

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 17日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560744

研究課題名（和文）重水素透過誘起希土類元素生成反応の現象理解と収率向上

研究課題名（英文）Clarification and yield enhancement of deuterium-permeation-induced generation of rare earth elements.

## 研究代表者

西村 睦（NISHIMURA CHIKASHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・ユニット長

研究者番号：20344434

研究成果の概要（和文）：重水素透過誘起元素生成反応で用いられてきた複合膜の重水素透過特性を明らかにした。ガス透過法で、圧力が高いほど生成物の収率が向上することを明らかにした。電気化学的に重水素透過した試料を SIMS および ICP-MS 法で分析し、<sup>133</sup>Cs から質量数 139, 140, 141, 142 の物質への変換を示唆する結果が得られた。また W をイオン注入した複合膜においては、質量数 190 の物質への変換を示唆する結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：Deuterium permeation characteristics were determined for composite membranes used in transmutation reaction by deuterium permeation. Higher deuterium gas pressure resulted in higher yield of transmutation. Surfaces of electrochemically deuterium-permeated samples were analyzed by SIMS and ICP-MS. Peaks of Mass number 139, 140, 141, 142 were clearly observed in deuterium-permeated samples with <sup>133</sup>Cs implantation. Peak of mass number 190 was observed in deuterium-permeated samples with W implantation.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：資源分離・資源保障、水素透過・複合膜

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 三菱重工の岩村らが発見した重水素透過に誘起される新しい元素変換反応は、再現性が確認されているが、工学的に重要な収率向上の取り組みはなされておらず、水素透過パラメータの変化など試すべきことが多い。

(2) 資源の乏しい我が国において、汎用元素による希少元素の置換および新機能開拓を目指す元素戦略の推進が進められている。元素変換現象を元素戦略に応用する試みは過

去になく、希土類元素を持たない我が国にとって貴重な資源戦略的取り組みと言える。

## 2. 研究の目的

(1) 重水素透過誘起元素変換反応の現象理解：複合膜試料を重水素がどのように透過するか明らかにし、透過経路と元素生成の位置の関係、透過条件と生成する元素の量の関係などを明らかにする。また重水素透過した試料を詳細に分析し、新たな元素の生成の可能性を検討する。

(2) 同反応で生成する元素の収率向上：明らかになった事実を元に、重水素圧力その他の透過パラメータを最適化することで、元素の生成量の大幅向上を目指す。

### 3. 研究の方法

(1) 試料作製：重水素透過用の複合膜試料は表面層部分についてはPdとし、最表面にイオン注入する元素は、CsおよびWとした。複合膜部分は従来通りのPd-CaOの5層構造をスパッタ法で形成した。基板試料は透過測定用には、Pd-25AgとV-15Ni合金を用い、重水素透過元素変換用にはPdを用いた。

(2) 重水素透過：複合膜の水素透過特性を通常のガス透過法にて、温度範囲70~300°C、水素および重水素圧力0.1MPa、透過側を真空ポンプで排気しながら評価した。元素変換用重水素透過は、従来の真空チャンバー中で重水素圧力を120~230kPaに変化させて行った他、電気化学法を用いて、電位を制御することで高重水素密度とし、反応生成物の増加を狙った。

(3) 試料分析：透過後の試料について、SIMSとICP-MSによる二種類の分析を行った。SIMSでは、重水素透過後の試料について、重水素に暴露され、重水素透過の経路となった部分と、重水素に暴露されなかった部分の分析を行い比較した。ICP-MSではそのような区別なく、試料全面の分析を行った。

### 4. 研究成果

(1) 基板、複合膜の水素・重水素透過特性

まずは、Pd-25Ag試料を用いて、水素と重水素の透過度を定量的に評価した。図1は透過するガスを流量計で計測し、水素透過度に換算したものである。重水素の透過度（図中の赤と緑のプロット）が、水素に比べて半分程度になっていることが分かる。

