

Toyama Daigaku Suiso Doitai Kagaku Kenkyu Senta Kenkyu Hokoku

ISSN 1346-3675

Annual Report of Hydrogen Isotope Research  
Center, University of Toyama, JAPAN  
VOL 32 2012

富山大学水素同位体科学研究センター

# 研 究 報 告

第 32 卷

2012

富山大学水素同位体科学研究センター

HYDROGEN ISOTOPE RESEARCH CENTER, UNIVERSITY OF TOYAMA

# 目 次

## 総 説

微粒子表面修飾・改質プロセスへのプラズマ技術の 適用と機能性微粒子材料の創成	阿 部 孝 之	1
---	---------	---

## 論 文

照射損傷を受けたタングステン中の重水素滞留挙 動に及ぼす Pd 表面被覆の影響	V. Kh. Alimov	9
	波多野 雄 治	
	杉 山 一 慶	
	高 木 郁 二 松 山 政 夫	

多角バレルスパッタリング法を用いた固体高分子 形燃料電池用カソード触媒の劣化現象評価	奥 島 康 正	21
	井 上 光 浩	
	阿 部 孝 之	

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_2+\text{xTiO}_3+\text{y}$ の加熱に伴う重 量変化	原 正 憲	27
	水 内 理 恵 子	
	宮 尾 晃 司	
	松 山 政 夫	
	平 田 暁 子	
	大 矢 恭 久 奥 野 健 二	

## ノ ー ト

繰り返し使用した MCM-41 からのトリチウム水の 脱着	田 口 明	35
	鳥 養 祐 二	
	松 山 政 夫	

交流磁束計を用いた Pd 水素化物の電気抵抗測定	赤 丸 悟 士	45
	原 正 憲	
	松 山 政 夫	

# I N D E X

## Review

T. ABE

- Application of plasma technologies to particle surface treatment systems  
and preparation of functionalized particle material ..... 1

## Original

V. KH. ALIMOV, Y. HATANO, K. SUGIYAMA, I. TAKAGI, M. MATSUYAMA

- Deuterium Retention in Self-Damaged Tungsten with and without Deposited Pd Layer ..... 9

Y. OKUSHIMA, M. INOUE, T. ABE

- Degradation of Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied  
Using the Polygonal Barrel-Sputtering Method ..... 21

M. HARA, R. MIZUUCHI, K. MIYAO, M. MATSUYAMA, A. HIRATA, Y. OYA, K. OKUNO

- Weight change of  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  Stored in Moist Air by Heating ..... 27

## Note

A. TAGUCHI, Y. TORIKAI, M. MATSUYAMA

- Desorption of tritiated water from reused MCM-41 ..... 35

S. AKAMARU, M. HARA, M. MATSUYAMA

- Measurement of Electrical Resistivity of Pd hydride  
by using Alternating-Current Magnetometer ..... 45

## 総 説

### 微粒子表面修飾・改質プロセスへのプラズマ技術の適用と 機能性微粒子材料の創成

阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

Application of plasma technologies to particle surface treatment systems and  
preparation of functionalized particle materials

Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 22, 2013; accepted April 19, 2013)

#### Abstract

Particle surface modification of powdered materials has currently attracted considerable attention in various industrial and scientific fields. However, conventional wet processes, such as plating and impregnation method, produce wastewater streams containing potentially harmful residual chemicals. In addition, the wet processes involve the decomposition of precursors by heating and chemical reduction, which interfere with controlled surface modification. To avoid such drawbacks of wet processes, we have developed novel particle surface modification methods based on the plasma technologies. In our original surface modification methods, a polygonal barrel containing the powdered sample is rotated or oscillated to stir the particles during treatment, achieving the uniform modification of the particle surfaces. Since plasma technologies used in our methods are categorized as dry processes, they do not accompany wastewater discharge. Furthermore, the treatment in our methods is carried out without heating or chemical reduction, allowing controlled surface modification. This report describes the particle surface modification using the “polygonal barrel-sputtering method”, “polygonal barrel-plasma chemical vapor deposition method”, and “polygonal barrel-plasma treatment method”.

## 1. はじめに

「微粒子材料の機能化」は種々の産業において欠かせない技術である。また最近の生産活動は、環境に配慮した経済活動の重要性の高まりにより「大量生産・消費型」から「環境に配慮した省エネ型」にシフトしつつある。この観点からも、微粒子材料の機能化とその性能の向上（高機能・高性能微粒子材料の開発）は省エネ型産業を成し遂げる上で重要である。しかし近年、微粒子材料の機能化に対する要求は多種多様化しており、もはやバルク材の材料開発だけでは、その要求に答えることは難しい。そのため、「微粒子材料の表面修飾・改質」が注目されており、この手法による高機能材料の創成が多くの科学・産業分野で期待されている。

化学反応は一般的に材料の「表面」で進行する。それ故、反応の高効率化を計る上で、材料表面の修飾や改質は極めて有効な手段であることが半経験的に知られている。しかし、取り扱う材料が「微粒子」の場合、巨視的に見れば「0次元体」であるが、微視的には「3次元体」と言える特異な形状特性のため、微粒子の表面の修飾や改質は容易ではない。例えば微粒子表面にある種の物質を修飾する場合、めっき法[1,2]や含浸法[3-5]等に代表される「ウェットプロセス」が用いられるが、このプロセスでは修飾物質の前駆体（錯体等）の還元過程（加熱、あるいは化学還元）が必須であり、修飾物質の厳密な制御（表面デザイン）は極めて難しい。また、プロセス中で用いられる溶液（強酸、強アルカリ）や添加剤（シアン、発がん性有機物）等の破棄も環境負荷の観点から大きな問題となっているだけでなく、これら有害物質の処理は水質汚濁防止法・土壤汚染対策法や種々の都道府県条例により厳しく規制されており、ウェットプロセスによる事業拡大や新規参入は非常に困難な状況になっている。

これに対し、有害物質を使用せず、排液処理も不要なドライプロセスによる表面修飾法は非常に魅力的である。プラズマ技術を基にしたスパッタリング法[6]やプラズマ化学蒸着(PCVD)法[7]は代表的な乾式表面修飾法である。しかし、これらの表面修飾法は高い指向性を有するためコンパクトディスク等の平板（疑似的2次元）材料表面へのナノレベル修飾技術としては優れているが、微粒子（0次元、3次元）材料表面への修飾法としては不向きであった。

そこで我々は、プラズマ技術を基にした新たな三次元材料表面修飾法を独自に開発した。その一例として図1に「多角バレルスパッタリング法」を示す[8-22]。この方法の特徴はスパッタリング時に微粒子を入れた多角バレル（容器）を回転、あるいは振り子動作させることで微粒子を効率的に攪拌し、微粒子表面の均一修飾が可能なことである。また、修飾物として種々の材料（金属・合金・金属酸化物等）を選択できるとともに、担体として用いられる微粒子材料のサイズや材質の制限もない。さらに前述したウェットプロセスでの「前駆体の使用」や「還元過程」もないこと

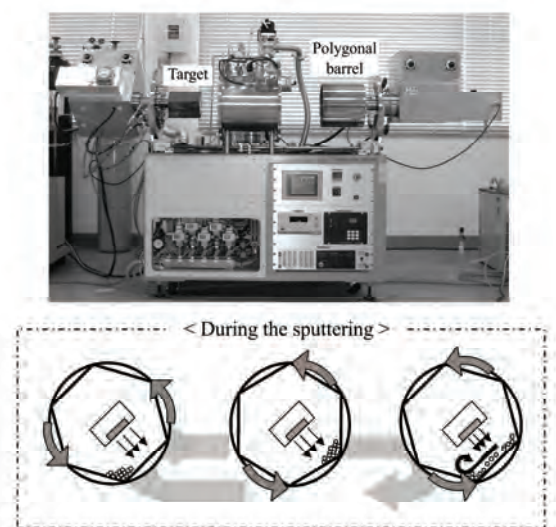


Figure 1 A photograph of the polygonal barrel-sputtering system and a schematic representation of the particle treatment process.

