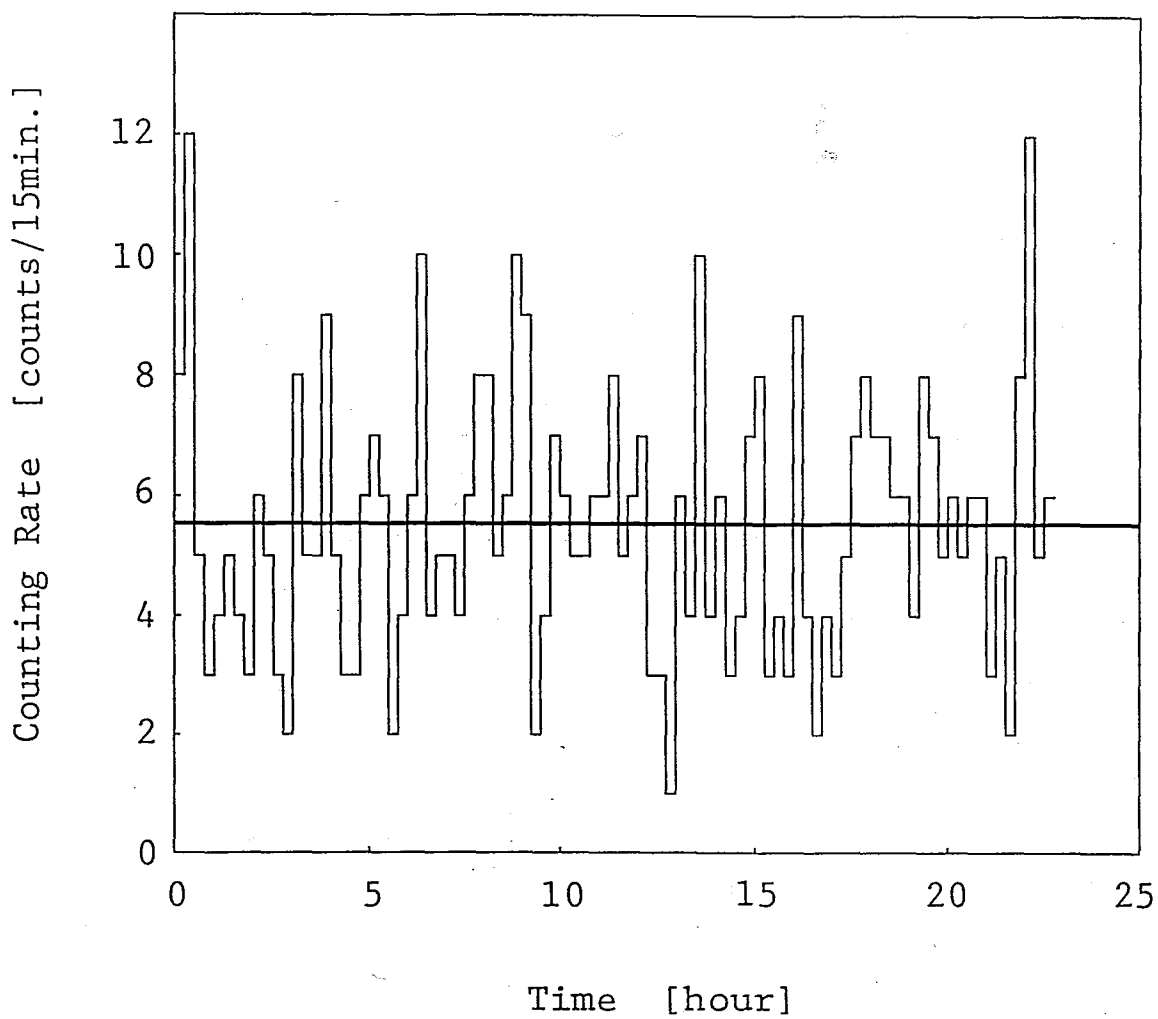
図19に、過剰中性子検出の無かった実験を示す。この試行では、陽極に24時間の前処理を施したパラジウム針を用い、4.0kVの電圧を印加した。バックグラウンドとの差は認められない。この他、針-平板電極間に破壊電圧を印加した実験等も行った。しかし、図19の実験と同様に、バックグラウンドとの相違は認められなかった。

図20は過剰中性子数を示した計測結果である。この試行では陽極に24時間の前処理を施したパラジウム針を用いて、8.0kVの電圧を印加したところ、約7時間後に過剰な中性子が放出し始め、この中性子発生は4時間ほど続き、過剰放出が終了する直前に最大計測数を示した。その後30時間ほど計測を継続したが変化は見られなかった。すなわち、実験開始から6時間48分後に過剰な中性子が放出し始め、1時間で約140カウント、次の1時間では約120カウント、その次は約130カウントの放出がある、これらはバックグラウンドレベルの5倍程度の値である。過剰放出が始まってから3時間後に今まで以上の放出、1時間で約600カウントの放出が起こった。3分間あたりの平均計数率は10.28カウントとなり、最大ピークは約180カウントで、これはバックグラウンドレベルでの3分間あたりのカウント1.25の140倍に相当する。しかし、この最大ピーク後のカウント数はバックグラウンドレベルとなり、過剰中性子の放出は終了した。なお、過剰中性子放出時、それ以降の印加電圧は実験開始時より一定の8.0kVである。



