

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K22081

研究課題名（和文）再生可能発電と放射性元素変換を同時に実現する反応場としての金属ナノ構造の機能開拓

研究課題名（英文）Function development of metal nanostructures as a reactive field for the simultaneous realization of renewable power generation and radioactive transmutation

研究代表者

田辺 克明（Tanabe, Katsuaki）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60548650

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：次世代エネルギーキャリアとして期待される水素について、貯蔵方法として水素吸蔵モデルの構築、新規エネルギーソースの模索として重水素化Pd(パラジウム)における異常反応についての実験を行った。Pdの水素吸蔵モデルについて、異なる環境温度と試料厚みに対しての水素吸蔵速度及び水素吸蔵時の発熱によるPd試料の温度変化を良好に再現できるモデルへと拡張を行った。重水素化Pdにおいて観測される異常反応について、多角的な分析を行い、過剰発熱、中性子線、および、質量分析の観点から新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来検討されている方式の核融合の場合とは対照的に、本研究にて創出する新技術により、卓上に納まるようなサイズスケールの極めて小型の実証実験系、ひいては実用発電装置の実現可能性が生まれる。他にも、本研究による超小型核融合技術は、医療やセンシング向けの中性子発生器、元素変換による放射性物質の処理や、資源に乏しい我が国への助けとなるレアメタルやヘリウム生成など、数多くの極めてニーズの高い用途への展開が可能である。また、本研究の中で構築した表面化学・光電磁気学ハイブリッドモデルは汎用性が高く、例えば、類似の系である、金属への水素貯蔵技術といった分野にも有用なツールとなると期待される。

研究成果の概要（英文）：We applied a bias voltage across multilayered Pd samples to provide a current injection through Pd, to stimulate the nuclear reaction by Joule heating, also anticipating strong electrodiffusion or electromigration, in addition to the conventional deuterium diffusion induced by pressure/mass-concentration and thermal gradients. We installed multiple kinds of lasers in the gas-phase D-Pd reaction system to irradiate the Pd samples coated with noble metal nanoparticles, as energetic stimulation support, potentially with a boosting plasmonic local field-enhancement effect. We simultaneously observed a sudden temperature increase with an overshoot and a neutron signal. Significantly, we observed a clear signal of substantial-amount 4He generation from the Pd samples as a shoulder peak on the D2 peak, and a possible 3He signal, via in-situ mass spectroscopy. We also observed a sudden burst of these gas species out of the Pd sample.

研究分野：化学工学

キーワード：水素 金属 エネルギー 核融合 水素貯蔵 表面化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核融合は、クリーンかつ無尽蔵なエネルギー生成・発電法として期待されている。しかし、よく知られている磁場・慣性閉じ込め核融合およびレーザー核融合技術は、未だ発展途上にあり、実用化の目途は立っていない。一方で、金属中における凝縮系核融合反応とそれに伴う元素変換の可能性が示唆されている (M. Fleischmann et al, J. Electroanal. Chem. 261, 301, 1989、Y. Iwamura et al, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 4642, 2002)。申請者は、この現象を利用することで、発電および放射性元素の処理が可能と考えている。しかしながら、当該研究分野においては実験結果の再現性に乏しく、また、反応の原理や条件は殆ど理解されておらず、実用技術の確立には程遠い状況にある。

先行研究を鑑みるに、条件さえ揃えば実際に核反応の起きている可能性は高く、現象のメカニズムを解明することで反応系の制御が可能になると考えられる。特に、これまでの当該分野での実験において、連鎖反応開始のために燃料試料に供給されているパワー密度が、一般的なレーザー光の強度より数桁小さい数 W/cm^2 のオーダーにとどまっていた点に着目し、本手法の提案に至った。申請者は、これまでのレーザー (K. Tanabe et al, Nature Sci. Rep. 2, 349, 2012 など)、プラズモニクス (K. Tanabe, J. Phys. Chem. C 112, 15721, 2008 など)、表面化学 (K. Tanabe, Heliyon 2, e00057, 2016 など) といった分野の研究経験を活かした新しい視点からの包括的な取り組みを通し、当該分野に技術的ブレークスルーをもたらすことを試みた。

2. 研究の目的

本研究では、金属中における凝縮系核融合 (Y. Iwamura et al, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 4642, 2002 など) に着目し、クリーンかつ無尽蔵なエネルギー生成・発電・元素変換法となる新規反応系を創出する。まず、金属ナノ構造体の活用により、極めて高密度な重水素燃料の充填状態を実現する。続いて、レーザー光、および、プラズモニク集光技術の導入により、核反応確率を飛躍的に向上させる。そして、実験と相補的に、光・電磁気学、化学反応論、物質・熱輸送を包括的に扱うハイブリッドなモデリング技術を駆使した反応系の最適化を通し、コンパクトかつ高効率な核融合発電装置の実現に結び付ける。さらに、核反応に伴う元素変換の可能性についても検討を行う。

