

大気中で加熱された Pd 中水素同位体密度の減少過程の ERDA 法による観察

Observation of decrease in the densities of hydrogen isotopes in Pd heated in air using an ERDA technique

石神龍哉^{*1}

Ryoya ISHIGAMI

Abstract

An apparatus for *in situ* elastic recoil detection analysis (ERDA) measurements on samples placed in a gas at atmospheric pressure has been developed. Densities of hydrogen and deuterium in PdH_x and PdD_x samples heated in air from room temperature to at about 90 °C in 30 minutes have been measured using the apparatus. Contrary to my previous results that the densities in PdH_x and PdD_x samples heated under vacuum decreased to zero at about 140 °C, the densities decreased abruptly to zero at about 80 °C in air. There is a possibility that the measured temperature was lower than the correct one because a thermocouple was cooled strongly by the convection of air. A PdH_x sample was heated in helium gas. The density of hydrogen in the PdH_x sample decreased to zero at about 140 °C. The temperature is almost the same at which hydrogen was discharged from a PdH_x sample heated under vacuum. It is found that the convection of air does not influence the measurement of the temperature of the samples.

要約

大気圧の気体中で時間的に変化する試料の組成を弾性反跳粒子検出(ERDA)法によりその場測定する装置を開発した。その装置を用いて、大気中において水素化パラジウム(PdH_x)および重水素化パラジウム(PdD_x)試料を 30 分間で室温から約 90 °C まで昇温しながら、試料中の水素および重水素の密度を測定した。その結果、約 80 °C で水素および重水素の密度が急激に 0 になる様子が観察できた。昨年度行われた、真空中での PdH_x および PdD_x の加熱実験では、水素、重水素とも約 140 °C で抜け切った。試料に取り付けられた熱電対が大気により強く冷却され水素および重水素の抜ける温度が低く測定されたと予想されたため、1 気圧のヘリウムガスで PdH_x の加熱実験を行った。その結果、約 140 °C で水素が抜け切った。真空中とヘリウムガス中での実験において水素が抜け切る温度がほぼ同じであることから、大気の大気対流は試料温度の測定には影響しなかったことが分かった。

I. 緒言

水素吸蔵合金は、それ自身の体積の約 1000 倍もの水素ガスを吸収できる、高压容器や断熱容器が必要ない、安全性が高い、長期間の貯蔵が可能などの長所があるため、水素エンジン自動車、水素を燃料とした燃料電池自動車の燃料タンクとして利用されている。また、水素吸蔵合金は加熱と冷却により水素の放出と吸収が起こるので、その圧力差を機械的エネルギーとして利用する装置も作られている。逆に放出と吸収により吸熱と発熱が起こることを利用した化学蓄熱装置も開発されており、水素同位体分離装置への利用も進められている。

このように、様々な方面で水素吸蔵合金が使われ始めているが、使用される合金の水素吸蔵放出特性はそれぞれの使用条件に合っていないなければならない。そのため、合金が置かれている雰囲気の水素圧力又は合金の温度の、どちらかを一定に保ちながらもう一方を変化させたときの合金中の水素密度の変化を表す圧力-温度-組成曲線は、水素吸蔵合金を利用する上で必要不可欠である。この曲線は、温度又は圧力を少しずつ変えていったときに合金に吸蔵、放出される水素の量から求められる。これは JIS で決められている一般的で簡便な方法であるが、連続して測定を行うと測定誤差が蓄積する、長時間の測定により水素が漏れるおそれがある、といった欠点がある。