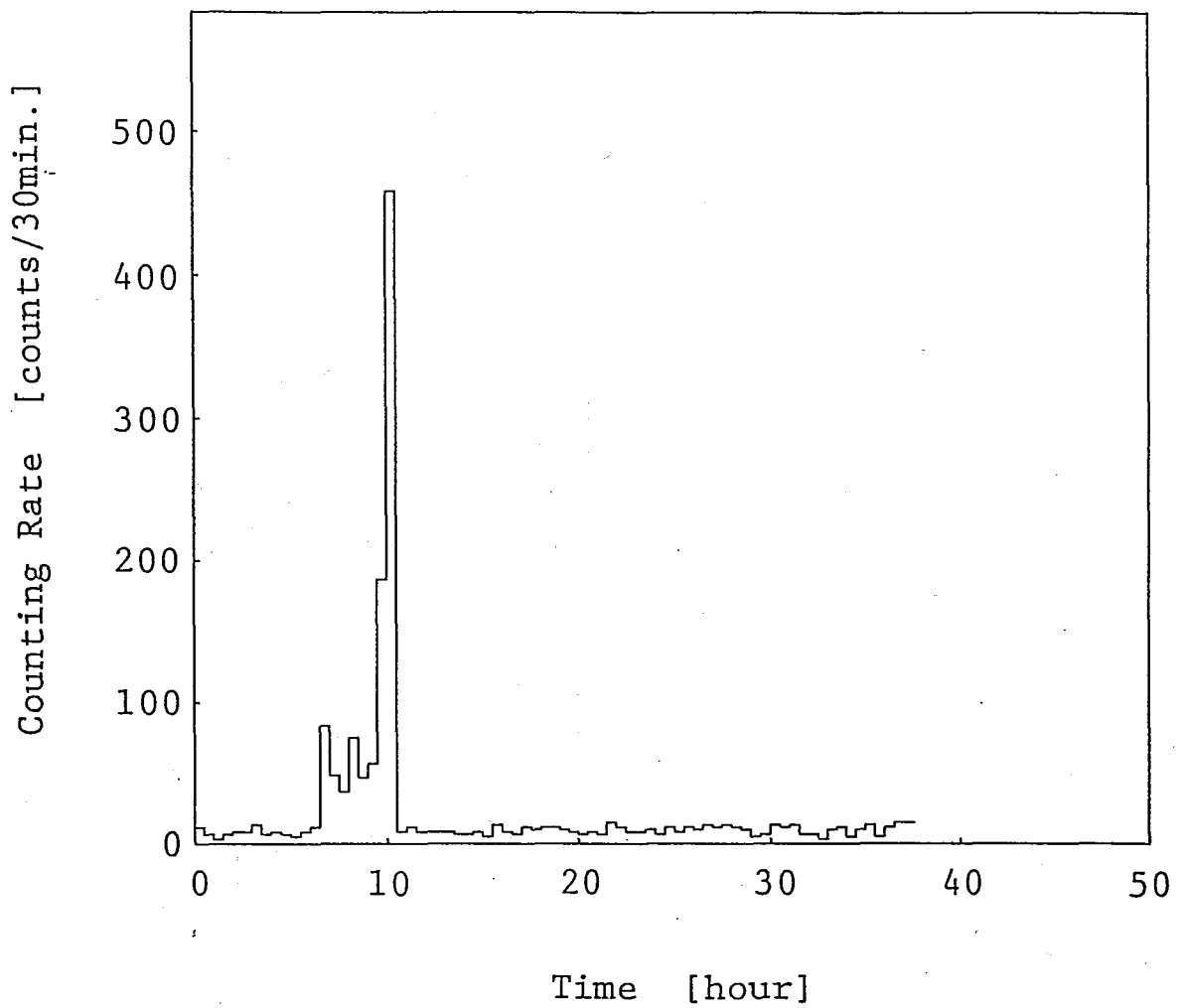
Method	Background
Lower	7.0 [V]
Window	1.0 [V]
Average	24.77 [c/h]

図18 バックグラウンド中性子計測数の時間変化



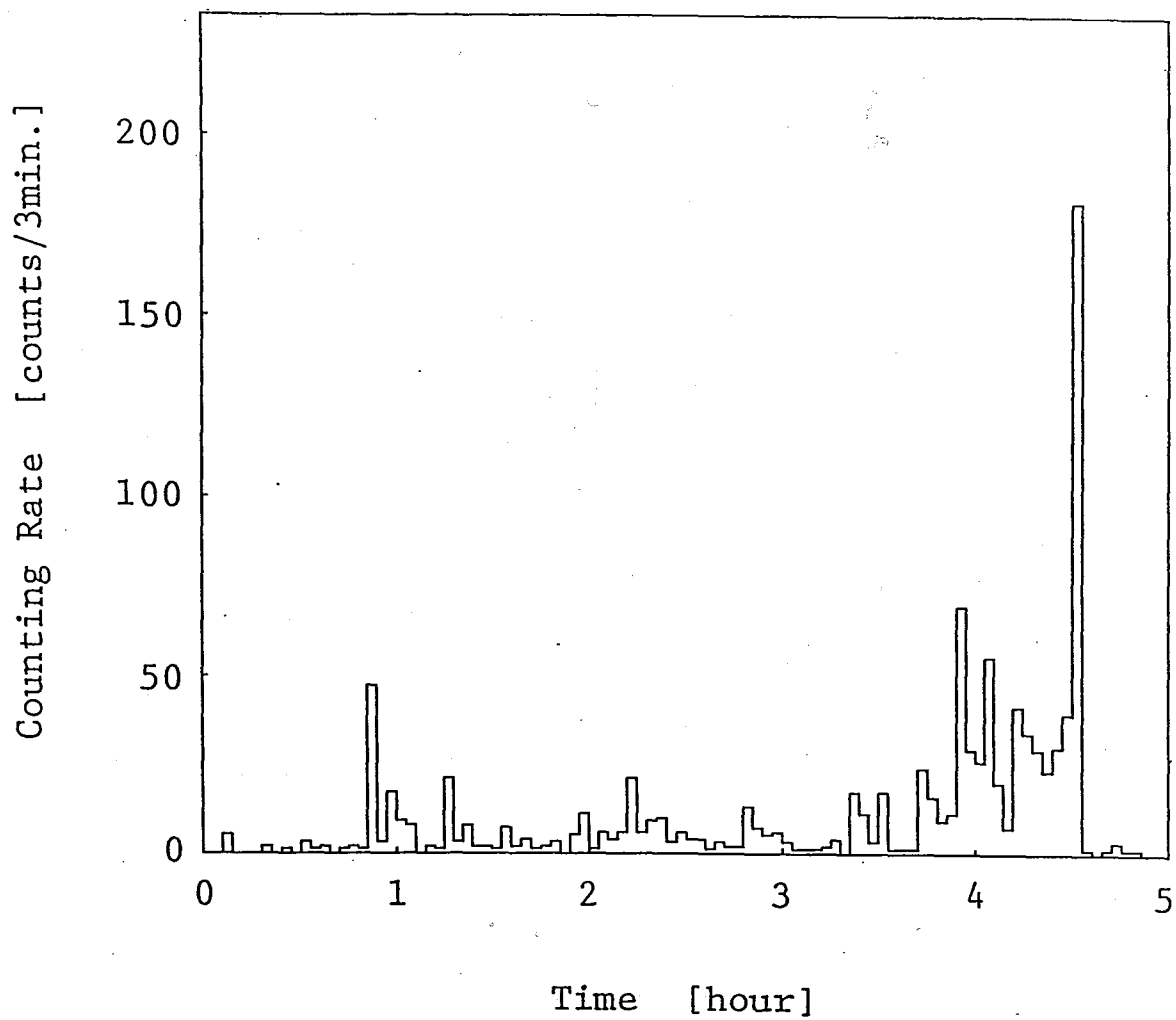
Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	4.0 [kV]
Average	22.11 [c/h]

図19 計測中性子数の時間変化



Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	8.0 [kV]
Average	42.97 [c/h]

図 20 過剰中性子放出の時間変化



Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	8.0 [kV]
Average	10.28 [c/3min.]