から、本法はクリーンな微粒子表面修飾技術であるとともに、微粒子表面をナノレベルでデザインすることが可能となった。最近ではスパッタリング法の代わりに PCVD 法を用いた「多角バレル PCVD 法」[23]や微粒子表面層をナノレベルで改質（新規物質層の構築）可能な「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」[24,25]も新たに開発している。ここでは、これら手法を用いた微粒子表面修飾・改質の一例と創成した微粒子材料の機能性について紹介する。

## 2. 多角バレルスパッタリング法による微粒子表面修飾[8-22]

### 2.1 金属皮膜の修飾[8-10]

まず、多角バレルスパッタリング法による微粒子材料の表面修飾について記す。図 2(I)には Pt を修飾したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子 (粒径: 50  $\mu\text{m}$ ) の光学顕微鏡写真を示している[9]。修飾前の PMMA 微粒子は白色であるのに対し、Pt スパッタリング後は金属色を呈している。また個々の微粒子表面には隣接する微粒子からの反射光が映り込むほど、光沢のある鏡面になっていることが見て

取れる。これらの結果は、多角バレルスパッタリング法により、PMMA 微粒子表面が Pt 薄膜 (TEM 観察より、膜厚約 50 nm) で均一にコーティングされていることを明示している。図 2(II)には他の金属薄膜を修飾した PMMA 微粒子 (粒径: 15  $\mu\text{m}$ ) の写真を示した[10]。それぞれの試料は、修飾した金属由来の色を呈している。また図 2(III)に示す SEM 像では粒子表面の形態には大きな違いは認められないが、EPMA 像では SEM 像と同じ形状で各種元素が一様に検出された。すなわち、多角バレルスパッタリング法による均一な薄膜コーティングは金属種に依存しない。

なお、多角バレルスパッタリング法では用いる担体に制限がなく、例えば岩塩のような水溶性微粒子表面にも均一修飾が可能であること、またボルト・ナット・ネジのような複雑な形状を有する 3 次元材料でも表面を均一に金属コーティングでき[16]、「めっき」の代替となるドライプロセスとしても有望であることも明らかとしている。

### 2.2 化合物薄膜の修飾[11-15]

多角バレルスパッタリング法は、反応性スパッタリングにより微粒子表面に種々の化合物薄膜も修飾できる。一例として、 $\text{SnO}_2$  を修飾したアルミフレークの写真を図 3(I)に示した[11]。試料の色は調製時の RF 出力増加 (0、195、350、490 W) に従って、金属色 (アルミ自体の色) から黄→赤→青と変化した。それぞれの試料が単一の干渉色を呈していることは、個々のアルミフレ

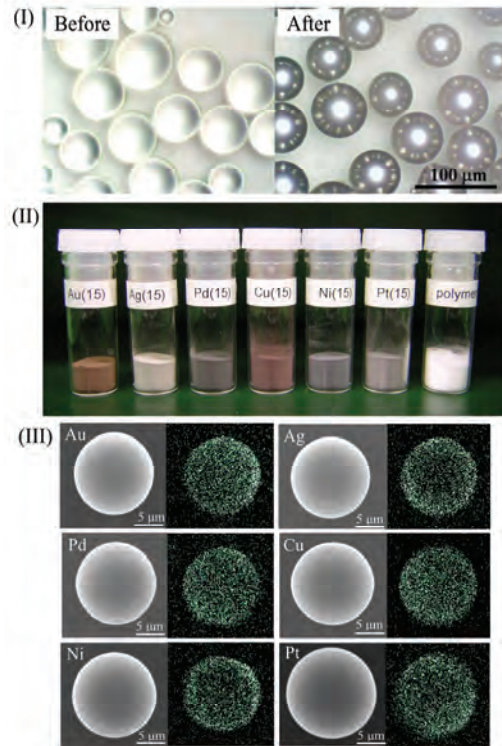


Figure 2 (I) Optical microscope images of PMMA particles (particle size: 50  $\mu\text{m}$ ) before and after Pt film-coating. (II) Photographs and (III) SEM and EPMA images of PMMA powder samples (particle size: 15  $\mu\text{m}$ ) coated with various metal films.

ーク表面に修飾された SnO<sub>2</sub> 薄膜の厚みが均一で、かつ一つの微粒子表面においても膜厚にムラがないことを示している。実際に試料の断面 SEM 像 (図 3(II))には均一な厚みの SnO<sub>2</sub> 膜が認められ、その薄膜は微粒子表面の凹凸に沿って形成されていた (図 3(II-A)白円内参照)。また、これらの SEM 像から膜厚は 195 W: 80±15 nm、350 W: 130±20 nm、490 W: 180±20 nm と見積もられ、図 3(I)に示す試料の色相変化が SnO<sub>2</sub> 膜厚の増加に伴う干渉色変化に起因していることが明らかとなった。なお、紙面の関係上割愛するが、他の酸化物 (TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>) [12,13]、炭化物 (WC) [14]、窒化物 (TiN) [15] による微粒子表面修飾についても報告している。

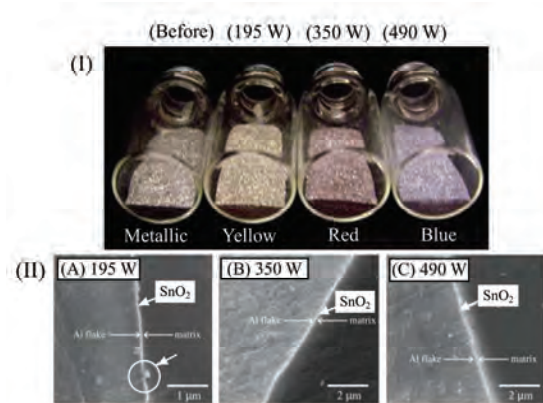


Figure 3 (I) A photograph of Al flakes before and after SnO<sub>2</sub>-film coating. (II) Cross-sectional SEM images of the Al flakes coated with SnO<sub>2</sub> films (AC power, A: 195, B: 350, C: 490 W).

### 2.3 カーボンナノチューブ・ナノファイバー (1次元) 材料の表面修飾[17]

カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) は、ナノメートルオーダーの繊維径を持つ一次元の炭素材料であり、特異な電気伝導性や機械的強度を有することから、幅広い分野で注目されている。例えば、金属ナノ粒子を担持した CNT や CNF は燃料電池用電極触媒やバイオセンサーなどへの応用が検討されている。しかし、通常のウェットプロセスを用いた CNT や CNF 表面への金属ナノ粒子担持には、1) CNT および CNF 表面の前処理が必要、2) 金属ナノ粒子のチューブ内析出が避けられない、などの問題が指摘されている。そこで、多角バレルスパッタリング法を用いて、未処理の CNT および CNF 表面への金属ナノ粒子修飾を試みた。図 4(A)には繊維径 150 nm (繊維長: 10~20 μm) の CNF に Pt を担持した試料の TEM 像を示した。比較のために、担持前の CNF 表面も図 4(B)に示した。修飾前の CNF 表面は比較的平坦であるのに対し、修飾後の試料表面には黒い点として見える粒径 2~4 nm の Pt ナノ粒子 (平均粒径: 2.2 nm) が極めて均一に担持されていることがわかる。同様な結果は CNT (繊維径: 10 nm、繊維長: 5~15 μm) でも得られている。次に、試料台を種々の角度に傾けながら随時 TEM 測定を行った。図 4(C)は含浸法で調製した試料の結果である。(i)で示した Pt ナノ粒子 (粒径: 8 nm) は試料台の角度変化に追従して徐々に図中下側に移動したが、(ii)の粒子は全く移動していない。つまり、

