

〈一般研究課題〉 パラジウム-水素の異常発熱現象の再現性確立と  
現象解明

助成研究者 大同大学 高田 健



## パラジウム-水素の異常発熱現象の 再現性確立と現象解明

高田 健  
(大同大学)

### An anomalous heat generation in palladium-hydrogen system: its reproducibility and clarification

Ken Takata  
(Daido University)

#### Abstract :

Simultaneous measurement of electrical resistivity and temperature in palladium-hydrogen system during applying direct current was carried out to investigate the anomalous heat generation. Hydrogen was charged into metallic palladium under hydrogen gas atmosphere at 160 °C and two specimens were prepared in this study; one with solute solution state of hydrogen and the other with co-existence of hydride phase and solute solution state. The reproducibility of this measurement was sufficient. The electrical resistivity and the temperature were increased with hydrogen concentration and direct current. Then the increase in temperature was in proportion to product of current and voltage in specimen *i.e.* Joule heat. However, such an increase was smaller than the one in metallic palladium. This fact suggested that electrical energy without Joule heat was consumed in these specimens. Although anomalous heat generation was not observed, it was found that the other kind of energy was consumed throughout applying current in palladium-hydrogen system.

#### 1. はじめに(研究目的)

金属パラジウムは室温にて多くの水素を吸収する。水素濃度の上昇にしたがい、パラジウム中の水素の状態は、固溶状態、固溶状態と水素化物相の共存状態、水素化物相の順に変化する。固溶状

態では水素は主にプロトンとして結晶格子間にランダムに配置するが、水素化物相状態では水素は母相金属原子と強い相互作用の下で格子間を規則配置すると考えられている[1]。水素を吸収したパラジウムでは、50Kの極低温では水素間の結合状態の変化による比熱の異常上昇が発生し[2]、極低温では超伝導現象が発現する[3]。このように、水素を吸収したパラジウムは水素を吸収した他の金属には見られない現象を示す。金属パラジウムを用いた重水素の水溶液下の電気分解では異常発熱現象が報告されている[4]。この現象の再現性には問題があり、かつその原因は不明であったが、報告から約20年後、この現象は単なる化学反応によるものと解釈された[5]。しかし、依然再現性の問題はある。水溶液中での反応は多種の分子による流動挙動に強く依存する。そのため、その制御は困難であり、これが現象の再現性を困難にさせていると考えられる。したがって、現象の調査は水溶液下以外での実施が望ましい。一方、このような発熱現象には産業利用の可能性がある。同様な異常発熱現象は水素を吸収したパラジウムでも発現する可能性がある[5]。

本研究では、この発熱現象を水素を吸収させたパラジウムの電流印加により調査した。再現性を得るために、事前に水素をパラジウムに吸収させ、その後、真空下での通電による温度測定を行った。水素の吸収(チャージ)は所定水素ガス圧下での保持による水素ガスチャージ法により行った。

## 2. 実験

市販の純度99.9%、板厚0.20 mmの板状パラジウムより、幅0.5 mm、長さ15 mmの棒状試料と、15 mm角の板状試料の2種類を切り出し、それら表面を鏡面状態まで研磨した。棒状試料は電流印加による発熱現象の調査に使用した。板状試料はX線による結晶構造への影響を調査するために使用した。これら試料に、石英管中にて真空度 $4 \times 10^{-3}$  Pa以下の真空の下、800℃にて2時間の真空焼鈍を施した。本研究では、固溶状態と水素化物相の共存状態の試料(試料D; Dual Phase)と水素化物相のみの試料(試料H; Hydride Phase)の2つの試料を準備した。共存状態の試料Dと水素化物相状態の試料Hは、真空焼鈍後、160℃にて、それぞれ水素ガスが $0.5 \times 10^5$  Pa下と $1.3 \times 10^5$  Pa下の4時間保持にて作製した。また、真空焼鈍のみ実施し、水素をチャージさせない比較試料(純パラジウム)も作製した。