凝縮系核融合の実現および再現性の向上には、以下が重要なファクターであると考えられる。

- ・(課題1) 空間的に高密度な重水素・三重水素の存在する構造体を形成すること
 - ・(課題2) 重水素・三重水素を含む試料に対し、高密度なエネルギーを与えること
- 課題1について、金属の中でもパラジウム、特に比表面積の大きいナノ粒子構造体のものが、その体積の1000倍もの水素を吸着、貯蔵できる性質を利用し、高密度な燃料試料を得る。

課題2につき、先行研究において燃料試料に供給されている熱量はたかだか数 W/cm^2 程度である。この数桁以上のパワー密度を持つレーザー光により高密度なエネルギーを供給し、核反応の起きる確率そして再現性を飛躍的に高める。さらに、重水素を含んだ金属体の表面に貴金属のナノシェル粒子を塗布するといった手法により、表面プラズモンによる電磁場増強効果により更なる局所的エネルギー密度の増大を試みる。本手法により、ひとたび局所的に核融合反応が開始されれば、そこで発生される膨大な熱量により、連鎖的に反応を全域に及ぼすことができる。このような効率的な核融合の点火を実現する。

3. 研究の方法

(1) パラジウムにおける水素吸蔵モデルの構築

先行研究において、Pdにおける水素吸蔵モデルの構築を行い、室温における水素の吸蔵挙動が再現されていた。水素貯蔵金属においては性能向上や吸蔵特性の理解を深めるため、様々な環境条件や材料形状などに適用できるモデルが求められている。本研究では、環境温度と試料厚みの変化に対応できること、Pd試料の熱収支から水素吸蔵時の発熱による温度変化を再現できることの2点を既往のモデルに組み込んだ。

(2) 重水素化パラジウムにおける異常反応の分析

水素を充填した金属中において、発熱を伴う異常反応が報告されており、我々も重水素-Pd系で発熱と中性子線発生を伴う現象を観測していた。この系は有用な水素エネルギー技術となり得る可能性があるが、現象の理解が進んでおらず、再現性に乏しいことが問題視されている。本研究では、既往の重水素化パラジウムに通電加熱するだけでなく、レーザーを利用することで局所的に高密度なエネルギー場を提供し、再現性の向上を目指した。また、温度や電流・電圧の測定だけでなく、液体シンチレータを利用し中性子線の個数やエネルギー帯の測定及び質量分析を行うなど多角的に分析を行った。

実験には電子ビーム蒸着室，重水素吸蔵室，そして反応分析室からなるステンレス製の真空反応装置を用いた．マッフル炉にてアニール処理(1000 °C，10 時間，N₂ 雰囲気下)を施した Pd 試料板(3 cm×3 cm×1 mm)を真空装置に導入した後，片面に電極となる Au を 100 nm 蒸着し，吸蔵室に移送した．吸蔵室に D₂(99.6 %)を素早く 1 気圧まで充填した後，室温にて 10 時間程度放置し，試料に重水素を吸蔵させた．続いて，高真空状態(~10⁻⁵ Torr)の反応分析室へと移送し，試料の Au 蒸着面に電極針を接触させて印加電圧一定で通電加熱と試料に対してレーザー(YAG，半導体)照射を行った．

(3) 金属ナノ粒子間の電磁場増強効果の検討

2 つの金属粒子の周りの電磁場増強度の計算を行っている論文を参考にし，計算を行った．本研究では最も電磁場が増強される条件を知り，そのときの電磁場増強度を計算した．また，貴金属である Au，Ag，Cu に加え，水素吸蔵金属である Pd，Ti，Ni の計算も行った．

(4) ナノ粒子を担持した重水素化パラジウムにおける異常反応の分析

金属ナノ粒子を塗布した重水素化パラジウムに通電加熱とレーザー照射を行うことで先に述べた電磁場増強効果を利用し，再現性の向上を目指した．測定は温度，電力，中性子線，質量分析など多角的な分析を行った．実験には電子ビーム蒸着室，重水素吸蔵室，そして反応分析室からなるステンレス製の真空反応装置を用いた．マッフル炉にてアニール処理(1000°C，10 時間，N₂ 雰囲気下)を施した Pd 試料板(3 cm×3 cm×1 mm)に金属ナノ粒子のコロイド溶液をスピンコートし，塗布した．その後，真空装置に導入し，片面に電極となる Au を 100 nm 蒸着し，吸蔵室に移送した．吸蔵室に D₂(99.6 %)を素早く 1 気圧まで充填した後，室温にて試料に重水素を平衡状態まで吸蔵させた．続いて，高真空状態(~10⁻⁵ Torr)の反応分析室へと移送し，試料の Au 蒸着面に電極針を接触させて印加電圧一定で通電加熱と試料に対してレーザー(半導体，YAG)照射を行った．中性子線は液体シンチレータを含め，3 種類の機器で測定した．