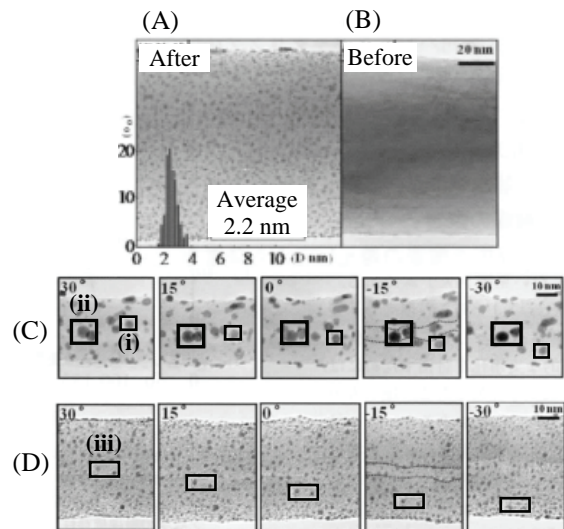


Figure 4 TEM images of (A) Pt-deposited CNF and (B) as-received CNF. (C) and (D) show the TEM images of Pt-deposited CNF samples prepared by an impregnation method and the polygonal barrel-sputtering method, respectively, which were measured by rotating a sample holder.

(ii)の Pt 粒子は空洞内に存在していることを示し、その量は粒径と個数から全担持 Pt 量の 37%にまで達することがわかった。一方、多角バレルスパッタリング法で作製した試料 (図 4(D)) では、(iii)で示したナノ粒子のように全粒子の移動が認められた。すなわち、担持した Pt ナノ粒子は全て CNF 外表面に均一に担持されていることを示している。

## 2.4 機能性微粒子の作製[18-22]

ここまで微粒子の均一表面修飾について記してきたが、ここからは多角バレルスパッタリング法で調製した機能性微粒子材料 (例として「触媒」) について述べる。一般に、「触媒」は特異な機能 (活性化エネルギーの低減や選択性の向上など) を発現する各種工業・産業における影の立役者である。従来、不均一触媒は含浸法のようなウェットプロセスを用いて調製されていたため、ブラックボックス的な要素が多く含まれていた。すなわち、溶媒、錯体、添加物などが存在する環境下において、これらの物質やイオンが最終生成物に与える影響はほとんど考慮されていない。また、さまざまな前処理や後処理なる工程 (表面処理、加熱還元、酸化処理など) も必要である。これでは「デザインされた触媒表面」を構築し、目的とする化学反応を制御することは至難の業である。一方、我々が開発した多角バレルスパッタリング法は種々の調製要素を制御しやすいドライプロセスであり、上記問題を排除した触媒調製が可能である。以下では近年、世界中で問題視されている二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の削減に寄与する高性能触媒について記す。

### 2.4.1 燃料電池用電極触媒の調製[18-21]

最近、CO<sub>2</sub>排出量削減に有効な発電システムである固体高分子型燃料電池 (PEFC) が自動車や家庭用電源として実験的な使用が開始されている。しかし、本格的な実用化を目指すためには、更なる耐久性向上やコスト削減が不可欠である。幾つもの要素技術の革新的なブレークスルーが必要であるが、電極材料として用いられている Pt や Pt 合金の使用量削減や電極自体の高性能化もその一つである。著者らは多角バレルスパッタリング法を用いてカーボン担体上に Pt-Ru 合金を担持したアノード触媒 (Pt-Ru/C、合金組成: Pt:Ru=50:50 at.%) を調製し、その特性を検討した[18,19]。その結果、図 5 に示すように、本法で調製した試料の Pt-Ru 合金ナノ粒子は、市販触媒より明らかに微細で粒径も均一であった。また、調製試料に担持された個々のナノ粒子の合金組成は

52.9:47.1 (±5.3) at.% であり、市販触媒の組成 (51.0:49.0~89.4:10.6 at.%) に比べ、極めて均一であった。さらに、調製した試料の CO 耐性や水素酸化特性も市販品に比べ優れていることを明らかにした[18]。これらの特性により、調製試料をアノードに用いた場合、発電性能を低下させることなく金属使用量を普及時の目標レベル (現状の約 1/10 以下) にまで削減できることを示した[18]。なお、本法を用いた直接メタノール燃料電池用電極触媒[20,21]の電気化学特性につ

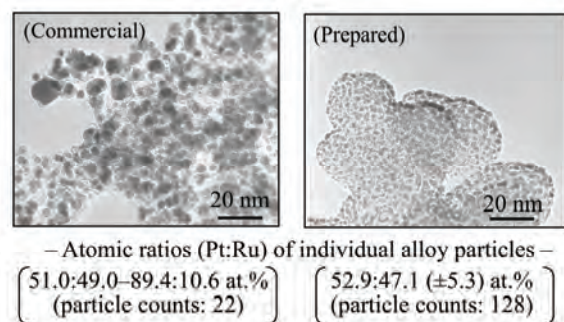


Figure 5 TEM images of Pt-Ru/C anode catalysts for PEFCs with data of atomic ratios (Pt:Ru) of individual alloy particles.



いても報告している。

#### 2.4.2 CO<sub>2</sub> メタン化触媒の調製[22]

不均一触媒を用いた CO<sub>2</sub> 水素化によるメタン生成反応 ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) は CO<sub>2</sub> 削減に対し有効であるだけでなく、生成したメタンを燃料として再利用できる利点を有する。しかし、この触媒反応は通常 400°C 程度の熱を必要とし (新たな CO<sub>2</sub> 発生誘引)、今まで「意味のない反応」と考えられてきた。しかし最近、多角バレルスパッタリング法を用いて TiO<sub>2</sub> 微粒子上に Ru ナノ金属を担持した触媒 (Ru/TiO<sub>2</sub>(B)) では室温から CO<sub>2</sub> の水素化反応が進行し、約 150°C で転化率、選択率共に 100% の触媒活性を示すことを見出した (図 6(A) 参照) [22]。これは含浸法で調製した従来の Ru 担持触媒 (Ru/TiO<sub>2</sub>(W)) に比べ、200°C 以上低温で反応が進行することを示している。両者の触媒物性を比較したところ、Ru/TiO<sub>2</sub>(B) では担持された Ru 粒子の粒径が約 2~3 nm であり、かつ粒径分布も単分散系に近いことがわかった。一方、焼成・還元処理が必要な Ru/TiO<sub>2</sub>(W) の Ru 粒径分布は 5~20 nm であり、Ru/TiO<sub>2</sub>(B) と明らかに異なっていた。さらに Ru 粒子径と TON 数 (表面積を考慮した反応速度)、および反応開始温度の詳細な検討から、Ru 粒子径が 6 nm 以下になると TON 数が急激に増加し、それにもとない反応開始温度も低下することが明らかとなった (図 6(B))。つまり、Ru/TiO<sub>2</sub>(B) 触媒の高い活性は担持金属の高表面積化に依存しているのではなく、担持金属粒子のナノ化による特異な物性変化に起因していることが示唆された。この結果は、Ru/TiO<sub>2</sub>(B) を用いた CO<sub>2</sub> メタン化反応が CO<sub>2</sub> 削減に貢献できる「極めて有望な反応」であることを示している。実用化の第一歩として、現在、この触媒を利用した宇宙ステーションでの CO<sub>2</sub> (主に呼吸) 除去に関する研究を宇宙航空研究開発機構 (JAXA) と実施している。

### 3. 多角バレル PCVD 法による微粒子表面修飾[23]

上記した多角バレルスパッタリング法は微粒子表面修飾法として優れているが、修飾する物質 (カーボンや酸化物等) によっては、長時間の作業 (修飾) 時間を必要とする (物質のスパッタリング速度に依存)。この問題を解決するため、スパッタリング法の代わりに PCVD 法を用いた。PCVD はガス状前駆体物質 (カーボン修飾の場合、各種炭化水素) をプラズマ分解し、微粒子表面に目的物質を高速コーティングできる。また、本法は加熱が不要であることから、微粒子材料として耐熱性の低いポリマー等も使用できる。近年、PCVD 法はハードディスク材の表面やペッ