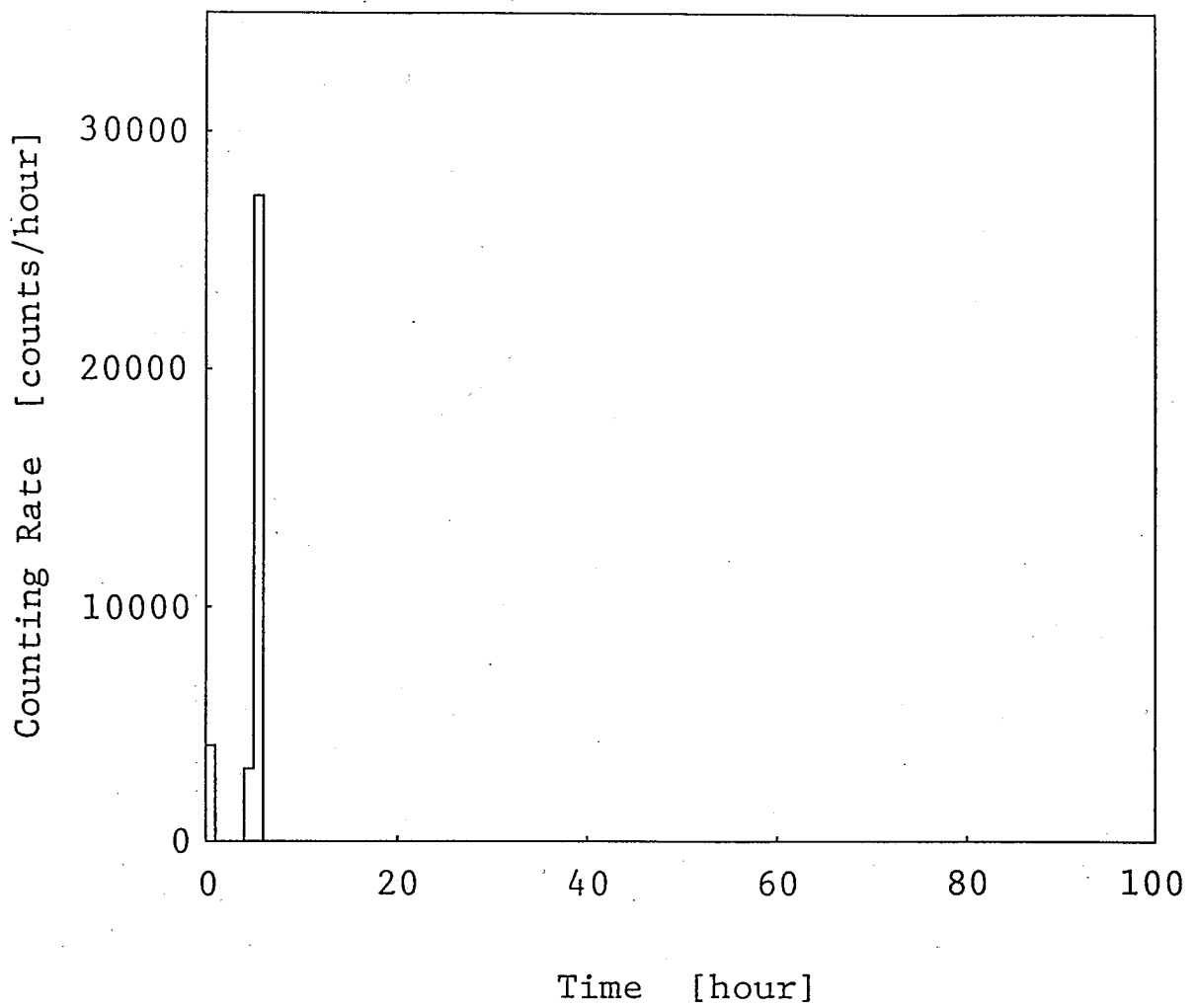
図 2 1 過剰中性子放出の時間変化 (図 2 0 の一部の時間的拡大)

図 2 2 にもう一つの過剰中性子の検出を示す。この場合は、陽極として 2 4 時間重水素吸蔵させたパラジウム針を用い、重水素ガスを封入して 4.0kV の電圧を印加したところ、計測を始めるとすぐに過剰な中性子の放出が起った。この放出時間は 15 分ほどであった。さらに計測を続けたところ、約 5 時間後に 1 回目よりはるかに多い中性子放出が 5 分間と短い時間内に起った。その後、約 65 時間の計測を行ったが過剰中性子の放出は見られなかった。

1 回目と 2 回目の過剰な中性子放出の詳細をそれぞれ図 2 3 と 2 4 に示す。

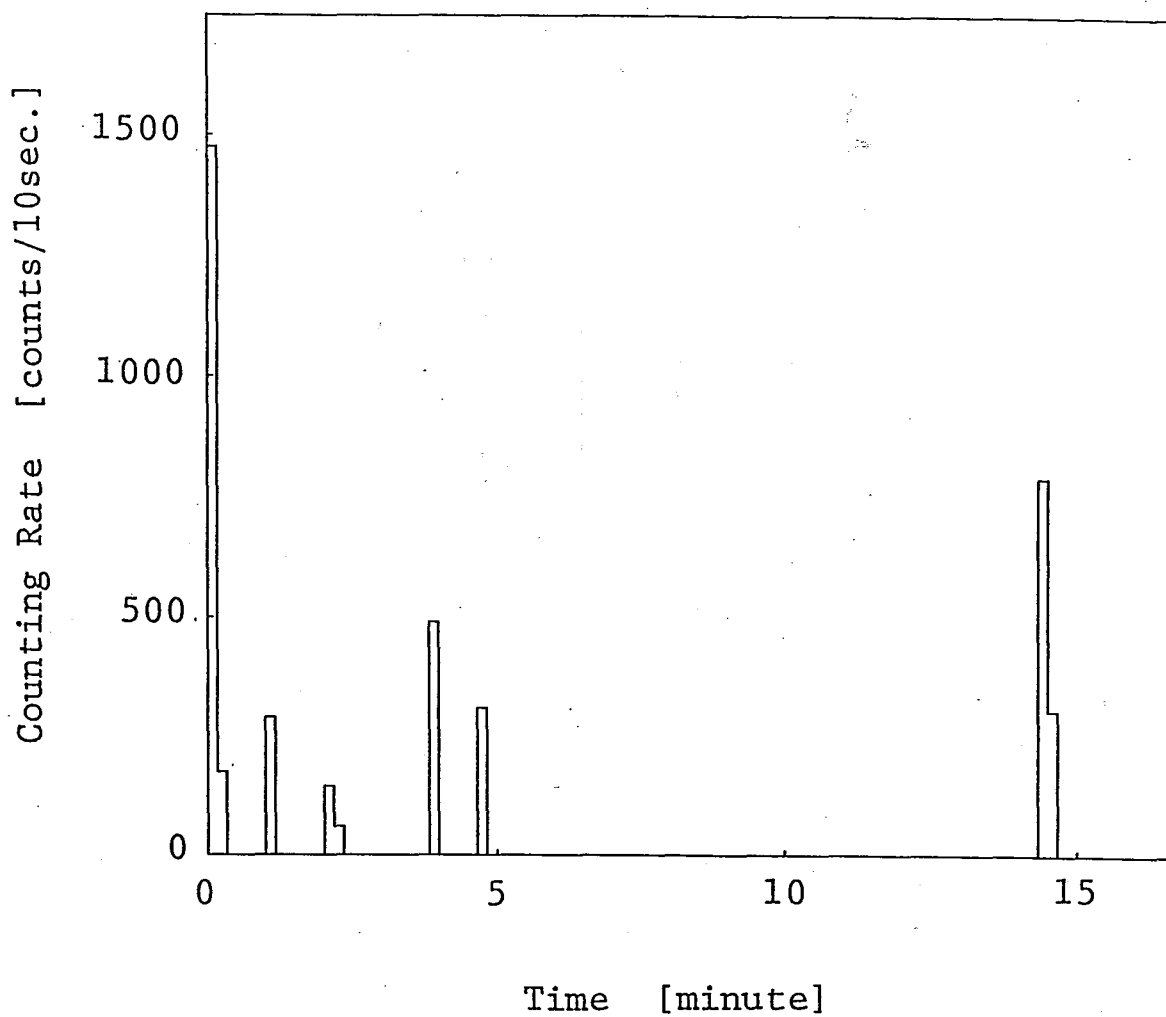
1 回目の中性子放出は試行開始から 10 秒間で約 1500 カウントの過剰中性子の放出があり、5 分間に 10 秒あたり 200~500 カウントの放出が 4 回起った。その後、約 10 分間は放出が見られず、14 分過ぎに 20 秒間で約 1100 カウントの放出があり 1 回目の過剰放出は終了した。1 回目の中性子放出での 10 秒あたりの平均計数率は 43.05 カウントとなり、最大ピークは約 1500 カウントである。これはバックグラウンドレベル 10 秒あたり 0.07 カウントのおよそ 2000 倍に相当する。1 回目の中性子放出が終わり、約 5 時間が経過した後 2 回目の中性子放出が始まった。中性子の放出は 5 分間と非常に短い時間内に起ったが、放出した中性子は 1 回目のおよそ 8 倍に相当する約 30000 カウントであった。5 秒あたりの平均計数率は 295.52 カウントとなり、最大ピークは約 2700 カウントである。これはバックグラウンドレベル 5 秒あたり 0.03 カウントの 90000 倍に相当する。