4．研究成果

(1) パラジウムにおける水素吸蔵モデル

構築したモデルにより，試料温度の変化及び試料厚みの変更による水素吸蔵速度，及び水素が吸蔵された際に生じる発熱による急激な温度変化を良好に再現することができた．実際の吸蔵速度とバルク内拡散を無視したときの理想的な吸蔵速度の比を有効係数 として計算した．厚みが大きくなるほどバルク内拡散の影響が大きくなり，surface 律速からバルク内拡散律速になる傾向をつかむことができた．

(2) 重水素化パラジウムにおける異常反応の分析

YAG レーザを使用して D₂ の吸蔵あり/なしの Pd 試料について比較実験を行った結果として，D₂ ありの試料でのみ急激な発熱と中性子線の強度ピークを同時に観測，また，温度のオーバーシュートを観測した．

試料発熱量の推算について

実験系において試料への投入エネルギーと散逸する熱についての熱収支を考えることにより，試料に投入電力以上の発熱があることを算出した．実験初期にみられる負の過剰熱は水素の脱離による吸熱であると考えられる．

中性子線の発生について

いくつかの実験ではガス比例計数管により中性子線の強度ピークを観測した．液体シンチレータを利用して中性子線の個数とエネルギー帯の測定を行った結果として，参照実験と比較すると，時間当たりの中性子線の個数，エネルギー毎に中性子線をカウントした分布の両面において大きな差がなく，有意な結果を得ることができなかった．

質量分析結果について

実験中における時間ごとの質量数 3, 4 の圧力をプロットした．温度の急激な上昇と中性子線の強度ピークを観測したタイミングと同時に，圧力の急激な上昇(バースト)を観測した．また，質量数 3 の割合は実験初期に比べバースト時において 1.7 倍程度であった．質量数 3 の割合増加から ³He の生成の可能性が考えられるが，現段階では HD(重水素化水素)の割合が増加しただけの可能性も棄却することはできない．

(3) まとめ 1

Pd の水素吸蔵モデルについて拡張を行い，環境温度や試料厚みの違いによる水素吸蔵速度，水素吸蔵時の発熱による温度変化を再現した．また，重水素化 Pd に定電圧印加及びレーザー照射したところ，一定の発熱があること，発熱と同時のタイミングで圧力のバーストがあることを明らかにした．一方で，報告例のある中性子線や元素が変換される現象についてはこれまでのところ確たる証拠を得ることができなかった．

(4) 金属ナノ粒子間の電磁場増強効果の検討

外部電場の向きや観測場所，粒子間距離などを変更して計算を行った．粒子間距離が小さいほど電磁場増強度は大きくなった．また，外部電場の向きが 2 つの金属粒子の中心線に平行で

あり、観測点が金属粒子表面上で2つの金属粒子の間であるとき最も電磁場増強度が大きいという結果が得られた。この条件で6種類の金属について電磁場増強度を計算した結果、Tiは他の金属と比べて長波長側にピークが見られた。これらの値は金属粒子単体のときに比べて有意に大きな値であった。

(5) ナノ粒子を担持した重水素化パラジウムにおける異常反応の分析

Agナノ粒子を塗布したPd試料についてAgの表面プラズモン共鳴ピーク波長に近い半導体レーザー(405 nm, 50 mW)を使用し、D₂の吸蔵あり/なしの比較実験を行った結果として、D₂ありの試料について温度が急激に上昇し、過剰発熱が観測されたタイミングで2つの中性子測定器から中性子線強度ピークを観測した。

金属ナノ粒子の密度について

走査電子顕微鏡(SEM)で金属ナノ粒子を塗布したPd板上の観察を行い、スピンコート条件の模索を行った。粒子占有率は14.6%であった。金属ナノ粒子が密集している様子が観察でき、電磁場増強効果が期待できる。

中性子線の発生について

いくつかの実験ではガス比例計数管により中性子線の強度ピークを観測した。さらに液体シンチレータを利用して中性子線の個数やエネルギー帯など詳細な測定を行った。液体シンチレータではD₂の吸蔵あり/なしで有意な差は見られなかったが、D-D核融合反応で発生する2.5 MeVの中性子に着目すると8時間の測定では2つの実験で差が見られたが、温度が急激に上昇したタイミングでは有意な差は見られず、特定のタイミングで核反応が起こったという確固たる証拠は得られなかった。