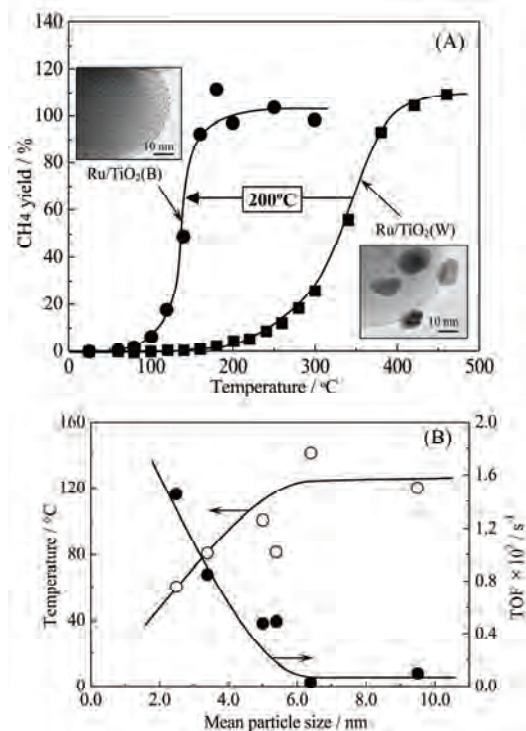


Figure 6 (A) Temperature dependence of the methane yield at methanation of CO<sub>2</sub> over Ru/TiO<sub>2</sub> samples. Insets show TEM images of Ru/TiO<sub>2</sub>(B) and Ru/TiO<sub>2</sub>(W). (B) Plots of the onset temperature of methane formation and TON at 160°C versus and the mean particle size of Ru on TiO<sub>2</sub>.

トボトルの内壁にダイヤモンドライクカーボン (DLC) をコーティングする手法として広く用いられているが[7]、ここでは新たに開発した「多角バレル PCVD 法」を用いて、PMMA 微粒子 (粒径: 50  $\mu\text{m}$ ) 表面の DLC 薄膜のコーティングを試みた。処理前後の試料の外観写真と光学顕微鏡写真を図 7(I)、(II) に示す (A: 処理前、B: 処理後) [23]。処理前の白色の外観 (粒子は半透明) は、PCVD 処理によりすべての粒子が茶褐色に変化した。物性評価から、この茶褐色への色相変化は DLC 膜の均一修飾に起因することがわかった。なお、DLC 膜厚は処理時間とともに増加し、その結果、試料の色相は濃くなった。また、処理試料は 30% 硝酸中に 3 日間浸漬しても全く変化 (溶解等) せず、化学的安定性も向上した。

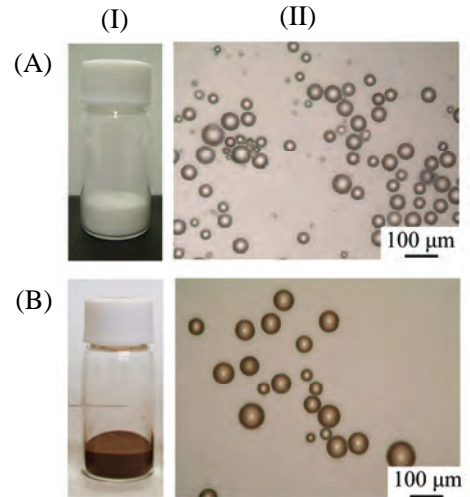


Figure 7 (I) Photographs of (A) untreated and (B) treated PMMA powder samples in a glass bottle and (II) optical microscope images of the obtained particles.

#### 4. 多角バレル微粒子表面改質法による微粒子表面処理 [24,25]

ここまで述べてきた「多角バレルスパッタリング法」・「多角バレルプラズマ PCVD 法」は、微粒子表面に物質 (金属・酸化物・カーボン等) を均一に修飾する手法であった。これに対し、民間企業と共同で新しく開発した「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」は微粒子表面そのものをナノスケールで改質する手法である。ここでは一例として、光触媒として良く知られる  $\text{TiO}_2$  微粒子 (平均粒子径: 7 nm) の窒化処理前後の写真と SEM 像を図 8(A)、(B) に示した [24]。参考のために、アンモニア雰囲気中で 550 $^{\circ}\text{C}$  加熱処理して調製した試料写真も図 8(C) に載せている。いずれの処理法でも試料は白色から黄色に変化した。また、N 含有量は約 0.45 wt.% に増加し、各種物性評価から、 $\text{TiO}_2$  表面での窒素ドーピングが明らかとなった。しかし SEM 像から、プラズマ処理試料の粒子は処理前と違いがないのに対し、加熱処理試料では粒子の融着が認められた (図 8(C) 白円内)。これらの窒素ドーピング粒子の変化は、加熱処理試料の比表面積が処理前の 1/2 程度にまで減少したのに対し、多角プラズマ微粒子表面改質法では比表面積が処理前と同等であるという違いに現れた。つまり本法はマイルドな条件で微粒子表面を改質できる画期的な手法である。

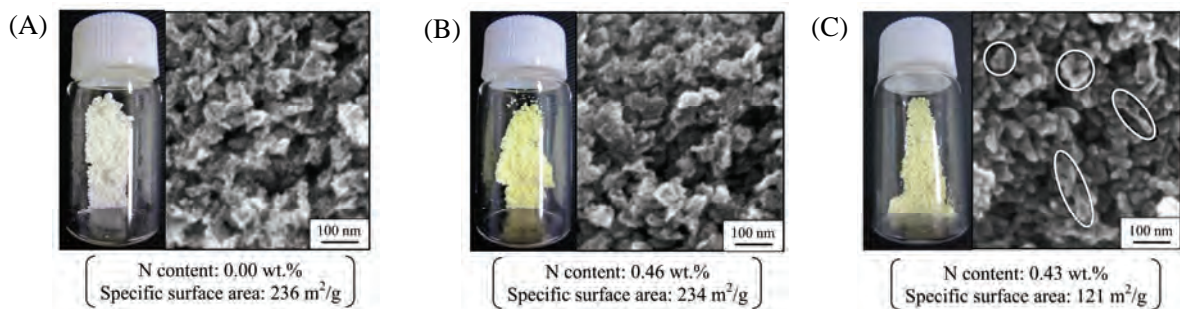


Figure 8 Photographs and SEM images of (A) as-received  $\text{TiO}_2$  sample, (B) plasma-treated  $\text{TiO}_2$  sample, and (C)  $\text{NH}_3$ -treated  $\text{TiO}_2$  sample with data of N contents and specific surface areas.

## 5. おわりに

今回紹介した「多角バレルスパッタリング法」・「多角バレル PCVD 法」・「多角バレルプラズマ微粒子表面改質法」は環境に優しい微粒子表面修飾・改質法であり、従来法で成し得なかった「微粒子表面をナノレベルでデザインする」画期的な技術である。これらの手法による表面修飾は機能性ナノ材料の開発をブレイクスルーする可能性を秘めており、さまざまな分野への応用展開も期待できる。

## References

- (1) 星野重夫, 表面技術, **56** (2005) 302.
- (2) 稲本順一, 表面技術, **57** (2006) 889.
- (3) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 480.
- (4) Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **267** (2004) 9.
- (5) C. Bock, B. MacDougall and Y. LePage, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1269.
- (6) 金原稔, スパッタリング現象 基礎と薄膜・コーティング技術への応用, (東京大学出版, 1984)
- (7) C. Casiraghi, J. Robertson and A.C. Ferrari, *Mater. Today*, **10** (2007) 44.
- (8) T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.*, **377** (2004) 194.
- (9) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe and Y. Honda, *J. Alloys Compd.*, **402** (2005) 227.
- (10) A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.*, **441** (2007) 162.
- (11) T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma. Chem. Plasma, Process.*, **27** (2007) 799.
- (12) S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films*, **513** (2006) 103.
- (13) T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara and S. Akamaru, *J. Alloys Compd.*, **441** (2007) 157.
- (14) S. Akamaru, H. Yamamoto and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 633.
- (15) S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Materials Transactions*, **49** (2008) 1638.
- (16) A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru and T. Abe, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 9512.
- (17) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (18) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1479.
- (19) M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 658.
- (20) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (21) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8438.
- (22) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (23) Y. Honda, S. Akamaru, M. Inoue and T. Abe, *Chem. Eng. J.*, **209** (2012) 616.
- (24) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda and T. Abe, *Chem. Eng. J.*, **181–182** (2012) 754.
- (25) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, N. Yoshida and T. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 5097.