図 2 5 は、陽極に図 2 2 の試行で用いた針をそのまま用いて、新たに試行した結果である。、2 3 時間までは 5.0 k V、それ以降は 6.0kV の電圧を印加したが、平均計数率 19.44 c/h である。、過剰な中性子放出は検出されなかった。



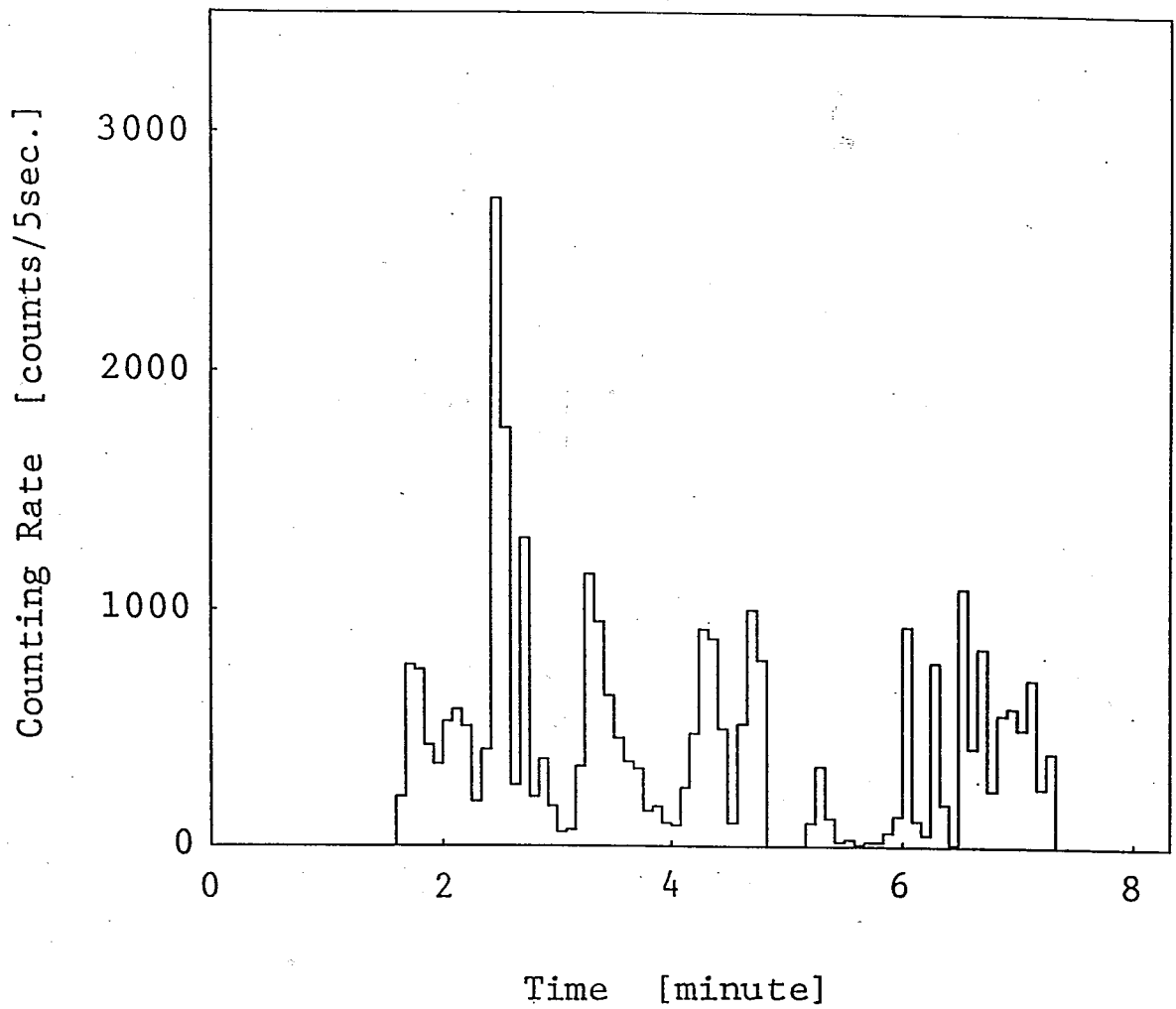
Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	4.0 [kV]
Average	496.62 [c/h]