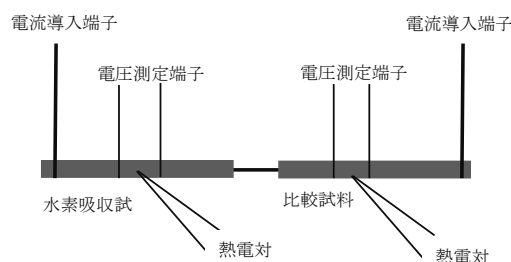


図1. 測定の概略図

図1に測定装置内の試料の配線を示す。水素チャージ試料と比較試料を直列接続し、電気抵抗率と温度を同時に計測した。電気抵抗率は4端子法を用いた測定電圧値より算出した。ノイズ除去、およびプロトンとして存在する固溶水素の試料内部での偏析防止のため、測定ではパルス電流を使用した。電流値は0.10から0.50 Aまでとし、周波数は1/60 Hzとした。電源にはエーディーシー社製の6242を使用した。両試料での電圧測定の端子間距離は約2 mmとした。電圧測定端子と電流導入端子には $\phi 0.1$  mmの白金線を使用した。白金線と試料とはマイクロサポート社製のXYZファイブとマイクロツイザーズを用いたマイクロスポット溶接により接合した。温度測定では $\phi 0.1$  mmのK熱電対を使用した。熱電対は、その先端を熱伝導性の高い絶縁樹脂で被覆させ、試料に接着させた。電圧と温度の測定ではKeithley社製の3706Aを使用した。試料と比較試料の電圧測定と温度測定はそれぞれ15 s間実施した。測定はロータリーポンプを使用して得られた低真空下にて実施し

た。電流導入、電圧測定、および熱電対のそれら端子は真空導入端子を介して外部の機器に接続させた。結晶構造の調査ではCuのK $\alpha$ 線を用いたX線測定を実施した。

### 3. 結果と考察

試料の電圧と温度の測定は電流印加から600 s間実施した。両者の値は後半の300 sにほぼ一定となったため、電流印加時間の後半300 s間での試料の電圧と温度の平均値を求めた。平均電圧値から電気抵抗率を算出し、平均温度を試料温度とした。1 試料に対して2回の測定を実施した。

図2に電気抵抗率の印加電流に対する変化を示す。電気抵抗率は電流に従い増大する傾向を示した。電気抵抗率は従来知見通り水素濃度の増大にしたがい増大した。図3は印加電流に対する試料温度の変化を示す。いずれの試料温度も印加電流に従い上昇している。なお、比較試料の温度と試料Hの温度はほぼ同じであった。この温度上昇はジュール熱起因である可能性がある。それゆえ、図2に示す印加電流にしたがう電気抵抗率の増大は、ジュール熱による抵抗率増大によるものと考えられる。0.10A印加時の試料温度は28.0℃であった。0.10Aの電流での比較試料の電気抵抗率は0.103  $\mu\Omega\text{m}$ であり、室温での文献値の0.108  $\mu\Omega\text{m}$ とほぼ一致した。本抵抗率測定は正しいことが示された。室温での電気抵抗率と水素濃度の関係より、試料Dと試料Hの濃度は、それぞれ52 at.%と66 at.%と見積もられ、試料Dは共存状態であり、試料Hは水素化物相が形成されている状態であることが確認できた[6]。