質量分析結果について

実験中は常に真空引きしているため、圧力が放出速度に強く相関していると考えられる。試料温度が急激に上昇し、D₂の放出速度が上昇したことから何らかのエネルギーが発生した可能性、質量数3の分圧上昇から³Heの生成の可能性が考えられる。しかし、HD(重水素化水素)の割合が増加しただけの可能性も考えられる。

(6) まとめ2

様々な金属ナノ粒子間での電磁場増強度の計算を行い、外部電場の波長や向き、観測場所、粒子間距離への依存性を明らかにした。また、金属ナノ粒子を塗布し、重水素を吸蔵させたPdに通電加熱及びレーザー照射をしたところ、過剰発熱とそのタイミングでの中性子線強度ピーク、質量数3の分圧の上昇などを観測した。これらは、核融合反応の可能性を示唆する結果ではあるが、確固たる証拠を得ることはできなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yamazaki Jun, Kobayashi Chihiro, Nishi Kengo, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Transport kinetics of protium and deuterium in titanium: Experiments and modeling | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy | 6. 最初と最後の頁 1483 ~ 1493 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2023.09.182 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Terahara Yoshinari, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 194 |
| 2. 論文標題 Process design of a thermochemical cycle for hydrogen production compatible with nuclear fusion heat sources | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Fusion Engineering and Design | 6. 最初と最後の頁 113868 ~ 113868 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fusengdes.2023.113868 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tanabe Katsuaki | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Machine-Learning-Based Composition Analysis of the Stability of V-Cr-Ti Alloys | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Nuclear Engineering | 6. 最初と最後の頁 317 ~ 322 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jne4020024 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Nishi Kengo, Uchikoshi Takeru, Yamazaki Jun, Nakashima Yuki, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 Spatially and temporally heterothermic kinetic model of hydrogen absorption and desorption in metals with heat transport | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy | 6. 最初と最後の頁 22105 ~ 22113 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.05.034 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nakashima Yuki、Tanabe Katsuaki | 4. 巻 46 |
| 2. 論文標題 Nanogap plasmonic field enhancement on hydrogen-absorbing transition metals | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy | 6. 最初と最後の頁 14581 ~ 14591 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.02.007 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------------|
| 1. 著者名 TANABE Katsuaki | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 On the Field Focusing Effect at the Tungsten Fuzzy Nanostructures Formed by Helium Plasmas | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Plasma and Fusion Research | 6. 最初と最後の頁 1405107 ~ 1405107 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1585/pfr.16.1405107 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Shimohata Yuta、Hamamoto Yoshiki、Nishi Kengo、Tanabe Katsuaki | 4. 巻 173 |
| 2. 論文標題 Improved kinetic model of hydrogen absorption and desorption in titanium with subsurface transport | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Fusion Engineering and Design | 6. 最初と最後の頁 112833 ~ 112833 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fusengdes.2021.112833 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名 Keisuke YAMAUCHI、Naoki SANO and Katsuaki TANABE | 4. 巻 17 |
| 2. 論文標題 Direct Tungsten/Copper Bonding for Divertor Application | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Plasma and Fusion Research | 6. 最初と最後の頁 1405049 ~ 1405049 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1585/pfr.17.1405049 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Yoshiki Hamamoto, Takeru Uchikoshi, Katsuaki Tanabe | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Comprehensive modeling of hydrogen transport and accumulation in titanium and zirconium | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nuclear Materials and Energy | 6. 最初と最後の頁 100751 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nme.2020.100751 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Katsuaki Tanabe | 4. 巻 163 |
| 2. 論文標題 Selective electromagnetic induction heating of metal particles in molten salt for tritium extraction: A systematic numerical investigation | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Fusion Engineering and Design | 6. 最初と最後の頁 112177 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fusengdes.2020.112177 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Fukuoka Norihiko, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Large plasmonic field enhancement on hydrogen-absorbing transition metals at lower frequencies: Implications for hydrogen storage, sensing, and nuclear fusion | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 023102 ~ 023102 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5091723 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Fukuoka Norihiko, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Lightning-Rod Effect of Plasmonic Field Enhancement on Hydrogen-Absorbing Transition Metals | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nanomaterials | 6. 最初と最後の頁 1235 ~ 1235 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9091235 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Ono Shunsuke, Uchikoshi Takeru, Hayashi Yusuke, Kitagawa Yuta, Yeh George, Yamaguchi Eiichi, Tanabe Katsuaki | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 A Heterothermic Kinetic Model of Hydrogen Absorption in Metals with Subsurface Transport | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Metals | 6. 最初と最後の頁 1131 ~ 1131 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met9101131 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Katsuaki Tanabe | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 Springer Nature Switzerland AG | 5. 総ページ数 50 |
| 3. 書名 Plasmonics for Hydrogen Energy | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|