## 論文

### 照射損傷を受けたタングステン中の重水素滞留挙動に及ぼす Pd 表面被覆の影響

Vladimir Kh. Alimov<sup>1</sup>, 波多野雄治<sup>1</sup>, 杉山一慶<sup>2</sup>, 高木郁二<sup>3</sup>, 松山政夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association,  
D-85748 Garching, Germany

<sup>3</sup>京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻  
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

### **Deuterium Retention in Self-Damaged Tungsten with and without Deposited Pd Layer**

Vladimir Kh. Alimov<sup>1</sup>, Yuji Hatano<sup>1</sup>, Kazuyoshi Sugiyama<sup>2</sup>, Ikuji Takagi<sup>3</sup>,  
Masao Matsuyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama,  
Toyama 930-8555, Japan

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association,  
D-85748 Garching, Germany

<sup>3</sup>Department of Nuclear Engineering, Kyoto University  
Kyoto 606-8501, Japan

(Received January 31, 2013; accepted May 7, 2013)

#### **Abstract**

Influence of Pd deposition on deuterium (D) retention in W samples irradiated with W self-ions was examined to understand the correlation between the probability of occupation of radiation-induced traps by D and the concentration of D in a solid solution state under plasma exposure. W samples were irradiated with 4.8 MeV W ions

to 0.65 and 12 dpa, and a thin Pd layer was deposited on the sample with the higher damage level by a technique of sputter-deposition. Then, the samples were exposed to DC glow-discharge D plasma at 403 K. In spite of the higher damage level, the concentration of trapped D in the damaged zone of the Pd-covered sample was far smaller than that in the non-covered one. The small D retention in the Pd-covered sample was explained by a decrease in the D concentration in the solution state owing to the enhanced recombinative release by Pd and the consequent reduction in the occupation probability of radiation-induced traps. These observations indicated that tritium inventory in neutron-irradiated W materials can be significantly reduced by enhancement of tritium reemission by surface modifications.

## 1. Introduction

Tungsten (W) and its alloys are recognized as candidates of plasma-facing materials of future fusion reactors. Because defects such as vacancies and voids act as strong traps for hydrogen isotopes, tritium (T) inventory in neutron-irradiated W materials is an important problem in safety assessment of fusion reactors. Indeed, significant increase in deuterium (D) retention in W after neutron irradiation in a fission reactor was reported in Refs. [1–6]. It is also known that irradiation effects by neutrons can be simulated by irradiation with high energy ions [7].

Under exposure to hydrogen isotope plasma, a majority of hydrogen particles impinging on the W surface are emitted back to the plasma through recombination into molecules on the surface and subsequent desorption. A minor portion of impinging hydrogen isotopes settles in interstitial sites in the bcc lattice, diffuses in the lattice, and then gets trapped when they encounter unoccupied defects. Under exposure to high flux

plasma, formation of bubbles and blisters takes place in the near-surface regions by precipitation of molecular hydrogen isotopes in cavities. The hydrogen isotope retention in blisters and bubbles increases practically infinitely with increase in internal pressure, and these defects can be called as unsaturable traps. On the other hand, in the bulk of materials where chemical potential is far lower, hydrogen isotopes are trapped in atomic form in defects such as dislocations, vacancies, and vacancies clusters with finite capacity. These defects are often referred as saturable traps. In this study, the attention is focused on the trapping effects in the bulk of materials, and hence only saturable traps are considered below. Inventory of hydrogen isotopes increases with increase in the fraction of occupied traps. Based on the model proposed by Beshers [8], the fraction of occupied traps  $\theta_t$  at temperature  $T$  is expressed as

$$\theta_{t,i}/(1 - \theta_{t,i}) = \theta_L \exp(E_{\text{bin},i}/kT), \quad (1)$$

where  $\theta_L$  is the fraction of occupied interstitial sites,  $E_{\text{bin},i}$  is the binding energy between hydrogen isotope and defect,  $i$  is the type of defect and  $k$  is the Boltzmann constant. This equation suggests that the fraction of occupied trap sites and consequently inventory of hydrogen isotopes increases with an increase in the concentration of hydrogen isotopes in the solid solution state  $C_{\text{SS}}$  because  $C_{\text{SS}}$  is proportional to  $\theta_L$ . Even under the conditions where  $E_{\text{bin},i}/kT \gg 1$  (i.e.  $\theta_t \approx 1$ ), the inventory of hydrogen isotopes depends on  $C_{\text{SS}}$  if a discharge pulses are short enough to keep the penetration depth of hydrogen isotopes smaller than the thickness of W materials [9]. If  $E_{\text{bin},i}/kT \gg 1$ , clear interface between filled zone ( $\theta_t \approx 1$ ) and empty zone ( $\theta_t \approx 0$ ) can be observed, and the velocity of the interface is

$$dx/dt = D_L C_{\text{SS},s}/xN_t, \quad (2)$$

where  $x$  is the depth from the surface,  $t$  is time,  $D_L$  is the diffusion coefficient of hydrogen isotopes in the lattice of W, and  $N_t$  is the trap density [10]. Here,  $C_{SS-S}$  is the concentration of hydrogen isotopes in the solution state just beneath the plasma-facing surface. Although  $C_{SS}$  including  $C_{SS-S}$  is far smaller than the concentration of trapped hydrogen isotopes, the variation in  $C_{SS}$  has strong influence on total inventory of hydrogen isotopes. Indeed, such correlation between  $C_{SS}$  and inventory of D was demonstrated by a gas absorption technique under equilibrium conditions in our previous papers [5,11];  $C_{SS}$  was determined as a function of pressure of  $D_2$  gas and temperature. However, the correlation under non-equilibrium conditions, such as under plasma exposure, has not been proven.

The objective of the present study is to demonstrate the effects of surface modification of W on D inventory in MeV-range W-ion-irradiated W. A thin Pd layer was prepared on the surface of the W-ion-irradiated W sample, and then the samples with and without Pd layers were exposed to weakly-ionized D plasma created by DC glow discharge. Weakly-ionized plasma is suitable to examine the interaction between hydrogen isotopes and saturable traps because such low-flux plasma does not form blisters. As previously reported [11], the W-ion-induced defects in the sample without Pd layer become fully occupied during plasma exposure of surface to a depth depending on implantation fluence (or time) and are empty at greater depths; the D depth profiles are consistent with saturable traps being filled by D atoms diffusing from the surface. The mass balance at the plasma-facing surface can be expressed as  $\alpha\phi_{in} = k_r C_{SS-S}^2$  where  $\alpha$  is the sticking coefficient of impinging particles,  $\phi_{in}$  is incident flux and  $k_r$  is the surface recombination rate constant. Hence,  $C_{SS-S} = (\alpha\phi_{in}/k_r)^{1/2}$ . Although  $k_r$  for a clean W surface is very high ( $k_r \geq 10^{-11} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$  at  $\leq 1000 \text{ K}$  [7]), such surface state is available

only in an ultra-high vacuum. The values of  $k_r$  reported for W with ion-implantation [12] and linear plasma machines [5] are just  $k_r \geq 10^{-20} \text{ m}^4\text{s}^{-1}$  owing to contamination by impurities such as oxygen and carbon. On the other hand, Pd is a noble metal and its surface is less sensitive to contamination by impurities. In addition, solubility of hydrogen isotopes in Pd is significantly larger than that in W, and Pd overlayers would provide high  $C_{\text{SS-S}}$  together with low  $C_{\text{SS}}$  in the W substrate.