図 2.2 過剰中性子放出の時間変化



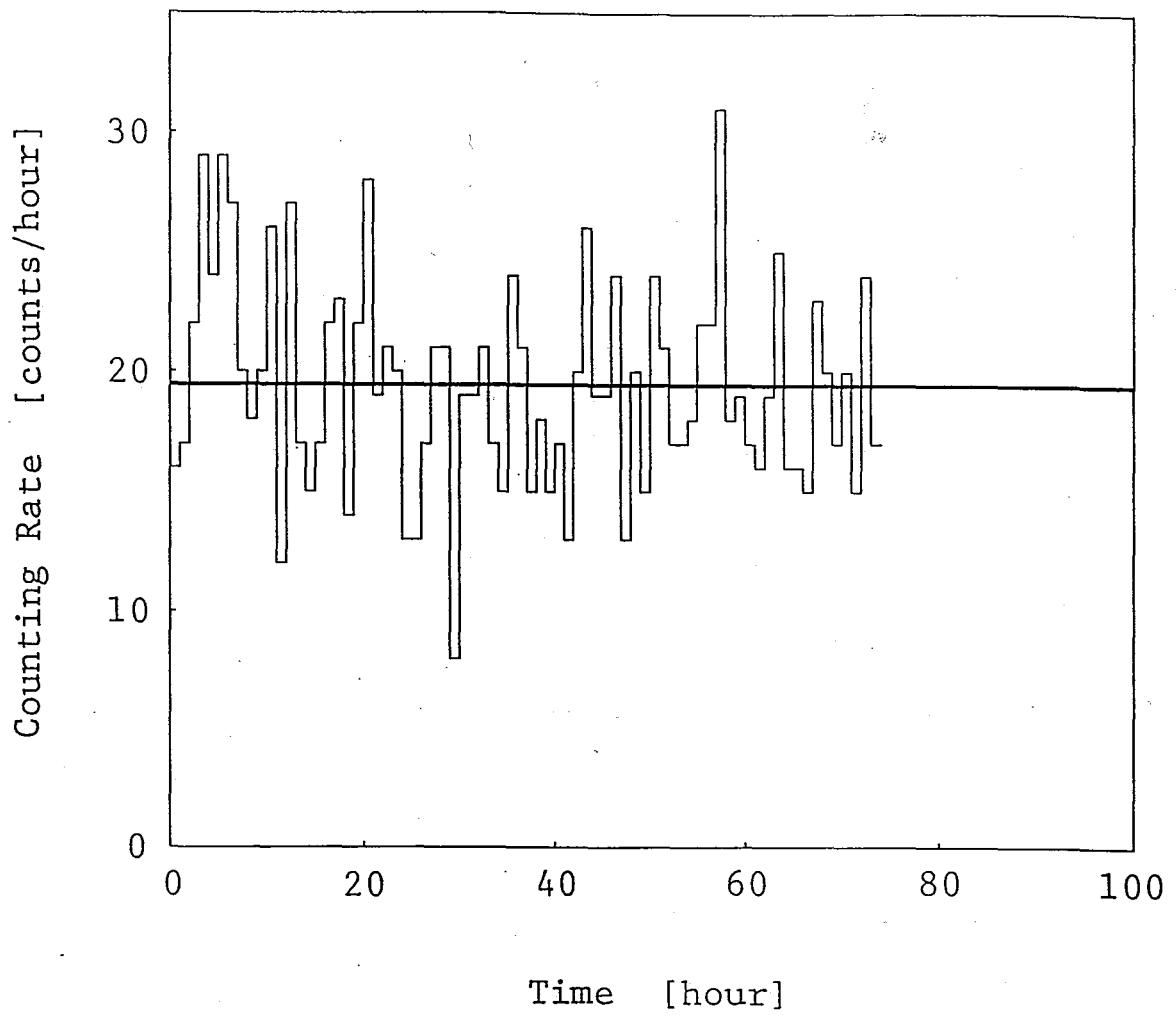
Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	4.0 [kV]
Average	43.05 [c/10sec.]

図 2 3 過剰中性子放出の時間変化 (図 2 2 の一部の時間的拡大)



Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	4.0 [kV]
Average	295.52 [c/5sec.]

図 2 4 過剰中性子放出の時間変化 (図 2 2 の一部の時間的拡大)



Method	Glow Corona Discharge
Gas	D ₂
Positive	Pd-needle (D ₂)
Negative	Brass
Voltage	5.0 ~ 6.0 [kV]
Average	19.44 [c/h]

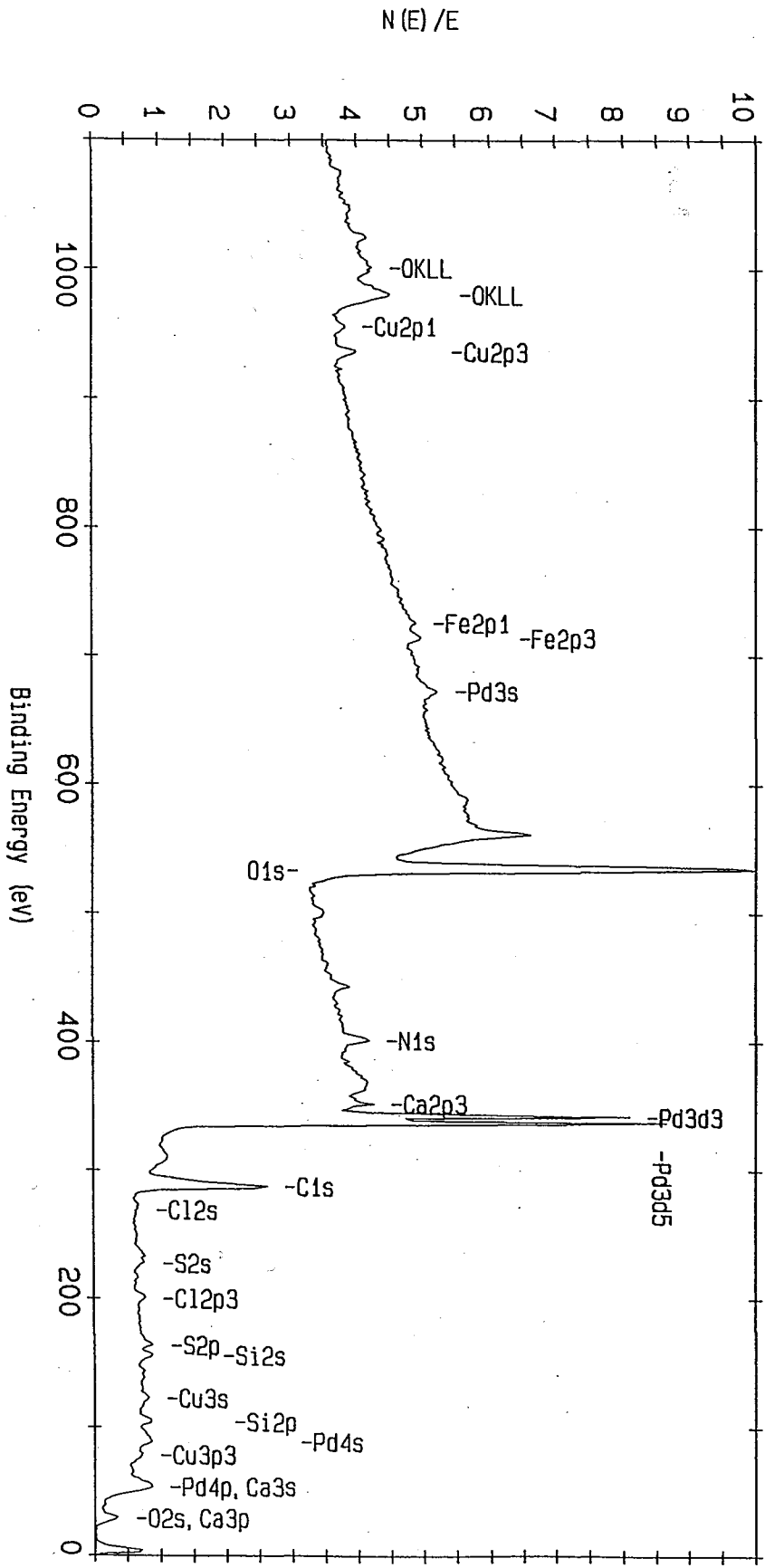
図 2 5 計測中性子数の時間変化

3.4.2 パラジウム針表面の観測

過剰中性子放出の有無による、実験終了後のパラジウム針の外観の違いについて、光学顕微鏡により調べた。過剰中性子の放出を伴わなかった試行後の銀白色を保っていて、購入したパラジウム本来の色と変化がない。過剰中性子の放出を伴った試行後の針先端の写真であるが、黒い付着物で覆われていることがわかる。

