

# カソード分極したパラジウム中の水素、重水素の濃度と拡散係数

羽 木 秀 樹\*

## Concentrations and Diffusion Coefficients of Hydrogen and Deuterium in Palladium Polarized Cathodically

Hideki HAGI

The electrode potential dependence of concentrations of hydrogen and deuterium in palladium cathodically polarized in NaOH + H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, and D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + D<sub>2</sub>O solutions, and the diffusion coefficients of them have been measured between 278 and 318 K by an electrochemical stripping method. The temperature dependence of the diffusion coefficients of hydrogen and deuterium were given by  $D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4.5 \times 10^{-7} \exp(-22.8(\text{kJ/mol})/RT)$  and  $D_D(\text{m}^2/\text{s}) = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-19.2(\text{kJ/mol})/RT)$ . Formation of hydride and deuteride in palladium polarized at various electrode potentials has been investigated by means of X-ray analysis, and solubility limits of hydrogen and deuterium at 298 K have been determined to be 0.03 H/Pd and 0.8 D/Pd, respectively.

### 1. 結 言

昨年(平成7年)末に高速増殖炉の“もんじゅ”で冷却剤のナトリウムが漏洩して、高速増殖炉の安全性に世界的な関心が集まっている。福井県には多くの原子力発電所が立地しており、常に放射線の恐ろしさと共存している。電気を消費する快適な生活を維持するためには原子力発電所の立地もやむを得ないとする考えが多い中で、数年前電気化学的に重水素を導入したパラジウムで核融合反応が起こったとする報告<sup>(1)(2)</sup>があり、その衝撃が世界を巡った。その常温核融合反応の真否は現在でも不明であり、多くの研究者によってその追実験、確認実験が行われている<sup>(3)</sup>。

核融合現象とは2つの原子核が衝突し、融合し、新しい原子核を作ることであり、その際に莫大なエネルギーを生み出す。太陽での水素原子の核融合反応に代表されるように、通常、核融合反応が起こるためには超高温が必要とされる。現在、日本、アメリカ、ヨーロッパで発電を目的とした核融合炉(トカマク炉など)の開発が行われているが、それもプラズマ発生を利用した超高温の炉であり、超大型である。しかし、常温核融合現象は室温付近で起こるとともに、装置は直流電源とピーカーのみである。つまり、常温核融合現象を利用して、電力を取り出すことができれば、世界の電力事情が一変する。

パラジウムに重水素を電気化学的に導入した際に常温核融合が起こるとすれば、パラジウム中の重水素(水素同位体)の挙動と、カソード分極条件と重水素侵入量の関係を明らかにすることが重要である。ガス環境から導入されたパラジウム中の水素、重水素の拡散係数と固溶度はこれまでに多く報告されている<sup>(4)</sup>。また、多量の水素(重水素)の侵入によって、水素化物(重水素化物)の形成が起こることが知られている<sup>(5)</sup>。しかしながら、カソード分極条件と水素(重水素)の侵入量との関係と、カソード分極によって導入された水素(重水素)の存在状態の詳細については不明である。

そこで本研究では、電気化学的にパラジウムに導入した水素同位体(水素と重水素)の存在状態を調べるとともに、水素と重水素の濃度と電極電位の関係を調べた。また、電気化学的放出法<sup>(6)(7)</sup>を用いてパラジウム中の水素同位体の拡散係数の測定を行い、その温度依存性を求めた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 料

試料は市販の純パラジウム(99.95 mass%)である。パラジウム中の水素の拡散係数を測定した従来の報告によれば、冷間加工によってその値は小さくなる<sup>(8)</sup>ので、試料厚さ $L_{Pd} = 0.06 \sim 0.08 \text{ mm}$ にまで冷間圧延した後、 $10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の形状に

\* 機械工学科

切断し、1173 Kで3.6 ks真空中で焼鈍、徐冷した。

熱処理後、試料にリード線をスポット溶接した。水素同位体の導入は板状試料の両面から行い、その片側の面積は10 mm x 10 mmとした。その他の部分は市販のマニキュアを塗布後、シリコン・シーラントで被覆した。

## 2. 2 試料への水素と重水素の導入

試料への水素の導入と重水素の導入は、電気化学的方法で行った。つまり、電解液中でカソード分極を行い、試料表面で放電した水素同位体を試料内部に導入した。水素の導入には0.2 kmol/m<sup>3</sup> NaOH + H<sub>2</sub>O溶液と1.0 kmol/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O溶液を用い、重水素の導入には、Aldrich Chemical社製の重水D<sub>2</sub>O(99.9%)と重硫酸D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>から調整した1.0 kmol/m<sup>3</sup> D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + D<sub>2</sub>O溶液を用いた。液温すなわち測定温度は278~318 Kとし、液温の制御には循環式恒温水槽を用いた。