## 2. Experimental

Polycrystalline mechanically-deformed W from A.L.M.T. Co., Japan, with a purity of 99.99 mass%, was used in this work. Two W disc-type samples, 6 mm in diameter and 0.2 mm in thickness, were prepared by cutting a polycrystalline tungsten rod annealed at 1173 K for 3.6 ks in a hydrogen atmosphere to relieve internal stresses occurred in the manufacturing process. The samples were mechanically polished to a mirror finish with diamond powders (9- and 3- $\mu\text{m}$ -sized grains) and colloidal silica suspension (40-nm-sized grains). After cleaning in an ultra-sonic bath with acetone, surfactant and de-ionized water for 5 min each, the samples were annealed at 1173 K for 1.8 ks in vacuum ( $\sim 10^{-6}$  Pa). The grains are elongated along the direction normal to the surface, which is similar to ITER-grade W.

The first W sample (sample #1) was irradiated with 4.8 MeV W ions at temperature of 573 K to damage levels of 0.65 displacements per atom (dpa) at the damage peak, whereas the second sample (sample #2) was irradiated with 4.8 MeV W ions at 300 K to 12 dpa. The damage profiles were calculated using the program SRIM 2008.03 [13], “full cascade option”, with the displacement energy of  $E_d = 90 \text{ eV}$  as the more reliable value for the W lattice [14,15]. Note that for irradiation with 4.8 MeV W



ions, the damage peak situated at a depth of 0.23  $\mu\text{m}$ .

The damaged sides of sample #1 were exposed to D plasma formed by DC glow discharge at temperature of 403 K [11]. The sample was set on a holder equipped with an ohmic heater and a thermocouple served as anode, whereas W disc located at a distance of about 10 cm from the sample holder was used as a cathode. Deuterium pressure in the chamber was maintained at 1 Pa, DC discharge voltage was 400 V, and discharge current averaged about 0.18 A. Because the sample was set on an anode, the main impinging particles are D atoms and molecules (D neutrals) in addition to electrons. The energies of atoms were in the range from few eV (atoms originated in the glow discharge) to  $\sim 150$  eV (atoms reflected from the W cathode). The flux of implanted deuterium was estimated to be about  $2 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>s with the use of Ti probe exposed in the DC glow discharge at 300 K for 10 and 60 min, while the D retention in the Ti probe was determined by thermal desorption spectroscopy [11]. The implantation fluence was about  $6 \times 10^{22}$  D m<sup>-2</sup>.

Sample #2 was exposed to the D plasma in a similar manner at 403 K to the implantation fluence of about  $6 \times 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>, but with Pd cathode instead of W one. Owing to far larger sputtering yield for Pd than W by 400 eV D ions, the surface of sample #2 was covered by sputtered Pd particles. Here, the sputtering yield for W is  $3 \times 10^{-3}$  [16]. The sputtering yield for Pd is not available, but that for Ag locating next to Pd in the periodic table is 0.1 [16]. Thickness of the deposited Pd layer on the sample was determined by means of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) at <sup>3</sup>He ion energies of 2.8 MeV and evaluated with SIMNRA program [17]. The backscattered <sup>3</sup>He was energy-analyzed at a scattering angle of 165° by a small-angle surface barrier detector. It was found that after D plasma exposure for 30 ks (that corresponded to the

implantation fluence of about  $6 \times 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>), a thickness of Pd layer was around 270 nm. After the RBS measurement, the Pd layer on sample #2 was thinned by sputtering with Ar ions in a commercial glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES) device (Horiba Jobin Yvon, GD-Profilier 2). Repeated RBS measurement performed after that showed that a thickness of the Pd layer was reduced to 58 nm (Fig. 1). Sample #2 with 58 nm Pd layer was exposed to the D plasma with the use of the W cathode at 403 K to the implantation fluence of about  $6 \times 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>. Namely, sample #2 was sequentially exposed to D plasma 2 times with the in-situ Pd deposition up to 270 nm

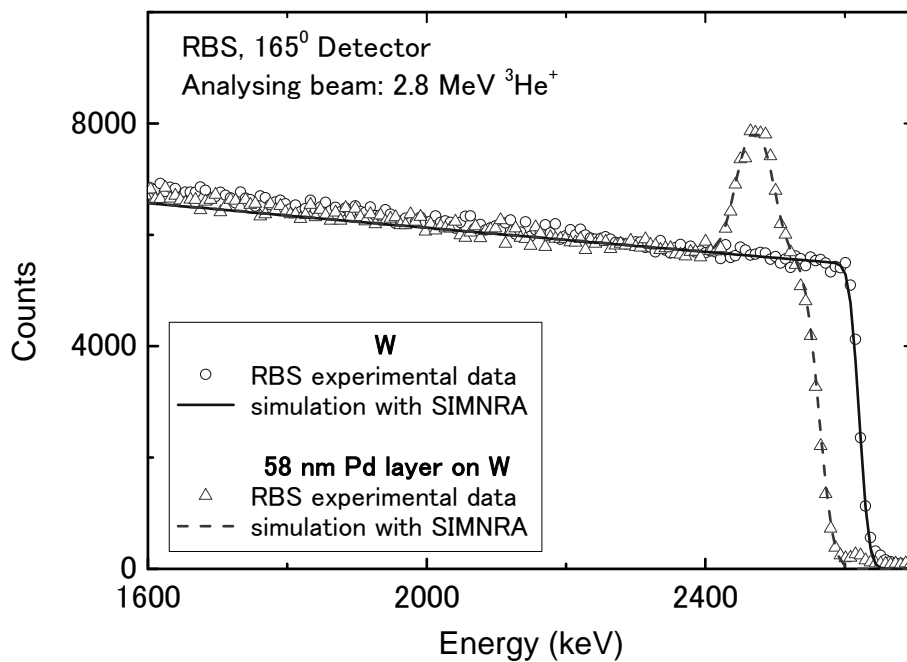


Fig. 1 Rutherford backscattering (RBS) spectra for 2.8 MeV <sup>3</sup>He ions incident on tungsten with and without 58 nm thick Pd layer deposited on the W surface. The symbols and solid lines represent respectively experimentally measured and calculated RBS spectra. The RBS spectra were calculated by the SIMNRA program [17].

and with the pre-prepared thin Pd layer (58 nm).

The deuterium profiles in samples #1 and #2 after exposure to the D plasma were determined by nuclear reaction analysis (NRA) at IPP, Garching. The  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  reaction was utilized, and both the  $\alpha$  particles and protons were analyzed. To determine the D concentration at larger depths, an analyzing beam of  $^3\text{He}$  ions with energies varied from 0.69 to 4.0 MeV was used. The proton yields measured at different  $^3\text{He}$  ion energies allow measuring the D depth profile at depths of up to 6  $\mu\text{m}$ .

### 3. Results and discussion

Generation of displacement damage in the sample #1 at 573 K and subsequent exposure to D plasma at temperature of 403 K leads to accumulation of deuterium at depths up to 2  $\mu\text{m}$  (i.e., in the damage zone) to concentrations of about 0.6 at.% as shown in Fig. 2. Note that after exposure to  $\text{D}_2$  gas at pressure of 1 Pa (the same deuterium pressure was maintained under DC glow discharge) and temperature of 403 K for 30 ks (i.e., for time period of the D fluence), the D concentration in the damage zone does not exceed  $10^{-3}$  at.%. It should be noted that, in undamaged W exposed to the D plasma, the D concentration at depths  $\geq 0.1 \mu\text{m}$  is below the NRA detection limit of  $5 \times 10^{-4}$  at.%.