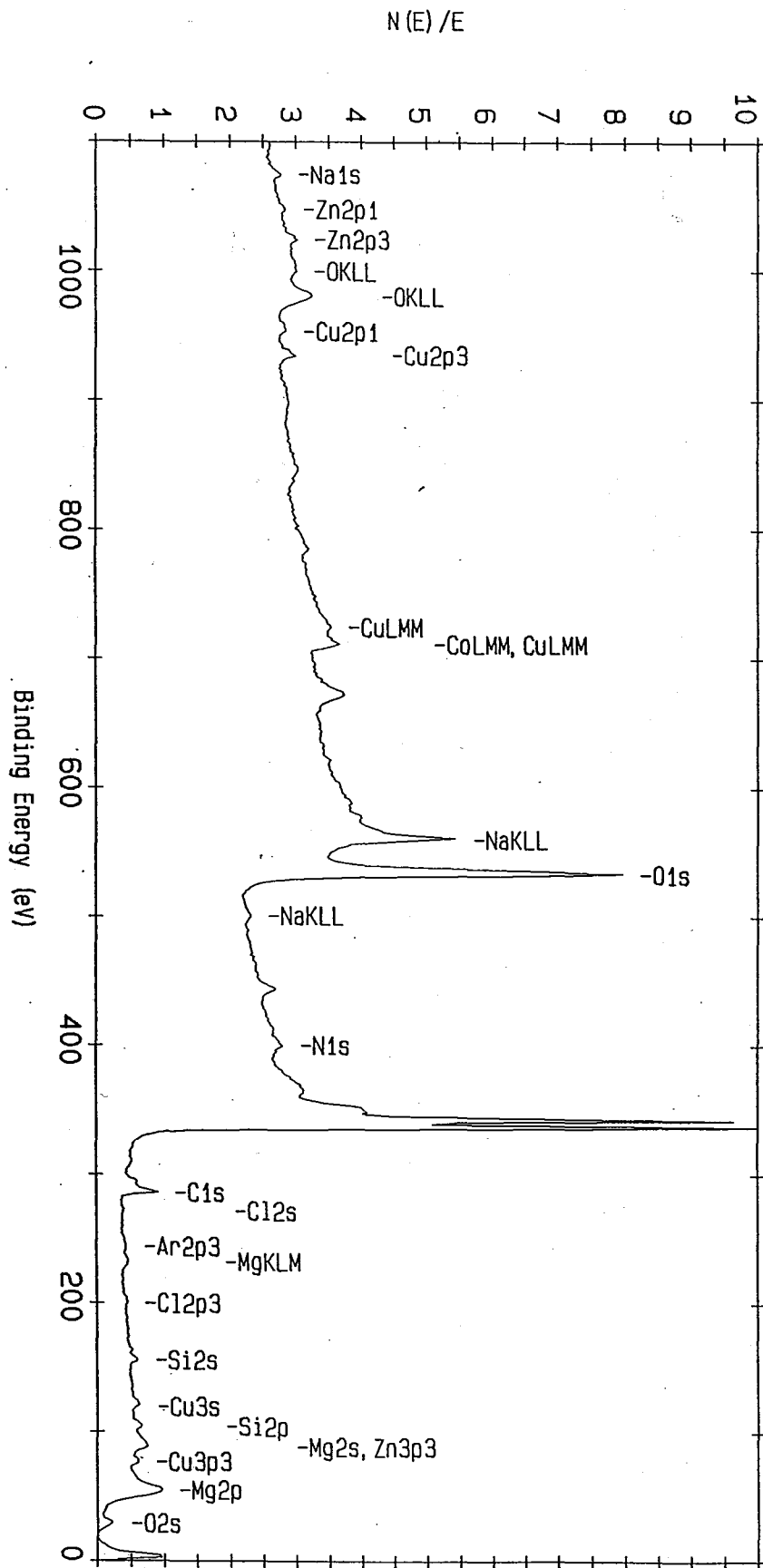
次に、上記の針についてそれぞれ、X線光電子分光装置（XPS）による表面分析を行った。付着物の無いものについては図26、27に、付着物の有るものについては図28、29に分析結果を示す。グラフは横軸を結合エネルギー、縦軸に放出した電子の最大カウント数を10とした場合の相対カウント数を表している。図27と29の表面分析ではアルゴンイオンにより0.5nmの深さでエッチングも行われている。

付着物なし（図26）の方は、パラジウムが表面で大きな割合を占めていることが分かる。エッチングを行った後（図27）ではさらにパラジウムの占める割合が増している。これに対し、付着物あり（図28）の方は、パラジウムの占める割合よりも炭素（C）のそれが大きいことがわかる。エッチング後（図29）ではさらに炭素の相対量が増えている。ただし、付着物の有無に関わらず両者の分析結果に酸素（O）が現れているが、これはエッチングを行った後には減少することから考えて、大気からの汚染によるものと思われる。以上の結果から、過剰中性子の検出に伴う針先の付着物として炭素が検出されたと判断できる。



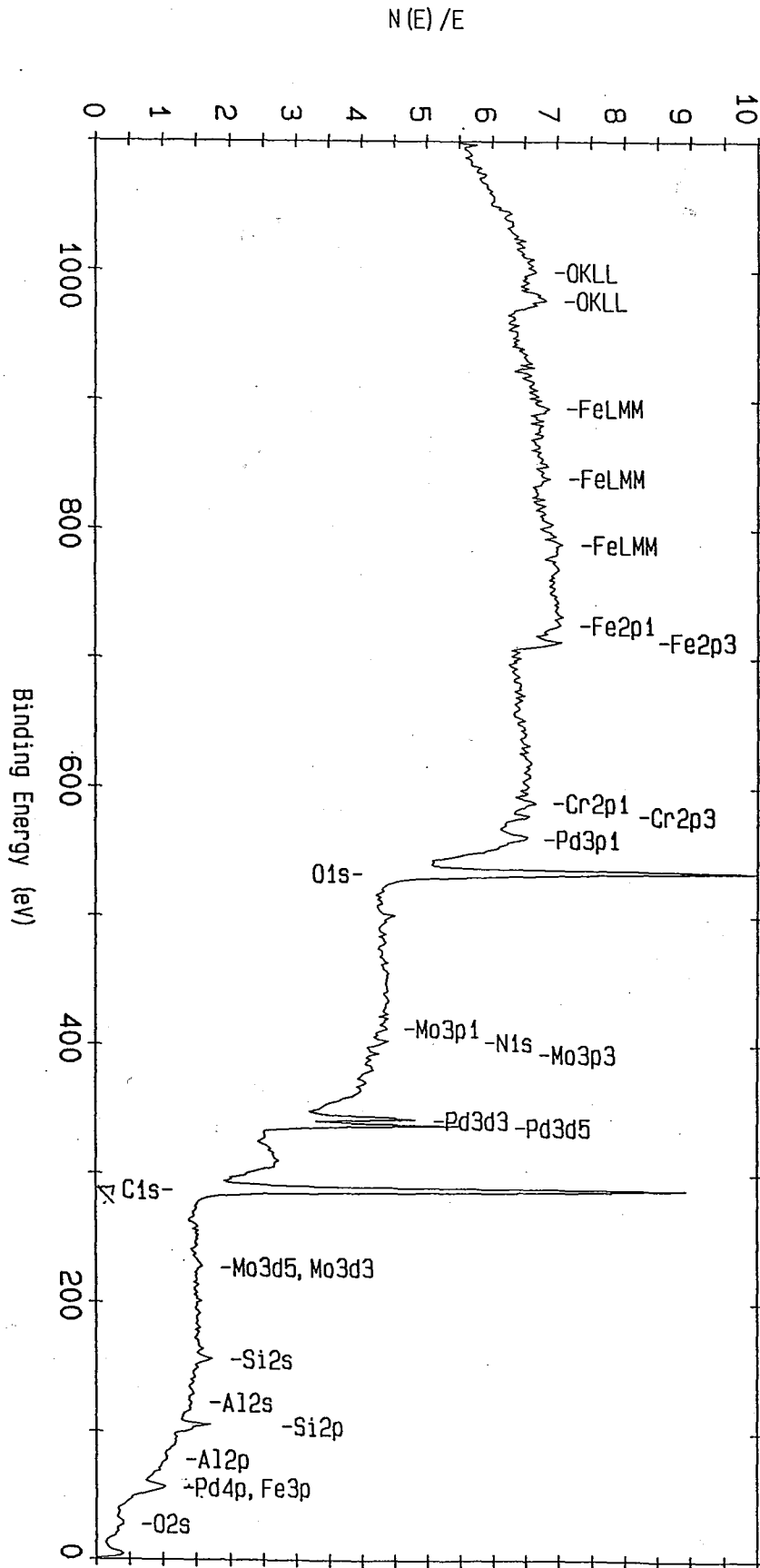
ESCA Survey 22 Jun 95 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 12.38 min
 File: Pd1007 yamada blank
 Scale Factor: 5.999 kc/s Offset: 2.413 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 3 A1 350 W