^{*1} 研究開発部エネルギー材料グループ

本研究は、関西電力、日本原子力発電、北陸電力の受託研究として実施した研究の一部である。

また、同位体を区別することができない。そのため、別の測定法を考案する必要がある。

物質中の水素同位体密度を測定する手法には弾性反跳粒子検出 (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) 法がある。これは、高エネルギーのイオンを測定試料に照射し、弾き出された粒子を検出する手法である。イオンと粒子との衝突確率から固体中の粒子密度が分かり、また深さ方向分布も求められる。弾き出される粒子の数は、固体内の粒子数と比較して極めてわずかであるので、試料を非破壊で測定できるという利点がある。しかし、水素吸蔵合金の水素の吸蔵と放出を観察するには水素ガス中で測定する必要があるが、これまでに公表されている ERDA 測定は、気体中でのイオンビームの発散を防ぐためほとんどが真空中で行われていた。そこで、昨年度までの実験において大気圧の気体中で ERDA 測定が行える装置の開発を行い、ヘリウムガス中で試料温度を上げたまま ERDA 測定が可能であることを確認した。また、真空中で厚さ 0.3 mm の水素化パラジウム $\text{PdH}_{0.74}$ 及び重水素化パラジウム $\text{PdD}_{0.78}$ 試料を加熱しながら ERDA 測定を行い、Pd 中の水素及び重水素密度変化がその場観察できることを示した。今年度は水素化パラジウム及び重水素化パラジウム試料の加熱実験を大気中で行った。また、大気圧ヘリウムガス中で水素化パラジウム試料を加熱しながら ERDA 測定を行い、真空中及び大気中での結果と比較した。

II. 実験

PdH_x 及び PdD_x 試料は、20 mm × 10 mm × 0.3 mm の大きさの Pd 板をそれぞれ水素 (H) 気体または重水素 (D) 気体で満たされた密閉容器内に置き、容器内の圧力が変化しなくなるまで放置して作成した。それらの試料は実験に使用される前に鏡面研磨した。Pd に対する H または D の原子密度比 x は、試料作成時には測定されていない。

実験は放射線研究棟照射室 2 のイオン注入コースで行った。イオン注入コースの真空チャンバーの後ろに気体を封入できる小型のチャンバーを接続し、その中に試料、検出器などを入れ、ビームを導入して実験を行った。図

1 に、実験装置の概略図を示す。イオンビームは厚さ 5 μm のモリブデン箔を貼ったビーム取り出し口を通して小型チャンバーに導入した。使用したイオンビームは 15 MeV の ^4He イオンで、ビーム取り出し口におけるビーム径は 2 mm 以下、ビーム電流は 5 ~ 10 nA であった。イオンビームは、試料面に対して約 11.5° で入射した。モリブデン箔の真空側には金を 0.5 μm 程度蒸着し、後方散乱した ^4He イオンをアニュラー型検出器で検出した。こ

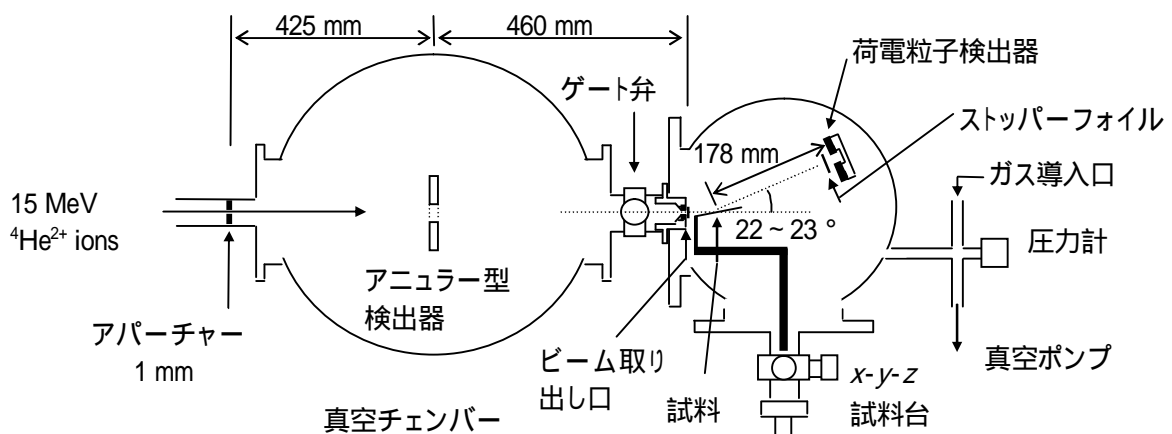


図 1 ERDA 法による水素同位体密度の減少過程の観察に使用した実験装置の概略図

の検出器に入射した ^4He イオンの数から、小型チェンバーに入射した ^4He イオンの数を求めた。ERDA 検出器の検出角は $22 \sim 23^\circ$ であった。