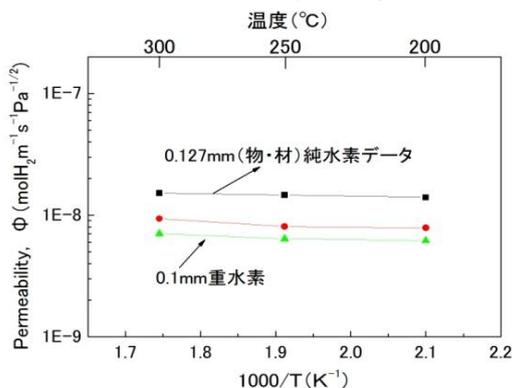


図1 Pd-25Ag試料の水素および重水素透過度

図2は同じ試料に対して、タイムラグ法により拡散係数を求めた結果である。こちらも

重水素が水素に比べて半分程度になっている。透過度は、拡散する物質（ここでは水素および重水素）の拡散係数と固溶度の積と定義される。よってこの2つの図から、Pd-25Ag中において重水素は水素と比べて拡散係数が半分程度であり、その結果水素透過度も半分になっており、固溶している水素と重水素の濃度は余り変わりがないことが示唆される。

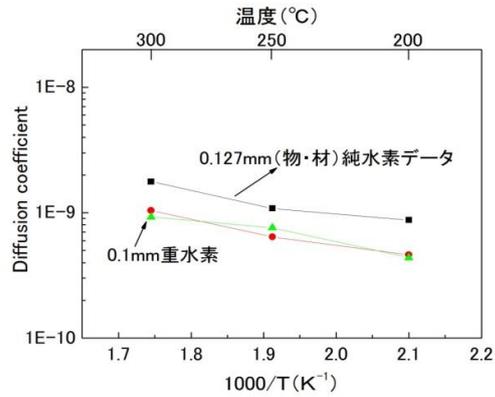


図2 Pd-25Ag試料中の水素および重水素の拡散係数

図3はPd-25AgおよびV-15Niを基板として、Pd-CaOの5層構造をスパッタ法で形成した複合膜について、重水素透過を行った結果である。どちらの試料についても2回測定を行ったが、再現性よく2回ともほぼ同様な透過度の値となった。

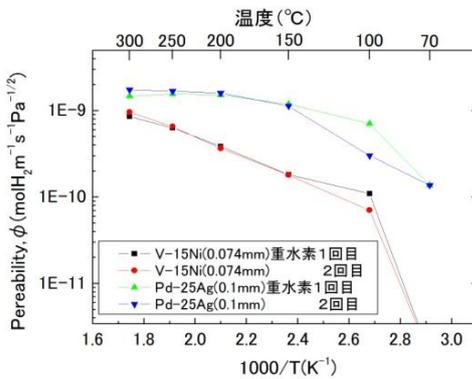


図3 Pd-CaOの5層構造を有する複合膜の重水素透過結果

Pd-25Agを基板とする複合膜試料は、200°C以上では約 $2 \times 10^{-9} \text{ molD}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1/2}$ で、それ以下では温度の低下とともに重水素透過度も減少し、70°Cでは $1.2 \times 10^{-10} \text{ molD}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1/2}$ であった。V-15Niを基板とする複合膜試料はPd-25Agを基板とする試料よりも透過度は低く、300°Cで約 $1 \times 10^{-9} \text{ molD}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1/2}$ であり、それ以下では温度とともに透過度も低下し、100°Cで約 $1 \times 10^{-10} \text{ molD}_2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1/2}$ となった。水素分離膜としての水素透過度は、V-15Ni合金の方が、2~3倍程度高くなるが複合膜作

製の過程で、V-15Ni 合金の方が酸化しやすいため、このような結果になったと推測される。今後基板に V 合金を用いる際には、複合膜形成処理の前段階に何らかの表面清浄化処理を行う必要がある。Pd-CaO の 5 層構造を有することで、Pd-25Ag の重水素透過度は約一桁低下しているものの、重水素は十分に試料を透過していることが明らかになった。

## (2)重水素透過試料の分析結果

上で述べたように V-15Ni 合金を基板とする試料で高い重水素透過度が得られなかったこと、Pd-25Ag 基板についても、期待されたほどの高い重水素透過度が得られなかったことから、元素変換用資料の基板は従来通り Pd として、ガス圧力の増加と電気化学透過法による水素濃度の増加による、収率向上を狙った。

図 4 は複合膜の最表面に Cs を 20kV, 1E16 Ions/cm<sup>2</sup> の条件でイオン注入した試料について、従来の気相法で重水素透過を行った際の Pr の生成量に対する試料上流側の圧力の効果をまとめて示した図である。試料温度は 50~90℃である。ばらつきも大きいですが、赤のプロットで示した 230kPa 程度の高い圧力による測定の方が、青のプロットの低圧測定 (120~130kPa) よりも生成量、転換率が高くなっていることが分かる。