これまで用いられている電気化学的な金属中への水素同位体(水素、重水素)導入法には、電極電位を一定とした定電位法と、カソード電流密度を一定にした定電流法とがあるが、本実験では定電位法によって水素導入を行った。また、照合電極には銀塩化銀電極を用いたので、本論文での電極電位は銀塩化銀電極(Ag/AgCl)を基準とする。カソード分極時間は、後述する放出曲線が定常に達するように、10 s~20 ksとした。

## 2. 3 電気化学的放出法による水素同位体の拡散係数と濃度の測定

水素同位体の拡散係数は電気化学的放出法<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>で求めた。まず、パラジウム試料を適当な電極電位でカソード分極して、試料中に水素同位体を導入する。その後、試料表面で水素同位体が迅速にイオン化する電位(NaOH電解液の場合には0 V)にまで電極電位を急変させて、水素同位体の放出速度に対応するアノード電流( $I_H$ )の時間( $t$ )変化、いわゆる放出曲線を測定する。このようにして測定される放出曲線を $\log I_H$ と $t$ の関係で整理し、その傾き( $(\log e) \pi^2 D_H / 4 L p d^2$ )から水素(水素同位体)の拡散係数 $D_H$ を算出した<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>。

一方、パラジウム試料を適当な電極電位でカソード分極した後、その電位を水素がイオン化する貴な電位にまで急変させると、試料中の水素は試料表面から放出されることになり、その放出速度が水素原子のイオン化電流(アノード電流)として測定できる。そこで、そのアノード電流( $I_H$ )を時間( $t$ )積分することにより、パラジウム試料中の水素量を求めた。

## 2. 4 水素化物の検出

水素化物の検出はX線回折によった。X線回折

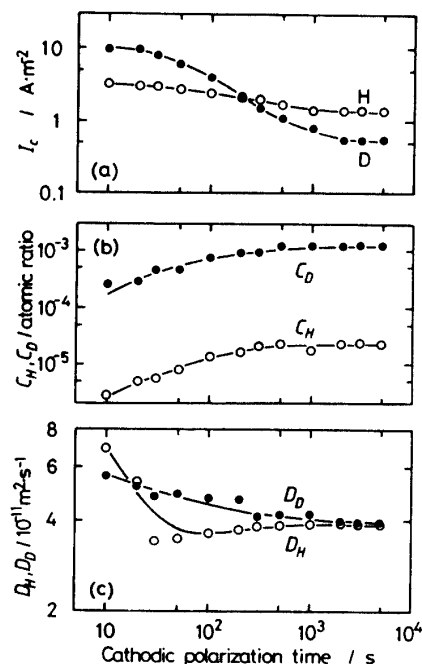


図1 298 KにおいてNaOH電解液とD<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液での定電位分極で測定されたカソード電流密度 $I_c$ (a)、水素濃度 $C_H$ と重水素濃度 $C_D$ (b)、見かけの水素の拡散係数 $D_H$ と重水素の拡散係数 $D_D$ (c)のカソード分極時間依存性

条件は、ターゲット：Cu、管電圧：40 kV、管電流：30 mAとした。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 カソード電流密度の分極時間依存性

本実験では定電位カソード分極したので、カソード電流密度 $I_c$ が分極時間とともに変化した。図1(a)はその一例であり、298 KにおいてNaOH電解液中とD<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液中で定電位分極した場合の $I_c$ の分極時間依存性を示す。分極時間の経過とともに $I_c$ は単調に減少して、ほぼ(1~2) × 10<sup>-3</sup> sで定常値になる。

### 3. 2 定常状態でのカソード分極曲線

図1(a)などの $I_c$ の分極時間依存性から、 $I_c$ の定常値と電極電位 $E$ の関係、いわゆる定常分極曲線を得た。NaOH電解液での定常カソード分極曲線を図2(a)に、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液、D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液での定常カソード分極曲線を図3(a)に示す。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液とD<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液の場合(図3(a))と比べて、NaOH電解液の場合(図2(a))には、カソード電位が卑になってもあまり大きな $I_c$ にならない。また、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液とD<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液の場合を比較すると、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液の場合の方が大きな $I_c$ となっている。