PdH_x および PdD_x 試料の温度を制御するために、試料ホルダーにはヒーター及び熱電対を取り付けた。大気中において、最初の $12 \sim 14$ 分は室温で測定を行い、続けて試料温度をステップ状に約 30 分間で室温から約 90 まで上昇させながら ERDA 測定を行った。 PdH_x に対してはヘリウムガス中でも測定を行い、 100 分間で 160 まで温度を上昇させた。 100 秒間測定し、 20 秒でスペクトルを保存するという操作を繰り返すことで、加熱によって H 及び D が抜けてゆく様子を観察した。ストッパーフォイルは、大気中での測定の場合には厚さ $25 \mu\text{m}$ のカプトン箔、ヘリウム気体中の場合には厚さ $83 \mu\text{m}$ の Ti 箔とした。

III. 実験結果と考察

PdH_x 及び PdD_x 試料中に対する、大気中での加熱前と、加熱によって H および D が抜け切った後における ERDA スペクトルをそれぞれ図 2(a) 及び(b)に示す。縦軸は、試料に入射した ^4He イオンの数で規格化されている。スペクトル中に示された H 及び D に対する深さスケールから、H 及び D に対してそれぞれ表面から約 $3.6 \mu\text{m}$ 及び $3.8 \mu\text{m}$ の深さまでが観察可能であることが分かる。また、H 及び D が抜け切ってもバックグラウンドカウントが現れていることが分かる。これは、大気中の ^{14}N と入射した ^4He イオンとの核反応によって生じたプロトン、又は大気中に水として存在する H であると考えられる。このバックグラウンドカウントを加熱前のスペクトルから差し引くことにより、H 及び D のみのスペクトルが得られる。それぞれのスペクトルにおいて、H に対しては 1.0 から 5.0 MeV まで、D に対しては 1.0 から 7.0 MeV までの範囲を計算値にフィッティングし、加熱前の PdH_x 及び PdD_x 試料における x の値をそれぞれ 0.63 及び 0.78 と求めた。

大気中で試料の温度を少しずつ上げながら ERDA 測定を行い、試料中の H 及び D の密度の、加熱時間に対する変化を観察した。得られた結果をそれぞれ図 3(a) 及び(b)に示す。図 3(a) 及び(b)から、大気中での加熱の場合には約 80 で H、D ともに抜け切ったことが分かる。

昨年度の実験において、真空中で PdH_x 及び PdD_x 試料の温度を約 75 分間で室温から 170 まで上げた場合には、H 及び D が抜け切る温度は約 140 であった。試料の温度を上げる速さは、今年度と昨年度ではほぼ同じで