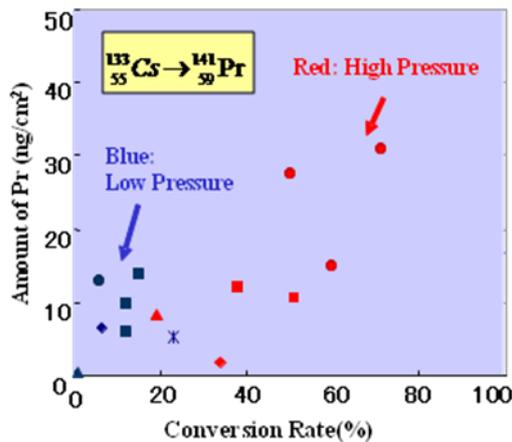


図 4 ガス透過法時の重水素ガス圧力と Pr 生成量および転換率の関係

但し、気相法では付加できる圧力には限界があり、収率の飛躍的向上は困難と判断し、以降の重水素透過は電気化学的手法を採用した。複合膜試料を電気化学セル中に置き、上流側に重水溶液を見だし、溶液中の電極を正極に、下流側の Pd 基板を負極として、一定期間重水素透過処理を行った後に、SIMS と ICP-MS により一次側表面の分析を行った。

図 5 はその SIMS による分析結果であり、質量数 100~200 までの広い範囲のマス・スペクトルを示している。図中の青と水色のプロットは比較のため、Cs をイオン注入してい

ない試料について同様の重水素透過を行ったものについての分析結果である。赤のプロットは Cs をイオン注入して重水素透過を行った試料のうち、透過経路となった部分を分析したものである。緑のプロットは、同じく重水素透過をした試料のうち、透過経路になっていない、すなわち重水素が透過していない部位を分析したものである。

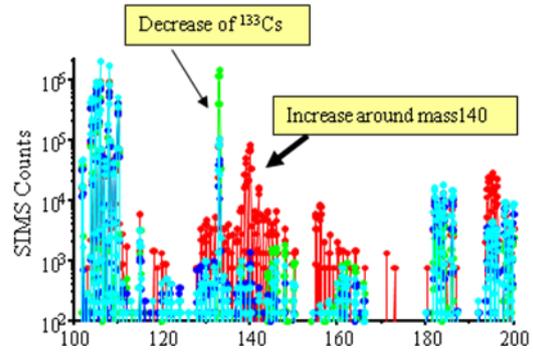


図 5 Cs をイオン注入し、電気化学的に重水素透過を行った試料の SIMS 分析結果

まず、質量数 140 付近で赤のプロットが他より二桁程度も増加していることが分かる。一方質量数 133 のピークは重水素透過経路以外のプロット (緑色) と比較して、赤のプロットは大幅に低下していることも分かる。また、赤の重水素透過経路の分析結果では、他にも質量数 160 程度、170 程度、また 200 手前にもピークの増大が認められる。

図 6 は図 5 の質量数 140 付近を拡大し、縦軸を対数でなく通常の線形目盛で表したものである。線形目盛で表すと、赤いプロット以外、すなわち Cs をイオン注入して重水素透過の経路となった場合以外には殆ど何も存在していないように見える、質量数 139, 140, 141, 142 あたりに顕著な量のピークが表れていることが分かる。

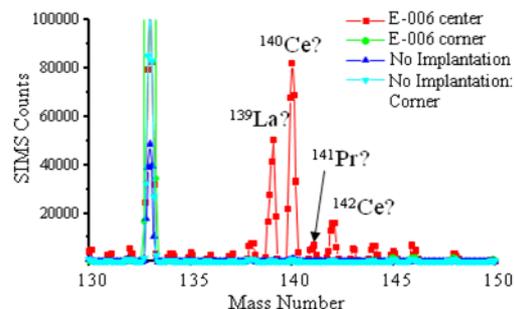


図 6 Cs をイオン注入し、電気化学的に重水素透過を行った試料の SIMS 分析結果 (図 5 の質量数 140 付近を拡大した図)

他の分析法で上記結果のクロスチェックを行う目的で、同一試料の別の部位について ICP-MS 分析を行った結果を図 7 に示す。図

中の緑のプロットは比較のため Cs のイオン注入を行っていない試料である。赤のプロットが、Cs をイオン注入して重水素透過を行った試料について、重水素透過経路のみでなく、全表面にプラズマ照射して質量スペクトルを計測したものである。図 6 と同様に、Cs をイオン注入して重水素透過を行った試料にのみ、質量数 139, 140, 141, 142 のピークが認められており、二つの分析法で極めて類似した結果が得られた。