### 3. 3 水素濃度と重水素濃度の電極電位依存性 アノード電流( $I_H$ )の時間( $t$ )依存性、すなわち

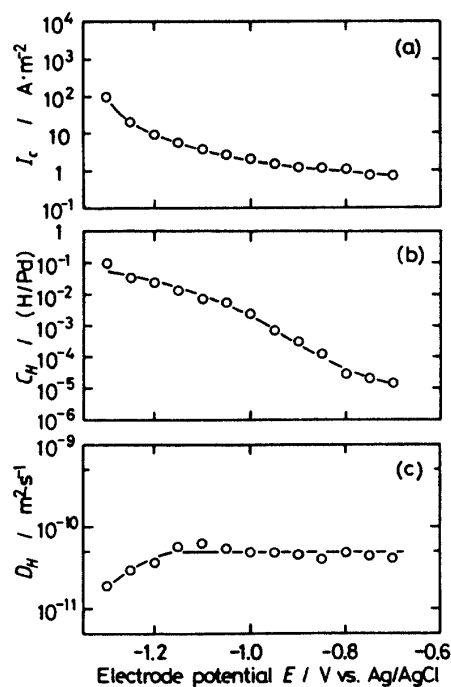


図2 298 KのNaOH電解液中で定電位分極した場合の定常カソード電流密度  $I_c$  (a), 水素濃度  $C_H$  (b), 水素の拡散係数  $D_H$  (c) の電極電位  $E$  依存性

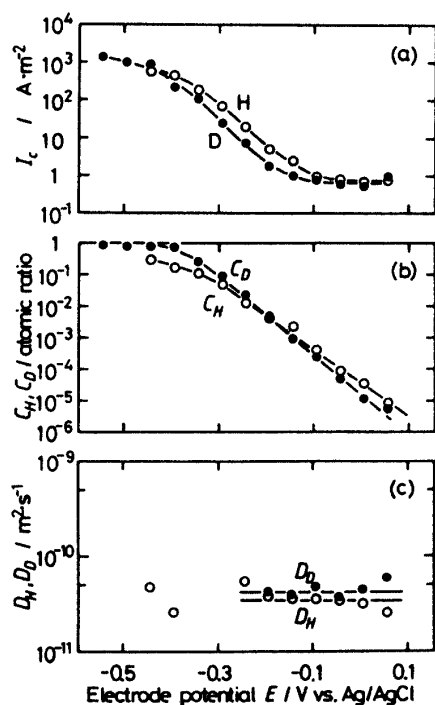


図3 298 Kの $H_2SO_4$ 電解液中と $D_2SO_4$ 電解液中で定電位分極した場合の定常カソード電流密度  $I_c$  (a), 水素濃度  $C_H$  と重水素濃度  $C_D$  (b), 水素の拡散係数  $D_H$  と重水素の拡散係数  $D_D$  (c) の電極電位  $E$  依存性

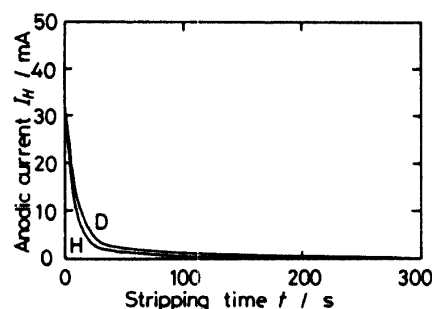


図4 水素放出曲線(単位時間当たりの水素放出量に関するアノード電流  $I_H$  の放出時間  $t$  依存性)の一例

水素放出曲線の一例を図4に示す。 $I_H$ は電極電位  $E$ の急変直後に最大値を示した後、単調に減少する。しかし、長時間水素が容易にイオン化する電極電位に保持しても  $I_H$ は0にならない。この原因は、その電位での電極反応が水素のイオン化だけではないためである。このような水素放出曲線における  $t$  に関する  $I_H$ の積分値から水素濃度を算出するためには、積分時間範囲を決める必要がある。そこで本実験では、電位急変後、 $I_H$ が最大値の1/100になるまでの水素放出曲線を時間積分して、それから水素濃度  $C_H$ (パラジウム原子数に対する水素原子数の割合(H atom/Pd atom))を算出した。

298 KのNaOH電解液中において-0.8 Vで定電位分極した場合に測定された水素濃度  $C_H$ と、298 Kの $D_2SO_4$ 電解液中において-0.144 Vで定電位分極した場合に測定された重水素濃度  $C_D$ のカソード分極時間依存性を、図1(b)に示す。 $C_H$ ,  $C_D$ とともに、カソード分極時間が長くなるにつれて単調に増加し、ほぼ  $(1 \sim 2) \times 10^3$  sで飽和値に達する。