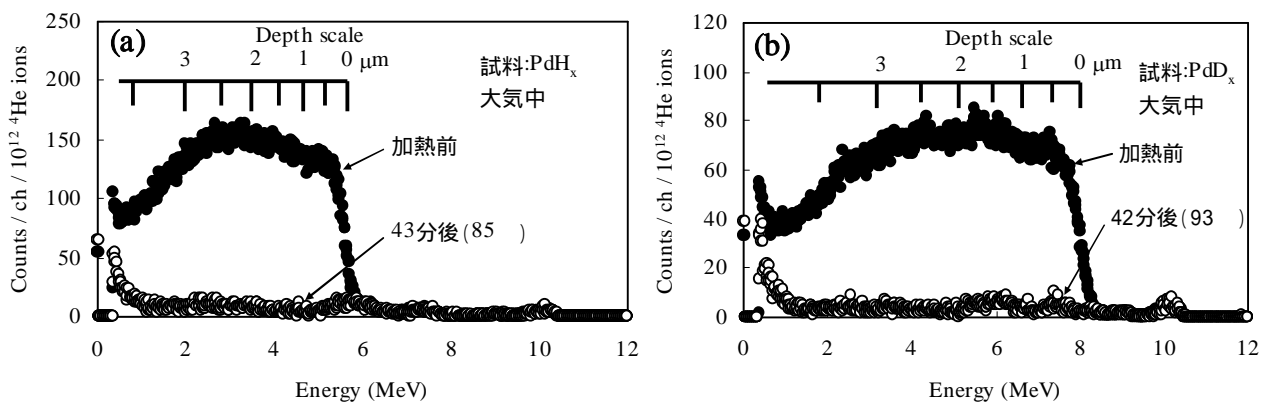


図 2 (a) PdH_x 及び(b) PdD_x 試料に対する ERDA スペクトル。測定は大気中で行われた。黒丸は加熱前、白丸は H 又は D が抜け切った後のスペクトルである。深さスケールは、検出された H 又は D が ^4He イオンによって弾き飛ばされた位置の、試料表面からの深さを表している。

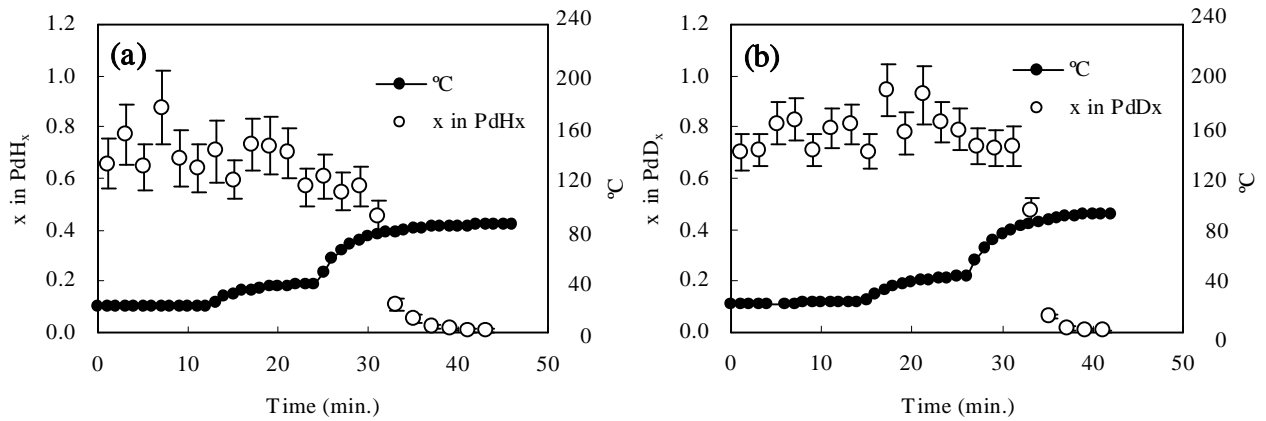


図 3 大気中における、Pd に対する H 又は D の原子密度 x と試料の温度の関係。(a)が PdH_x 、(b)が PdD_x 試料に対するグラフである。横軸に実験時間、右の縦軸に試料温度、左の縦軸に x の値をとった。黒丸を実線で結んだものが試料温度の変化を、白丸がそのときの x の値を表す。白丸中の縦線は測定誤差を表す。

ある。Pd は空気中では酸化物層などが形成されないため、水素の吸蔵、放出に対する障壁が非常に低い¹⁾。Pd 中における水素の圧力-温度-組成曲線²⁾から、真空中に置かれた Pd 中の平衡水素密度はほとんど 0 であるので、たとえ室温であっても長期間放置すれば Pd 中の水素は抜け切ってしまう。従ってここでは、真空中での実験とほぼ同じ、ステップ状に約 75 分間で 170 °C まで温度が上がる速さで試料を昇温した場合に Pd に対する H 及び D の原子密度比が $x = 0.05$ となる温度を抜け切る温度とした。大気が存在することにより H 及び D が抜け切る温度は約 60 °C 下がった。Pd 中の水素は原子状になって存在しており活性化しているので、酸素分子と反応して水を生じるだけでなく、通常は不活性である窒素分子とも酸素及び水の存在下において反応し、亜硝酸アンモニウムを生じる³⁾。Gräsjö らは室温で真空中又は大気中に置かれた水素化パラジウムからの水素の脱離を観察し、大気中で水素の脱離が促進されるのは酸素との反応のためであり、またこれが発熱反応であるので反応が急速に進んだと結論づけている⁴⁾。これらのことから、大気中での加熱で H 及び D の抜ける温度が下がったのは、Pd 中の H 及び D が大気中の酸素又は窒素と反応したため、またそれが発熱反応であり反応が持続したためであると考えられる。