図 2 6 電圧印加のないパラジウム針電極の X P S スペクトル



ESCA Survey 22 Jun 95 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 18.81 min
 File: Pd1009 Yamada blank etching
 Scale Factor: 9.736 kc/s Offset: 2.897 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 3 A1 350n

図27 電圧印加のないパラジウム針電極のXPSスペクトル



ESCA Survey 22 Jun 95 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 29.81 min
 File: Pd1005 yamada Y021 hari
 Scale Factor: 0.621 kc/s Offset: 0.100 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 3 A1 350 W

図 2 8 中性子放出のあったパラジウム針電極の X P S スペクトル

ESCA Survey 22 Jun 95 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 20.64 min
 File: Pd1011 Yamada Y021 etching
 Scale Factor: 1.253 kc/s Offset: 0.293 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 3 A1 350n

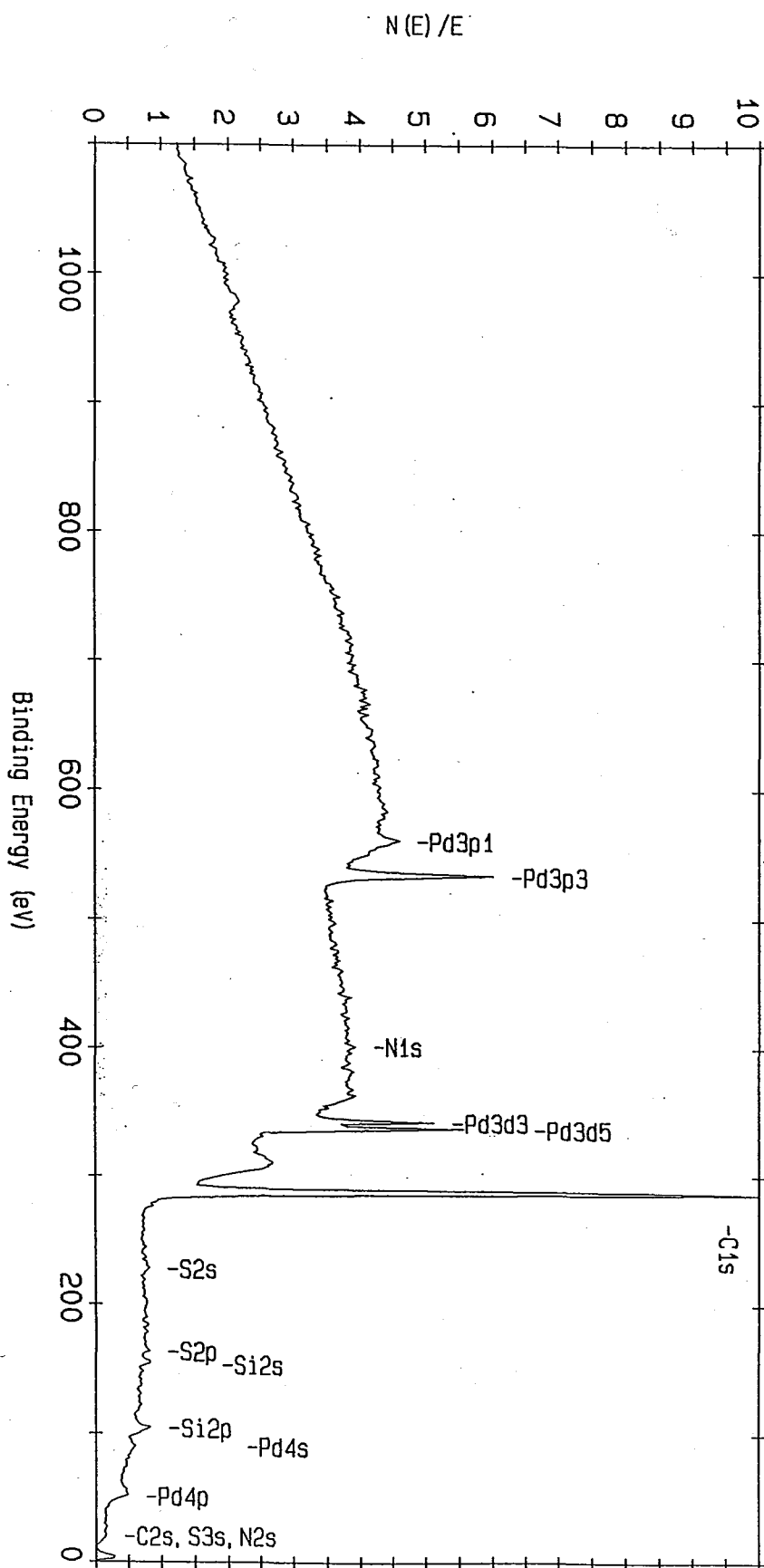


図 2 9 中性子放出のあったパラジウム針電極の X P S スペクトル

4 考 察

4. 1 酸化タングステンブロンズを平板電極に用いた場合

図13が得られた試行において、100秒間で550個の中性子計測数が計測された。バックグラウンドの計測数が27個/時間程度であるため、これはバックグラウンドレベルの700倍となる。ロシアの研究グループ (K. Kaliev et al. , Frontiers of Cold Fusion, p. 241, Universal Academy Press, Inc. , 1993) も同様の酸化タングステンブロンズを用いて、重水素ガス注入後2分間で(800±300)個、真空中で(650±300)個と同程度の計測中性子数を報告している。

この実験においては、セルの印加電圧として高電圧を使用している。このための電磁ノイズによる計測系への影響が懸念される。しかし、印加電圧は破壊電圧の50%程度であり全路破壊時においても計数管への電磁ノイズは全くみられなかった。また電圧印加時間を含めて数百時間に及ぶ中性子の計測時間中外部ノイズによる計測数の増加は起きていない。このことから前述の過剰計測数がノイズによるものであるとは考えにくい。