電極電位  $E$ を変えて、このような  $C_H$ と  $C_D$ の飽和値を測定した。NaOH電解液の場合に測定された  $C_H$ の飽和値の  $E$ 依存性を図2(b)に、 $H_2SO_4$ 電解液と $D_2SO_4$ 電解液の場合に測定された  $C_H$ と  $C_D$ の飽和値の  $E$ 依存性を図3(b)に示す。電解液の種類によらず、電位  $E$ が卑になるとともに  $C_H$ と  $C_D$ は単調に増加して最大値に達する。NaOH電解液の場合には  $E = -1.3$  Vで  $C_H = 0.1$  H/Pdに、 $H_2SO_4$ 電解液の場合には  $E = -0.4$  Vで  $C_H = 0.1$  H/Pdに、 $D_2SO_4$ 電解液の場合には  $E = -0.4$  Vで  $C_D = 1$  D/Pdになる。

### 3. 4 水素濃度と重水素濃度の温度依存性

電解液の温度を変えて水素(重水素)放出曲線を測定し、 $I_H$ の積分値から水素濃度  $C_H$ または重水素濃度  $C_D$ を算出した。電解液としてNaOH水溶液を用い-0.9 Vで分極した場合に得られた  $C_H$ と、 $D_2SO_4$ 電解液を用い-0.144 Vで分極した場合に得られた  $C_D$ のアレニウス・プロットを、図5に示す。 $C_H$ と  $C_D$ のアレニウス・プロットは直線となり、それら

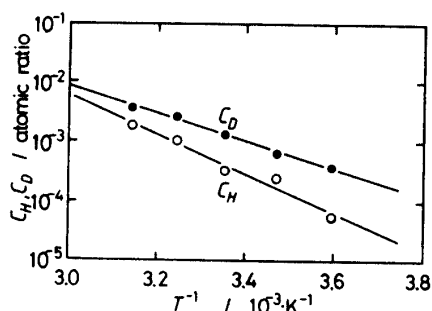


図5 NaOH電解液中で-0.9 Vの定電位分極した場合の水素濃度 $C_H$ と、 $D_2SO_4$ 電解液中で-0.144 Vの定電位分極した場合の重水素濃度 $C_D$ のアレニウス・プロット

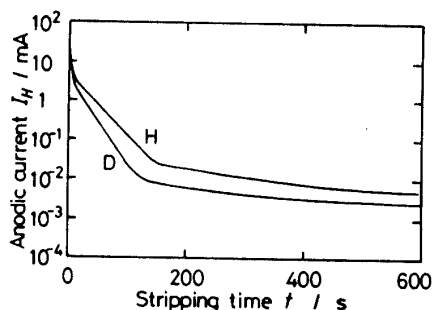


図6 水素放出曲線をアノード電流 $I_H$ の対数と放出時間 $t$ の関係で整理した一例

の温度依存性は次式で表される：

$$C_H(H/Pd) = 3.4 \times 10^7 \exp(-62.1(kJ/mol)/RT) \quad (1)$$

$$C_D(D/Pd) = 6.3 \times 10^4 \exp(-43.7(kJ/mol)/RT) \quad (2)$$

### 3. 5 見かけの水素(重水素)の拡散係数のカソード分極時間依存性

水素放出曲線を $I_H$ の対数と $t$ の関係で整理した一例を、図6に示す。 $I_H$ の対数と電極電位急変後の時間 $t$ の間には、ある短時間の領域で直線関係となり、極めて長時間になると $I_H$ は定常値になる傾向が見られる。

前述の水素放出曲線の解析法によって水素の拡散係数 $D_H$ を得るためには、水素を導入するためのカソード分極時間が十分長時間であり、電極電位急変直前の試料内部の水素濃度の深さ方向分布が均一であることが要求される。このことについては後で検討することにして、ここでは、カソード分極時間を変えて測定した水素(重水素)放出曲線に認められた直線部分の傾きから、“見かけの”水素の拡散係数( $D_H$ )と、“見かけの”重水素の拡散係数( $D_D$ )を算出することにした。298 KのNaOH電解液中において-0.8 Vで定電位分極した場合に

測定された $D_H$ と、298 Kの $D_2SO_4$ 電解液中において-0.144 Vで定電位分極した場合に測定された $D_D$ のカソード分極時間依存性を、図1(c)に示す。カソード分極時間が長時間(ほぼ $(1 \sim 2) \times 10^3$  s)になると、 $D_H$ 、 $D_D$ ともに一定値になる。

カソード電流密度 $i_c$ (図1(a))、水素濃度 $C_H$ と重水素濃度 $C_D$ (図1(b))、“見かけの”水素の拡散係数( $D_H$ )と“見かけの”重水素の拡散係数( $D_D$ )(図1(c))のカソード分極時間依存性を比較すると、それらの値がほぼ一定になる分極時間はほぼ同じであることがわかる。つまり、試料内部の水素(重水素)濃度が平衡に達すると、試料表面での水素(重水素)発生反応も平衡になることと、水素(重水素)濃度が平衡にならないと、放出曲線から求められる $D_H$ と $D_D$ は分極時間によって見かけ上変化することがわかる。