しかしこれらの結果だけでは、H 及び D の抜ける温度が下がった原因が全て、大気中の酸素又は窒素との反応によるとは断定できない。大気中での加熱実験においては、試料の温度を測定するために取り付けられた熱電対が大気中の対流によって冷やされ、ヒーターに接触している試料との間に温度差が生じた可能性が考えられた。これを確かめるため、ヘリウムガス中で実験を行った。ヘリウムガスは化学的に極めて不活性で、また大気より熱伝導率と拡散係数が大きいいため熱を奪う効果大きい。大気中の対流により H の抜ける温度が低く測定されたのであれば、ヘリウムガス中での実験では H の抜ける温度はより低く測定されると予想される。

ヘリウムガス中での加熱時間に対する試料温度と試料中の H の密度をプロットしたグラフを図 4 に示す。図 4 から、約 140 °C で H が抜け切っていることが分かる。これは、真空中で行われた実験とほぼ同じ結果である。このことから、H 及び D の抜ける温度が真空中での加熱時より下がったのは、大気中の酸素又は窒素と反応したためであることが分かる。

IV. 結語

大気圧の気体中で時間的に変化する試料の組成を ERDA 法によりその場測定する装置を開発した。その装置を用いて、大気中で PdH_x 及び PdD_x 試料を約 30 分間で室温から約 90 °C まで昇温しながら、その試料中の H 及び D の密度変化を観察した。その結果、H 及び D は約 80 °C で試料からほぼ完全に脱離した。昨年行われた、 PdH_x 及び PdD_x 試料を真空中で加熱する実験では、H 及び D は約 140 °C で抜けたことから、大気圧の存在により H 及び D が脱離する温度が下がることが分かった。化学的に不活性で、大気より熱伝導率の大きいヘリウム中で PdH_x 試料を加熱する実験では真空中とほぼ同じ 140 °C で H が抜け切った。このことから、大気圧での実験では Pd 中の H 及び D は大気中の窒素または酸素と反応したためにより低い温度で抜けたことが分かった。

参考文献

- 1) 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属 次世代への材料学, 内田老鶴圃(1998), p. 27.
- 2) Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima and M. Imada, J. Phys. : Condens. Matter 8 (1996) 3399-3411.
- 3) 中原勝彦, 無機化合物・錯体事典, 講談社(1997), p. 482.
- 4) L. Gråsjö, G. Hultquist, K. L. Tan and M. Seo, Appl. Surf. Sci. 89 (1995) 21.

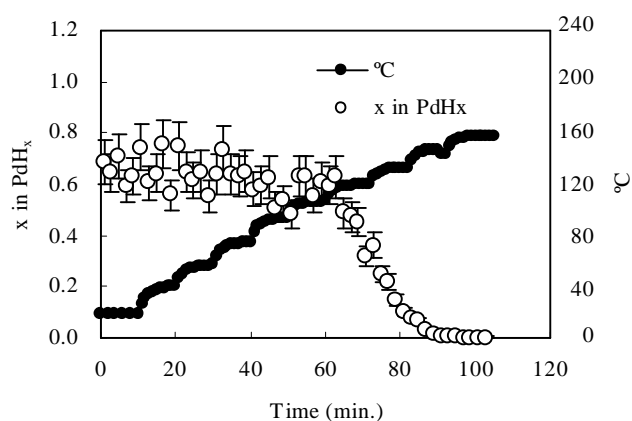


図 4 1気圧のヘリウムガス中における、Pd に対する H 原子密度 x と試料の温度の関係。横軸に実験時間、右の縦軸に試料温度、左の縦軸に x の値をとった。黒丸を実線で結んだものが試料温度の変化を、白丸がそのときの x の値を表す。白丸中の縦線は測定誤差を表す。