酸化タングステンブロンズ中では、まず、ナトリウムがブロンズ結晶の表面層のチャンネルから電気化学的方法(真空法によるアノード処理)により取り除かれ、重水素イオンに入れかわる。これにより重水素が酸化タングステンブロンズ結晶中に充填される。このとき、表面や内部の格子欠陥のような所で三つ以上の重陽子が集まり集団を形成することが考えられる。固体内部では、電子が質量の大きい重陽子に付いて動きまわることに加え、伝導帯の多数の自由電子も電流として移動するので、これらの電子の流束により重陽子のクーロンポテンシャルがスクリーニング (A. Takahashi et al. , Fusion Technology, Vol. 19, p. 380, 1991) されると考えられる。このため重陽子間の距離はトンネリングにより核融合を起こすことが可能なほどに十分短くなると考えられる。用いた酸化タングス

テンブロンズの結晶は電解還元法により合成したものであり、 Na_xWO_3 において $x = 0.81$ であった。反応が起きているのは結晶の(100)面と考えられが、この x の変化により常温核融合の起こる確率が高くなる可能性がある。

4. 2 パラジウム針電極を用いた場合

計測系が過剰の計測数を示す場合の原因はフラッシュオーバーにより刺激を与えた場合 (Hiroshi Yamada et al, Proc. ICCF3, pp. 465-468 (1993)) と変わらないと考えられる。その場合にはパラジウムの他に電極としてタングステンとニッケル、重水素の他にガスとして軽水素と空気を用いたが、過剰中性子が計測されるのはパラジウム針電極に重水素が吸蔵される場合だけであることが分かった。また、5年にわたり4,000時間を超えるバックグラウンド計測中でも計測数の大きな変化は1度もない。これらのことから、中性子計測系に現れた過剰計測数は、外来の電磁雑音や計測系高電圧部の沿面放電に由来する誤動作によるものとは考え難い。

パラジウム線はパラジウムのインゴットから作られ、このインゴットの不純物の検出限界は1ppmである。針電極は正極性であるため electro migration によりPd中の炭素が針電極先端に集まることはないので、他の未知の炭素移動機構があると仮定する。パラジウム中の炭素密度を検出限界の1ppmとした場合のパラジウム針(直径0.5mm, 長さ30mm)に含まれる炭素原子数は 4×10^{14} となる。炭素集団の密度を1.5とすると炭素付着領域の面積は 0.3mm^2 程度と見積られるので、炭素は70原子層程度、18nmの厚さで電極表面を覆うことになる。この厚さは可視光の最小波長340nmより小さいため肉眼で黒く認識することは難しい。重水素ガス中に不純物として一酸化炭素および二酸化炭素が含まれているとしても、正極のパラジウム電極に炭素のみを集積する機構は知られていない。パラジウム金属への吸着気体分子として水素や一酸化炭素が存在する。しかし、XPSによる表面解析では水素は

検出されていない。水素に対して炭素だけが多量に吸着することは考えられない。一方、中性子の過剰検出を観た試行のパラジウム針電極先端のXPS（図28）では炭素と同時にパラジウムも現れている。さらに、0.5nmほど表面をエッチングした後の図29の結果ではさらに炭素が大きく現れている。このことは、炭素が単にパラジウムに吸着されているのでは、パラジウムと炭素が混在していることを示しているようである。すなわち、炭素は過剰中性子の放出と関連してパラジウム電極表面に極く近い内部で核反応により生成されたと考えられる。

恒星の内部で起きている反応と類似の反応により炭素が作られたとすれば、まず重水素同士の核反応からトリチウムやヘリウムのような中間生成物が作られたと思われる。ここでは仮りにそれをXと呼ぶ。パラジウム針電極の先端部 0.3mm^2 を炭素が500nmの厚さで一様に覆っていると仮定すると、 1×10^{16} 個程度の炭素が生成されたことになる。さらに、中性子のエネルギーが2MV程度であったと仮定すると、検出器のshaping time $3\mu\text{s}$ と検出効率を考慮しても、炭素生成量に対する放出中性子総数の 9×10^4 （図21に対応する場合）および 3×10^6 （図23、24に対応する場合）は極めて少ない。このことからXは中性子に比べて非常に沢山作られたと思われる。固体Pd結晶中をDが移動する際に使われるチャンネルはXの移動にも利用されると考えられる。ガスは加圧されているのでパラジウム針電極表面から重水素が抜け出す割合はいわゆる真空法の実験よりも少ないと思われる。すなわち、表面では重水素がチャンネルを塞いだ状態となっている。重水素から作られたXは拡散しようとしたが重水素がチャンネルを塞いでいるため移動することが困難になり高い密度で集積せざるを得なかったようである。このため、Xの3体融合による炭素の形成確率が異常に高くなる状態が出現したと思われる。この実験における重水素の吸蔵率D/Pdは0.6と低い。著者らが試行中にさらに吸蔵率が低下することを恐れて、2気圧に加圧したことは、結果的にはXの密度を高める状態を招いた可能性がある。

第5章 ま と め

5. 1 酸化タングステンブロンズを平板電極に用いた場合

5. 1. 1 電流焼成法（電界還元法）による酸化タングステンブロンズの合成

①試料の作成はナトリウムタングステン酸塩と酸化タングステンの混合粉末から高温

(700~800°C)、大気圧下において磁性アルミナのるつぼ中で作られる。カソードには白金板、アノードには白金板またはタングステン線を用いた。作成した試料のX線解析を行い、 Na_xWO_3 の分子式においてxは0.81である結果が得られ、試料が単結晶に近い構造となっていることが分った。

5. 1. 2 放電法による中性子計測と質量スペクトルの解析

①中性子計測では、発生中性子の減速を目的として、比例係数管の周囲を直方体形状

(500×500×300 mm)のポリエチレンブロックで囲んだ。計測系の校正のため、カリフォルニウム²⁵²からの2 MeVのエネルギーをもつ中性子を用いた。その結果からシングルチャンネルアナライザーのシェイピングタイムは3.0 μs、そのLowerレベルおよびWindow幅はそれぞれ7.0 V、7.0~8.0Vが計測に適していることが分った。

②テストセル内に重水素ガスを2気圧で入れ、一辺が5 mm程の酸化タングステンブロンズ

の結晶に重水素を吸蔵させた。対向電極にはタングステン針を用いて、これに3 kVの電圧を印加しグロー放電状態で発生中性子数を計測した。30試行で1度バックグラウンドのおよそ700倍の中性子計測数が得られた。

③実験で用いた、微量な不純物を含む重水素ガスについて、放電開始前と放電後で質量分

析を行った。質量数5以上の原子、分子では有意義な相違が認められなかった。用いた質量分析系の分解能では重水素分子とヘリウム4の判別は困難であるため、微量のヘリ

ウム4が生成されていたか否かは不明である。

5. 2 パラジウム針電極を用いた場合

- ①37試行中2回の過剰な中性子放出を観た。その過剰放出における10秒間の最大計測数は2,700個、すなわち、バックグラウンドのおよそ90,000倍に相当する。
- ②XPSを使用した分析結果は、上記の過剰な中性子放出が起きたパラジウム針電極にのみ、その先端に多量の炭素があることを示した。
- ③重水素を吸蔵させたパラジウム針電極先端の表面近くのパラジウム内で、重水素から中間生成物を経て炭素が生成された可能性がある。