### 3. 6 水素と重水素の拡散係数の算出法の検討

水素(重水素)放出曲線の測定とその解析から水素(重水素)の拡散係数 $D_H$ ( $D_D$ )を求めるためには、解析に用いる理論式の境界条件と初期条件が実験的に満足されていることを確かめる必要がある。

パラジウム試料をカソード分極した際の分極条件と試料表面直下の水素濃度との関係については、これまでに調べられている<sup>(9)</sup>。電極電位を一定にしてカソード分極すれば、試料表面直下の水素濃度が分極直後に一定となり、カソード電流密度を一定にして分極すれば、分極時間が短い場合には、単位時間当たりの試料内部への水素侵入量が一定となるとされている<sup>(9)</sup>。本実験での水素放出曲線の測定の際には、電極電位をステップ的に変化させたので、試料表面直下の水素濃度が急変するものと思われる。また、放出曲線測定の際の電極電位は水素の平衡電位よりも十分に貴であるので、その濃度はほぼ0と近似できるであろう。つまり、境界条件は実験的に満足されていることがわかる。

一方、初期条件が満足されるためには、放出曲線測定直前の水素濃度が試料内部で均一であることが必要である。カソード電解法による水素導入の場合には、十分に長時間分極しないと、試料内部に比べて表面近傍の固溶水素濃度の方が大きくなる。このことを考慮すると、カソード分極時間が短くて、水素濃度の深さ方向分布が不均一であると、均一な深さ方向分布の場合に比べて、傾きの大きな水素放出曲線となって、その傾きから算出される $D_H$ は見かけ上大きくなることが予想される。また、長時間カソード分極して均一な濃度分布になれば、水素放出曲線の傾き(すなわち $D_H$ )が一定になるであろう。図1(c)に示した $D_H$ のカソード分極時間依存性からわかるように、短時間の

カソード分極では、 $D_H$ の値は時間とともに小さくなるが、極めて長時間になると $D_H$ の値はほぼ一定値になり、前述の予想と一致する。このことは、 $D_H$ の値が一定となるようなカソード分極時間では、水素濃度の深さ方向分布がほぼ均一になっていることを暗示する。つまり、そのようなカソード分極時間では、初期条件が満足されていることになる。

カソード分極時間を大きくすれば、初期条件が実験的に満足されていることは、カソード電流密度 $i_c$ (図1(a))と、水素濃度 $C_H$ (図1(b))のカソード分極時間依存性からも確かめられる。つまり、長時間カソード分極すれば、 $i_c$ と $C_H$ が一定になっている。

これらのように、適当な実験条件を設定すれば、水素放出曲線の解析に用いた理論式導出のための境界条件と初期条件は、実験的に満足されることがわかる。

一方、水素の平衡電位よりも十分に貴な電位に長時間保持しても $i_H$ は0にならないことから、本実験の水素放出曲線測定の際の $i_H$ はそのすべてが水素のイオン化に起因したものではないことがわかる。つまり、水素放出曲線測定の際のアノード反応には、水素のイオン化反応に加えて、他の反応も関与していることになり、適当な水素放出時間範囲での放出曲線を解析する必要があることもわかる。

### 3.7 水素(重水素)の拡散係数の電極電位依存性

前述の解析法を利用して、物理的に意味のある“真の”拡散係数の値を求めるためには、水素(重水素)の導入のためのカソード分極を十分長時間行い、水素濃度の深さ方向分布が均一になった後に放出曲線を測定する必要があることがわかった。

そこで本実験では、電解液の種類と温度、電極電位の実験条件に応じて、 $i_c$ 、 $C_H$ ( $C_D$ )、 $D_H$ ( $D_D$ )のカソード分極時間依存性を調べて、それらが分極時間に依存しなくなる長時間のカソード分極でのそれらの値を求めた。

このようにして求めた $D_H$ ( $D_D$ )の電極電位 $E$ 依存性を、図2(c)(NaOH電解液の場合)と図3(c)( $H_2SO_4$ 電解液と $D_2SO_4$ 電解液の場合)に示す。NaOH電解液の場合(図2(c))には、貴な電極電位では $D_H$ の電極電位依存性はないと見なせるが、卑な電位になると $D_H$ の値は小さくなる。一方、 $H_2SO_4$ 電解液と $D_2SO_4$ 電解液の場合(図3(c))には、貴な電位での $D_H$ と $D_D$ は電位に依存しないことと、298 Kでは $D_H < D_D$ であることがわかる。なお、 $E = 0.056 \sim 0.544$  Vとして $D_H$ と $D_D$ の測定を試みたが、