In the sample #2 exposed to the D plasma with the Pd cathode, deuterium is accumulated mainly in the 270 nm thick Pd layer (Fig. 2). However, after thinning of the Pd layer to 58 nm and second D plasma exposure with the W cathode, the D concentration in the W damage zone is significantly lower than that for the W sample #1 without Pd film (Fig. 2), in spite of higher defect concentration. Note that in the sample #2 irradiated with 4.8 MeV W ions at 300 K to the damage level of 12 dpa, a

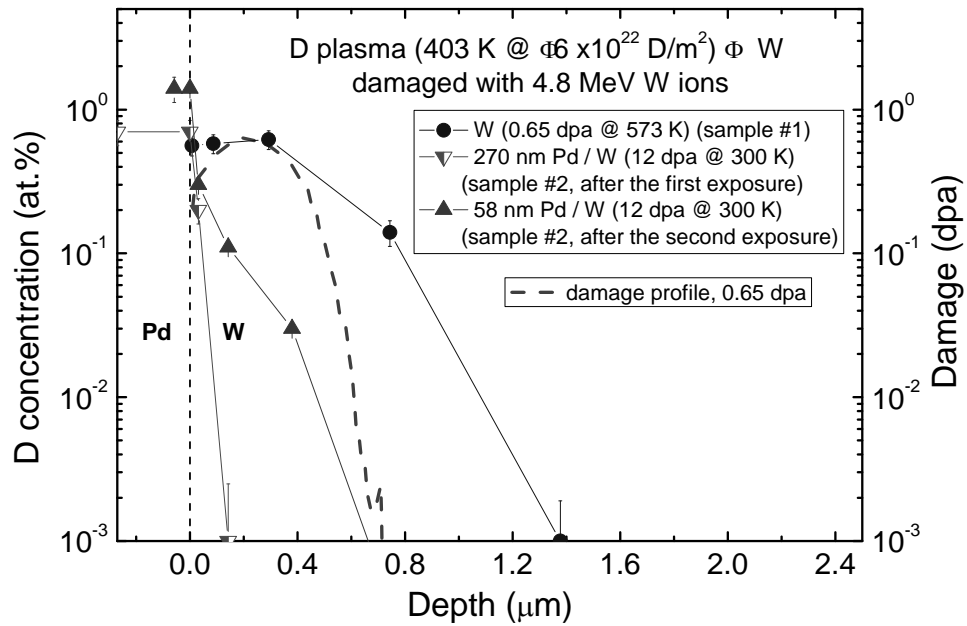


Fig. 2 Depth profiles of D retained in the sample #1 and sample #2 after the first and second D plasma exposures. Thickness of the Pd layer on the sample #2 after the first and second D plasma exposures is indicated in the legend. A boundary between the Pd layer and the W substrate corresponds to a depth of 0  $\mu\text{m}$ . Damage profile is plotted in a logarithmic scale on the right ordinate axis.

concentration of defects responsible for trapping of diffusing D atoms is slightly higher than that for W-ion irradiation at 573 K to 0.65 dpa [5].

Obviously, the deposited Pd film on the W surface serves as a storage for implanted D and reduces flux of diffusing D atoms penetrating into the damage zone by increasing  $k_r C_{SS} s^2$ . Note that the diffusivity of D in Pd is  $4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 403 K [18]. Hence, the mean diffusion length of D during the exposure to D plasma for 30 ks is evaluated to be 5  $\mu\text{m}$ . This value of mean diffusion length is far larger than the thickness of Pd layer (58 nm). It means that the low concentration of trapped D in W damage zone in sample #2 was not owing to slow diffusion in the Pd layer. The D

concentration in sample #2 beneath the surface (Pd region) was ca. 1 at.% ( $6.9 \times 10^{26} \text{ D m}^{-3}$ ). Since  $\alpha\phi_{\text{in}}$  under exposure to D plasma was about  $2 \times 10^{18} \text{ D m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , the  $k_{\text{r}}$  was evaluated to be  $4 \times 10^{-36} \text{ m}^4\text{s}^{-1}$ . This value is in reasonable agreement with that reported by Pick and Sonnenberg [19]. The entropy and enthalpy of H solution in Pd are  $-60 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  and  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively [18]. Hence, the above-mentioned D concentration (1 at.% at 403 K) corresponds to equilibrium pressure of 31 kPa. On the other hand, the concentration of D in a solid solution state in W at this pressure (31 kPa) and temperature (403 K) can be evaluated from the solubility data reported by Frauenfelder [20] to be  $2.5 \times 10^{13} \text{ D m}^{-3}$  ( $3.9 \times 10^{-16}$  in  $[\text{D}]/[\text{W}]$ ). According to Eq. (1), at this fraction of occupied interstitial sites,  $\theta_{\text{L}}$ , the fraction of occupied traps,  $\theta_{\text{t}}$ , becomes equal to or below 0.1 if  $E_{\text{bin}} \leq 1.2 \text{ eV}$ . Since the activation energy for diffusion of H in W is 0.39 eV, this  $E_{\text{bin}}$  corresponds to the activation energy for desorption of ca. 1.6 eV. This means that occupation probability of mono-vacancies [21] and dislocations [22] by D is negligibly small. Namely, low concentration of trapped D in sample #2 can be explained by low occupation probability of defects with small  $E_{\text{bin}}$  owing to low D concentration in the solid solution state. In other words, under plasma exposure, the retention of hydrogen isotopes in irradiated W can be reduced by reduction in the D concentration in the solid solution state by enhancement of recombinative release.

#### 4. Summary

Preparation of a Pd layer on an MeV-range W-ion-irradiated W sample resulted in significant reduction in D retention after exposure to DC glow-discharge D plasma at 403 K. The reduced D retention was explained by decrease in D concentration in a solid solution state caused by enhancement of recombinative D release by the Pd layer and

consequent reduction in occupation probability of radiation-induced traps. These observations indicated that tritium inventory in neutron-irradiated W materials can be significantly reduced by enhancement of tritium reemission by surface modifications.

## References

- [1] M. Shimada et al., *J. Nucl. Mater.* **415** (2011) S667.
- [4][2] M. Shimada et al., *Phys. Scr.* **T145** (2011) 0014051.
- [6][3] Y. Oya et al., *Phys. Scr.* **T145** (2011) 0014050.
- [7][4] M. Shimada et al., *Fusion Eng. Des.* **87** (2012) 1166.
- [8][5] Y. Hatano et al., Trapping of hydrogen isotopes in radiation defects formed in W by neutron and ion irradiations, *J. Nucl. Mater.* (2013),  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.018>.
- [6] Y. Hatano et al., Retention of hydrogen isotopes in neutron irradiated tungsten, *Mater. Trans.* **54** (2013) 437.
- [7] J. Roth and K. Schmid, *Phys. Scr.* **T145** (2011) 0014031 and references therein.
- [8] D. N. Beshers, *Acta Metall.* **6** (1958) 521.
- [9] D. G. Whyte, *J. Nucl. Mater.* **390-391** (2009) 911.
- [10] W. R. Wampler, R. P. Doerner, *Nucl. Fusion* **49** (2009) 115023.
- [11] V. Kh. Alimov, Y. Hatano, K. Sugiyama, J. Roth, B. Tyburska-Püschel, J. Dorner, J. Shi, M. Matsuyama, *J. Nucl. Mater.* (2013),  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.208>.
- [12] R.A. Anderl, D.F. Holland, G.R. Longhurst, R.J. Pawelko, C.L. Trybus, C.H. Sellers, *Fusion Technol.* **21** (1992) 745.