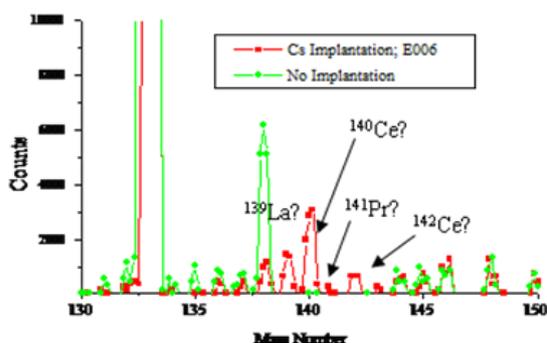


図 7 Cs をイオン注入し、電気化学的に重水素透過を行った試料の ICP-MS 分析結果

但し、これまでのガス透過法では、質量数 133 の Cs が減少し、質量数 141 のピーク (Pr と予想) が増えるという結果であったが、今回採用した電気化学法では、141 の増加も認められたが、それほど多くはなく、代わりに質量数 139, 140, 142 のピークが大幅に増大という異なった挙動が見られた。

(3)W をイオン注入した試料の分析結果

重水素透過による他の元素変換の可能性を探る目的で、これまでと同様の複合膜に W をイオン注入した試料について、電気化学的に重水素透過を行い、SIMS で分析した結果を図 8 に示す。

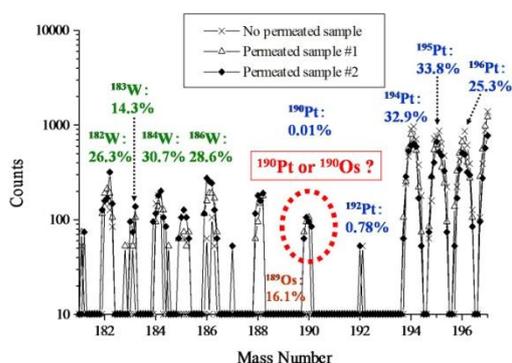


図 8 W をイオン注入し、電気化学的に重水素透過を行った試料の SIMS 分析結果

特徴的なのは、重水素透過を行った試料にのみ、質量数 190 の顕著なシグナルが認められることである。質量数 190 の同位体は  $^{190}\text{Pt}$  か  $^{190}\text{Os}$  などが考えられるが、詳細は今後の検討事項である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 西村陸、金属材料中の水素挙動、超精密、査読無、17 巻、2011、4・12 ページ
- ② Yasuhiro IWAMURA, Transmutation Reaction Induced by Deuterium Permeation through Nano-structured Pd Multilayer Thin Film, Transaction of the American Nuclear Society, 査読有、107, 2012, 422-425.

[学会発表] (計 6 件)

- ① Y. Iwamura, Status of Transmutation Experiments induced Deuterium Permeation through Nano-structured Pd Multilayer Thin Film, JCF12, 2012年12月17日、Kobe University, Kobe
- ② Y. Iwamura, Increase of transmutation products in deuterium permeation induced transmutation, JCF 13 Meeting, 2012年12月08日～2012年12月09日、ウインク愛知、名古屋
- ③ Yasuhiro Iwamura, Transmutation Reaction Induced by Deuterium Permeation through Nano-structured Pd Multilayer Thin Film, American Nuclear Society (招待講演)、2012年11月10日～2012年11月14日、San Diego, USA
- ④ Chikashi Nishimura, Non Palladium-based Alloy membranes for Hydrogen Separation and Production, Energy Materials Working Group of Magterials UK (招待講演)、2012年10月16日～2012年10月17日、Loughborough University, UK
- ⑤ Y. Iwamura, Increase of Reaction Products in Deuterium Permeation Induced Transmutation, 17th International Conference on Cold Fusion, 2012年08月12日～2012年08月17日、KAIST, Daejeon, Korea
- ⑥ Chikashi Nishimura, Materials Development contributing to a distributed energy society, Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy, American Chemical Society (招待講演)、2012年3月1日、Clearwater, FL., USA

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 睦 (NISHIMURA CHIKASHI)

物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・ユニット長

研究者番号：20344434

(2) 研究分担者

古牧 政雄 (KOMAKI MASAO)

物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・主幹エンジニア

研究者番号：80354132