いくつかの卑な電位では放出曲線に直線部分が認められなかったため、 $D_H$ 、 $D_D$ を算出できなかった。また、NaOH電解液(図2(c))と $H_2SO_4$ 電解液(図3(c))を用いて測定された貴な電位での $D_H$ を比較すると、それらの値はほぼ一致しており、本実験での $D_H$ の測定方法の妥当性が確かめられる。

これらの実験結果から、298 Kでのパラジウム中の水素と重水素の拡散係数( $D_H$ 、 $D_D$ )として次式を得た：

$$D_H = (3.3 \sim 4.2) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (298 \text{ K}) \quad (3)$$

$$D_D = (4.0 \sim 6.4) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (298 \text{ K}) \quad (4)$$

### 3.8 水素(重水素)の拡散係数の温度依存性

電解液の温度 $T$ と電極電位 $E$ を変えて、水素と重水素の拡散係数( $D_H$ 、 $D_D$ )を測定し、それらの値が電位 $E$ に依存しないことを確かめた後、 $D_H$ と $D_D$ の温度依存性を得た。 $D_H$ と $D_D$ のアレニウス・プロットを図7に示す。これらのアレニウス・プロットはそれぞれ1本の直線となり、次式で表される：

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4.5 \times 10^{-7} \exp(-22.8(\text{kJ/mol})/RT) \quad (5)$$

$$D_D(\text{m}^2/\text{s}) = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-19.2(\text{kJ/mol})/RT) \quad (6)$$

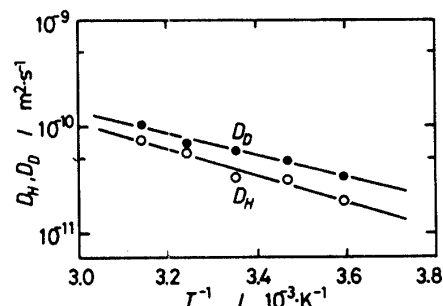


図7 パラジウム中の水素の拡散係数 $D_H$ と重水素の拡散係数 $D_D$ のアレニウス・プロット

### 3.9 拡散係数に関する従来の測定値との比較

パラジウム中の水素の拡散係数 $D_H$ の値については、これまでに多くの報告<sup>(4)(9)</sup>がある。また、パラジウムは比較的大きな固溶度を有するので、パラジウムにおける $D_H$ を測定する場合には、その水素濃度依存性を考慮する必要がある。 $D_H$ の測定法には多くの方法があるが、測定精度が比較的高く、十分に小さな固溶水素濃度での測定が可能な方法として、電気化学的水素透過法<sup>(9)(10)(11)</sup>、電気化学的水素放出法<sup>(6)(7)</sup>、Gorsky効果<sup>(12)</sup>を利用した方法がある。これらの方法で測定された従来の測定値(表1)と、本実験での測定値とを比較する：298 Kにおける本実験での $D_H$ の測定値 $((3.3 \sim 4.2) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$ は、ほぼ従来の測定値と一致している。また $D_H$ の温度依存性に注目する

表1 パラジウム中の水素と重水素の拡散の活性化エネルギー( $Q_H$ ,  $Q_D$ )と振動数項( $D_{0,H}$ ,  $D_{0,D}$ )

[Hydrogen]						
$D_{0,H}(\text{m}^2/\text{s})$	$Q_H(\text{kJ/mol})$	Temp. (K)	$D_H$ at 298K	Method	Source	Ref.
$4.5 \times 10^{-7}$	24.3	273~353	$2.4 \times 10^{-11}$	electrochemical	Holleck & Wicke	(10)
$4.0 \times 10^{-7}$	24.1	293~333	$2.3 \times 10^{-11}$	electrochemical	Züchner	(11)
$2.5 \times 10^{-7}$	21.8	233~493	$3.7 \times 10^{-11}$	Gorsky effect	Völkl et al.	(12)
$4.5 \times 10^{-7}$	22.8	278~318	$4.4 \times 10^{-11}$	electrochemical	Hagi	this work
[Deuterium]						
$D_{0,D}(\text{m}^2/\text{s})$	$Q_D(\text{kJ/mol})$	Temp. (K)	$D_D$ at 298K	Method	Source	Ref.
$1.7 \times 10^{-7}$	19.9	218~333	$5.4 \times 10^{-11}$	Gorsky effect	Völkl et al.	(12)
$2.6 \times 10^{-7}$	22.2	273~333	$3.3 \times 10^{-11}$	electrochemical	Züchner & Boes	(13)
$1.4 \times 10^{-7}$	19.2	278~318	$6.0 \times 10^{-11}$	electrochemical	Hagi	this work