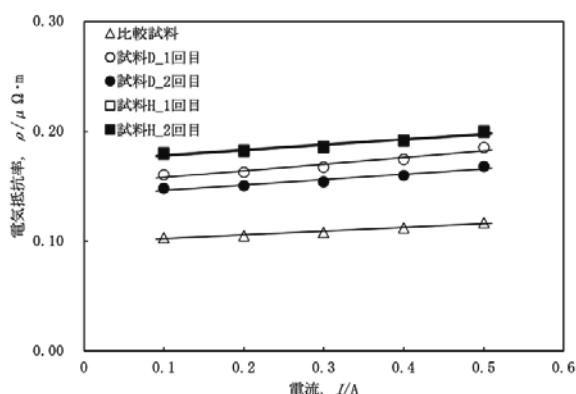


図2. 印加電流に対する電気抵抗率変化

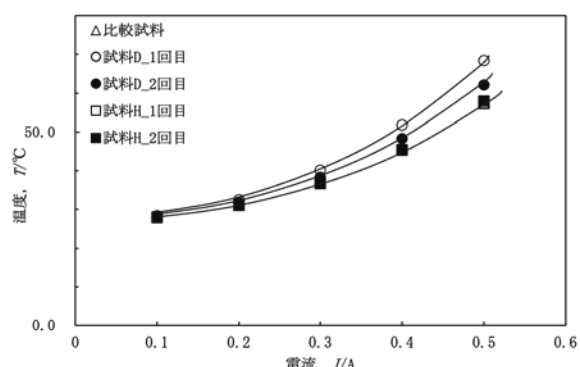


図3. 印加電流に対する温度変化

電流印加による温度上昇量を $\Delta T$ として、印加電流と $\Delta T$ の関係を図4に、各試料の電力量 $W(=IV)$ と $\Delta T$ の関係を図5に示す。ここで、 $I$ と $V$ は、それぞれ試料中の電流と電圧である。図5より、各試料の直線関係より発熱現象がジュール熱起因であることを示された。それゆえ、図4にて、一定電流下、試料Dと試料Hの $\Delta T$ が比較試料のそれよりも大きい理由は、試料Dと試料Hの電気抵抗率が大きいためと理解できる。すなわち、通電時の試料への電力消費量は熱に変換された。しかし、試料Dと試料Hの電気抵抗率は比較試料のそれよりも大きいにもかかわらず、図5に見られるように試料Dと試料Hの温度上昇率は比較試料のそれよりも小さい。この結果は、試料Dと試料Hでの電力消費量からジュール熱への変換率が比較試料のそれよりも低いことを示している。図6は各試料での電力消費量と試料体積に対する温度上昇量 $\Delta T/(Wv)$ の印加電流に対する関係を示す。ここで $v$ は試料体積である。いずれの試料においても、 $\Delta T/(Wv)$ は印加電流にしたがい増大し、水素濃度にした

が低下した。すなわち、水素化物相量の増加にしたがいが $\Delta T/(Wt)$ は低下したと判断できる。この結果は、水素化物相が電力量をジュール熱以外で消費させていることを示唆する。