と、振動数項 $D_{0,H}$ 、拡散の活性化エネルギー $Q_H$ ともに、本実験での測定値は従来の測定値とほぼ一致していることがわかる。

水素の拡散係数 $D_H$ に比べて重水素の拡散係数 $D_D$ に関する従来の測定値<sup>(12)(13)</sup>は数少ない。表1に示すように、本実験での $D_D$ の温度依存性から得られる振動数項 $D_{0,D}$ と拡散の活性化エネルギー $Q_D$ は、Gorsky効果によって求められたVölklらによる測定値<sup>(12)</sup>とほぼ一致している。

鉄、ニッケルなどのパラジウム以外の多くの金属中の水素と重水素の拡散係数( $D_H$ と $D_D$ )では $D_H > D_D$ であることを考慮すると、 $D_H < D_D$ となるパラジウムは特異な同位元素効果を示す金属であることがわかる。

### 3. 10 カソード分極に伴う水素化物と重水素化物の形成

パラジウム試料を $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液中でカソード分極後、カソード電流を遮断して、できるだけ手早くX線回折図形を測定した。図8に示すように、貴な電位でカソード分極した試料では、Pd母相か

らの回折ピークのみであるが、卑な電位でカソード分極した試料には、パラジウム母相と同じ面心立方構造を持ち、格子定数が約3%大きなパラジウム水素化物 $\text{PdH}_{0.7}$ <sup>(14)</sup>からのピーク位置に新しいピークが認められる。カソード分極によってパラジウム試料中に水素が導入され、水素化物が形成されることがわかる。

水素を導入するための電極電位と水素化物の形成量に対応させるために、パラジウム母相のPd(220)と水素化物のPd-H(220)の回折ピークに注目して、その回折強度の比(Pd-H(220)/Pd(220))の電極電位依存性を調べた。図9に示すように、電極電位がほぼ-0.27 Vよりも貴な場合には、回折強度比(Pd-H(220)/Pd(220))は0であるが、それよりも卑な電位になると水素化物のピークが出現して、回折強度比が0以上になる。

$\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液中において卑な電極電位でカソード分極した場合にも、カソード分極に伴って新しい回折ピークが出現し、重水素化物が形成されることがわかった。

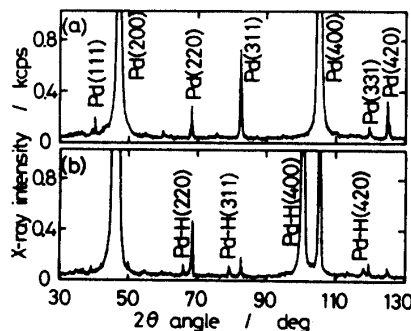


図8  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液中において-0.244 V (a)と-0.294 V(b)でカソード分極したパラジウム試料のX線回折図形

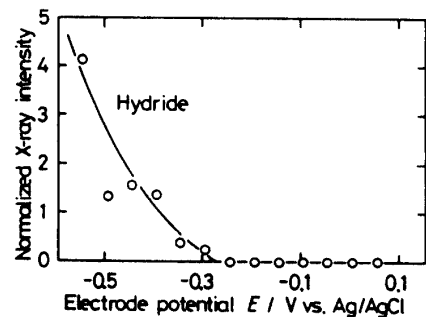


図9 パラジウム母相のPd(220)と水素化物のPd-H(220)のX線回折ピークの強度比(Pd-H(220)/Pd(220))の電極電位 $E$ 依存性

このようなX線回折による水素化物(重水素化物)の検出に基づいて、それらの形成の臨界の電極電位 $E$ を求めた: 前述のように $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液の場合には $E = -0.27$  Vであり,  $\text{NaOH}$ 電解液では $E = -1.20$  V,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液では $E = -0.44$  Vであった. これらの電極電位での水素濃度 $C_H$ と重水素濃度 $C_D$ は, それぞれ水素化物形成と重水素化物形成の臨界の水素濃度(固溶限)に対応する. これらの値を図2(b)と図3(b)から求めると,  $\text{NaOH}$ 電解液の場合と $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液の場合には $C_H = 0.03$  H/Pdであり,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液では $C_D = 0.8$  D/Pdとなる.

$\text{NaOH}$ 電解液と $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液の場合に得られた固溶限( $C_H$ )の値は一致しており, 本実験での固溶限の決定法の妥当性が確かめられる. またその値( $C_H = 0.03$  H/Pd)は, 水素ガス環境との平衡水素濃度から得られている水素ガス圧-固溶水素濃度-温度曲線(いわゆるP-C-T曲線)での固溶限 $0.02$  H/Pd(298 K)<sup>(15)</sup>とほぼ一致する.

水素の固溶限よりも重水素の固溶限が極めて大きいことは注目すべき現象であるが, その原因は現在のところ不明である.

また図2(c)において, 卑な電位で $D_H$ が小さくなる現象が認められたが, 水素化物形成の臨界電位を考慮すると, その原因は水素化物が形成されることによって $D_H$ が小さくなったためと理解できる.

#### 4. 結 論

カソード分極に伴うパラジウムへの水素と重水素の侵入と, パラジウム中でのそれらの存在状態と拡散係数を調べるために, 分極曲線の測定, 電気化学的放出法による濃度と拡散係数の測定, X線回折による水素化物と重水素化物の検出を行い, 次の結果を得た:

(1) 298 Kでの $\text{NaOH}$ 電解液,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液中でのカソード分極曲線と, これらの電解液中でカソード分極した場合の水素(重水素)濃度の電極電位依存性が得られた.

(2) 電気化学的放出法で, パラジウム中の水素と重水素の濃度および拡散係数が測定できることがわかった.

(3)  $\text{NaOH}$ 水溶液中において $-0.90$  Vで定電位分極した場合の水素濃度 $C_H$ と,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液中において $-0.144$  Vで分極した場合の重水素濃度 $C_D$ の温度依存性は次式で表された:

$$C_H(\text{H/Pd}) = 3.4 \times 10^7 \exp(-62.1(\text{kJ/mol})/RT)$$

$$C_D(\text{D/Pd}) = 6.3 \times 10^4 \exp(-43.7(\text{kJ/mol})/RT)$$

(4) 水素化物が形成されると水素の拡散係数は小さくなった.

(5) 298 Kでの水素と重水素の拡散係数は,  $D_H = (3.3 \sim 4.2) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_D = (4.0 \sim 6.4) \times 10^{-11}$

$\text{m}^2/\text{s}$ であり, 従来の測定値とほぼ一致した. また, それらの温度依存性は,

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4.5 \times 10^{-7} \exp(-22.8(\text{kJ/mol})/RT)$$

$$D_D(\text{m}^2/\text{s}) = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-19.2(\text{kJ/mol})/RT)$$

となり, 従来の報告値とほぼ一致した.

(6) 298 Kでの水素化物(重水素化物)形成の臨界電極電位は,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解液では $E = -0.27$  V,  $\text{NaOH}$ 電解液では $E = -1.20$  V,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ 電解液では $E = -0.44$  Vであった.

(7) 298 Kでの水素化物(重水素化物)形成の臨界水素濃度と臨界重水素濃度は,  $C_H = 0.03$  H/Pd,  $C_D = 0.8$  D/Pdであった. この臨界水素濃度(固溶限)は, 水素ガス環境との平衡水素濃度から得られている水素ガス圧-固溶水素濃度-温度曲線での固溶限 $0.02$  H/Pd(298 K)とほぼ一致した.

#### 参考文献

- (1) M. Fleischmann, S. Pons and M. Hawkins: J. Electroanal. Chem., 261(1989), 301.
- (2) S. E. Jones, E. P. Palmer, J. B. Czirr, D. L. Decker, G. L. Jensen, J. M. Thorne, S. F. Taylor and J. Rafelski: Nature, 338(1989), 737.
- (3) F. D. Peat: 常温核融合(青木 薫(訳)), 吉岡書店, (1990), p.139.
- (4) J. Völkl and G. Alefeld: Diffusion in Solids, Ed. by A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, N.Y., (1975), p.247.
- (5) 若尾慎二郎: 水素吸蔵合金, パワー社, (1993), p.1.
- (6) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, 53(1989), 1085.
- (7) 羽木秀樹: 材料, 39(1990), 753.
- (8) 坂本芳一, 田原成年: 日本金属学会誌, 45(1981), 1048.
- (9) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, 53(1989), 753.
- (10) G. L. Holleck and E. Wicke: Z. Phys. Chem. N.F., 56(1967), 155.
- (11) H. Züchner: Z. Naturforsch., 25a(1970), 1490.
- (12) J. Völkl, G. Wollenweber, K. H. Klatt and G. Alefeld: Z. Naturforsch., 26a(1971), 922.
- (13) H. Züchner and N. Boes: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76(1972), 783.
- (14) JCPDS File No.18-951, (1990).
- (15) T. B. Flanagan and F. A. Lewis: Trans. Faraday Soc., 55(1959), 1400.

(平成8年12月11日受理)