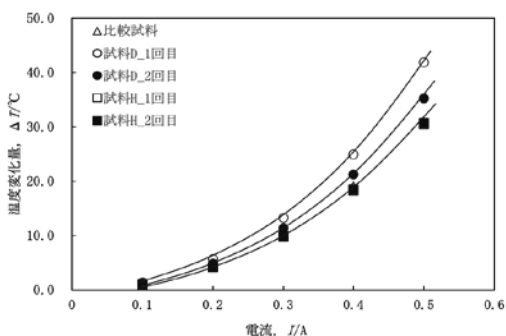


図4. 印加電流に対する温度変化量の影響

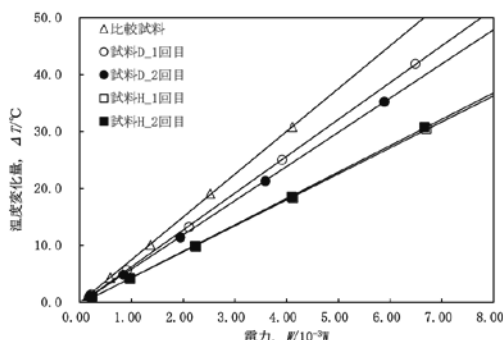


図5. 入力電力に対する温度変化量の影響

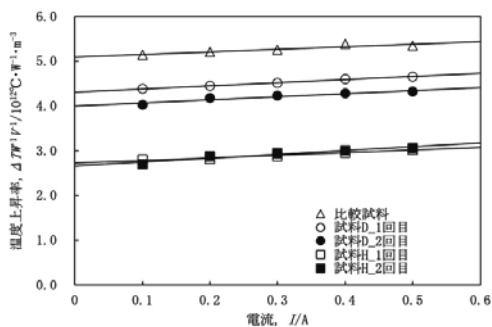


図6. 印加電流に対する温度上昇率の影響

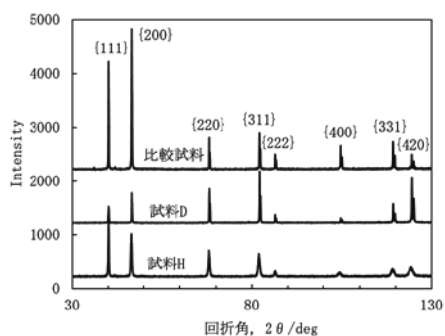


図7. X線回折結果

図7は各試料のX線回折結果である。水素吸収による回折角の変化は見られない。一般に、水素の吸収により、結晶の格子定数は増大することが知られている[7]。パラジウムでは水素化物相を形成しても格子定数は増大しなかった。図8は図7の回折ピークの半値幅 $\beta$ より得られるWilliamson-Hallプロットを示す。ここで、 $\theta$ は回折角、 $\lambda$ はX線の波長を示す。図中の傾斜は結晶内の不均一ひずみの大きさを示す。試料Dと比較試料の傾斜はほぼ水平であり、両試料中の結晶の不均一ひずみ量は、ほぼ同じとみなせる。一方、試料Hの傾斜は試料Dと比較試料のそれに比べて大きい。水素化物相量の増加にしたがいが不均一ひずみ量は増大したことを示す。不均一ひずみ量は転位や格子欠陥の数の増大にしたがいが増大する。このような転位や格子欠陥の数の増大は結晶中の配置のエントロピーを増大させる。配置のエントロピーの増大は熱容量、すなわち比熱を増大させると考えられる。比熱の増大は一定の熱エネルギー付与下における温度上昇量を低下させることに相当する。したがって、比熱の増大は、見かけ上、ジュール熱以外への電力消費量を増大させる。図6の結果は、水素化物相による転位密度や格子欠陥数の増大による影響と考えることができる。合金元素の注入においても比熱は増大する。合金化は格子欠陥数を増大させることと同じである

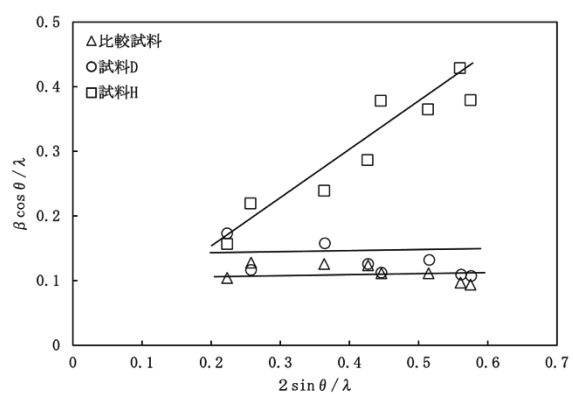


図8. 各試料のWilliamson-Hallプロット

からである。パラジウム合金で比熱は増大するが、このような合金化による比熱の増加量は高々1%程度である[8]。それゆえ、図6で見られた $\Delta T/(Wv)$ の低下は比熱の増大だけでは説明できない。すなわち、ジュール熱以外へ電力が消費されたことが考えられる。この電力消費が報告のある化学反応[5]によるものかは本研究では判断することはできなかった。この原因説明は今後の課題である。

#### 4. 結論

パラジウム中水素の異常発熱現象を調査するため、ガスチャージ法によりパラジウムに水素を吸収させ、固溶水素と水素化物相の共存状態、および水素化物相単独状態の2つの試料を作製し、定電流下での温度上昇量を計測した。温度上昇量はジュール熱によるものと判断された。しかし、水素を吸蔵した試料の電気抵抗率は純パラジウムのそれよりも大きいにも関わらず、その温度上昇量は純パラジウムでのそれよりも小さかった。この結果は電力量がジュール熱以外に消費されたことを意味する。また、2回の測定で同様な結果が得られたことから、本測定方法でのこの現象の再現性は良好であると言えた。本研究では異常発熱現象は観測できなかったが、投入電力からジュール熱以外への不明なエネルギー消費の可能性が示された。

#### 参考文献

- [1] E. Wicke and H. Brodowsky, in *Hydrogen in Metals II*, edited by G. Alefeld and J. Volkl(Springer-Verlag, Berlin, 1978), Chap. 3.
- [2] D. M. Nace, J. G. Aston: *J. Amm. Chem. Soc.* 79(1957)3623-3626
- [3] T. Skoskiewicz: *Phys. Status Solidi A*11(1972)K123
- [4] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins: *J. Electroanal. Chem.* 261(1989)301
- [5] O. Dmitriyeva, R. Cantwell, M. McConnell, G. Moddel: *Thermochimica Acta* 543(2012)260-266
- [6] Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima, M. Imada: *J. Phys. Condense. Mat.* 8(1996)3399-
- [7] H. Peisl, in *Hydrogen in Metals I*, edited by G. Alefeld and J. Volkl(Springer-Verlag, Berlin, 1978), Chap. 3.
- [8] 梅原一浩：歯科学報92(12)1597-1625