- [13] J.F. Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, ver. SRIM-2008.3, available on <http://srim.org>.
- [14] Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charge-Particle Irradiation, E521-96, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, p. 1.
- [15] Q. Xu, T. Yoshiie, H.C. Huang, Nucl. Instr. Meth. B **206** (2003) 123.
- [16] H.H. Andersen and H.L. Bay, Chapter 4 Sputtering Yield Measurements, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981.
- [17] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Tech. Rep. IPP 9/113, Garching, 1997.
- [18] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2005, pp. 14–27.
- [19] M. A. Pick and K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. **131** (1985) 208.
- [20] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. **6** (1969) 388.
- [21] H. Eleveld and A. van Veen, J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1421.
- [22] O.V. Ogorodnikova, B. Tyburska, V. Kh. Alimov and K. Ertl, J. Nucl. Mater. **415** (2011) S661.

## 論 文

### 多角バレルスパッタリング法を用いた固体高分子形燃料電池用 カソード触媒の劣化現象評価

奥島 康正、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Degradation of Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied Using the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Yasumasa Okushima, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 22, 2013; accepted April 19, 2013)

#### Abstract

Degradation of a carbon-supported Pt (Pt/C) catalyst used at the cathode of polymer electrolyte fuel cells was investigated. The Pt/C sample was prepared by the polygonal barrel-sputtering method. The results showed that the Pt nanoparticles were highly dispersed on the powder carbon support. The cyclic voltammograms of the prepared Pt/C sample showed that the Pt particles were electrochemically cleaned by 100 repetitions of the potential cycling. Further continuation of potential cycling, however, resulted in the gradual decrease in H adsorption/desorption currents, indicating a loss of the electrochemical surface area (ESA) of the deposited Pt. Note that the ESA obtained after the 4000th potential cycling was ca. 20% of that at 1st potential cycling, and the decrease in the ESA is most likely attributed to the growth and aggregation of the deposited Pt particles.

#### 1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高効率な発電システムである。このシステムでは、アノードで水素酸化 ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ )、カソードで酸素還元 ( $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) が起こり、原理的に水のみを生成する。そのため、本システムは地球温暖化の主要因とされる二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )



の排出量削減に有効な技術であり、近年、家庭用発電機として市販が開始されている。また、2015年にはPEFCを搭載した燃料電池自動車も市場投入される予定である。

PEFCにおける重要な構成要素の一つは電極触媒である。その代表格は水素酸化・酸素還元を高活性なPtであるが、Ptは高価であることから大量使用はPEFCの高コスト化に繋がる。このことを防ぐために、実用的なPEFCでは導電性カーボン粉末にナノ化したPt粒子を担持させたPt担持カーボン触媒(Pt/C)が一般的に使用されている[1-3]。

Ptは耐薬品性が高く、安定な金属として良く知られている[4]。しかしPEFCカソードでは、Ptの電気化学表面積(ESA)が長期運転により減少するという触媒劣化が報告されている[5-7]。そのため、PEFCの長寿命化にはカソード触媒の劣化要因を解明する必要がある。この検討に関して、劣化前後のPt粒子の変化を観察することが有効である。しかし、現在Pt/C触媒の調製法として用いられている含浸法のようなウェット法では、前駆体の加熱分解工程によりESA減少の要因と成り得る粒子成長や凝集体の形成が触媒調製時に起こり[8]、劣化要因の正確な評価が難しい。

そこで我々は、富山大学水素同位体科学研究センターで開発された「多角バレルスパッタリング法[9-14]」に注目した。この方法はスパッタリング手法を基にした乾式の微粒子表面修飾法であり、前駆体を使用せず、金属を微粒子表面に室温で担持できる。この特徴により、本法を用いることで微細で均一な粒径の金属ナノ粒子の高分散担持が可能となる[9-14]。本研究では多角バレルスパッタリング法でPt/C触媒を調製し、PEFCカソード触媒劣化要因の検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

Pt/C試料は、導電性カーボン粉末(Vulcan XC72R, Cabot, 平均一次粒子径 30 nm)を担体に用いて調製した。カーボン粉末は、水分による粒子の凝集を防ぐために使用前に180°Cで乾燥した[9,11,13,14]。多角バレルスパッタリング法による試料の調製は、Pt板(50×100 mm)をターゲットに用いて以下のように行った[9-14]。乾燥した1 gのVulcan XC72Rを導入した六角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いて真空排気した。圧力が $9.9 \times 10^{-4}$ 以下に達した後、Arガス(純度: 99.999%)をチャンバー内に導入し、RF出力: 25 W、Arガス圧: 1 Pa、室温の条件で3.5時間スパッタリングを行った。この時六角バレルは、カーボン粉末の二次粒子を一次粒子へ粉砕するとともに、それらを攪拌するために振幅: 75°、周期: 14.7秒/回で振り子動作させた。スパッタリング後、N<sub>2</sub>ガス(純度: 99.99%)を徐々に真空チャンバー内に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

### 2.2 調製試料の物性評価

調製試料のPt担持量は蛍光X線分析(XRF: PW2300/00, PHILIPS)より求めた。検量線は、Vulcan XC72Rで2倍と4倍に薄めた市販のPt/C試料(HiSPEC<sup>TM</sup> 4000, Johnson Matthey, Pt 40 wt.%)を標準試料に用いて作成した。劣化前後の試料中のPt粒子の変化は、透過電子顕微鏡(TEM: JEM-2100, JEOL)を用いて高圧電源電圧: 200 kVの条件で評価した。

### 2.3 電気化学測定

電気化学測定は、三極式セルを用いて  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中で行った。測定には Pt ワイヤーを対極、飽和カロメロ電極を参照電極として使用したが、本論文ではすべての電極電位を可逆水素電極電位 (RHE) で表記している。作用極は以下のように作製した[9,11,15]。10 mg の調製試料を純水 (7 ml) +2-プロパノール (3 ml) の混合溶液中で 20 分間超音波処理することで均一な分散液を調製した。5  $\mu\text{l}$  の分散溶液を鏡面状に研磨した 5 mm のカーボンディスク電極 (HR2-D1-GC5、北斗電工) 上に塗布し、 $\text{N}_2$  通気下で乾燥後、エタノールで希釈した 0.25 wt.% ナフィオン溶液を 5  $\mu\text{l}$  塗布することで試料を固定した。この作用極を用いて、Pt/C 試料を劣化させるために連続電位掃引を  $\text{N}_2$  飽和した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で行った[16,17]。電位掃引は温度:  $40^\circ\text{C}$ 、掃引速度:  $50 \text{ mV s}^{-1}$  の条件で PEFC 運転時のカソード電位に相当する 597~1097 mV vs. RHE で行い、触媒劣化は定期的に 41~1041 mV vs. RHE の電位範囲で測定したサイクリックボルタムグラム (掃引速度:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) の変化から評価した。なお、作用極の電極電位はポテンシオスタット (HR-101B、北斗電工) で調節した。

### 3. 結果

図 1(A)は調製試料 (Pt 担持量: 24 wt.%) の典型的な TEM 像を示す。この試料では、黒点で表される Pt ナノ粒子が灰色のカーボン担体上に高分散に担持されている。この写真を XRF の検量線作成用に用いた市販試料 (図 1(B)) と比べると、調製試料に担持された Pt 粒子は極めて均一で凝集体も存在しないことがわかる。なお、調製試料に担持された Pt の平均粒径は市販試料の 3.8 nm より小さい 2.1 nm であった。

図 2 は電位掃引毎に測定したサイクリックボルタムグラムを示す。1 回目に測定したボルタムグラムでは、水素の吸脱着、および Pt 酸化物の形成と還元起因する酸化・還元電流[18]が、それぞれ 41~300 mV vs. RHE と 650 mV vs. RHE より貴な電位範囲に認められた (図 2(A))。しかし、水素吸脱着ピークはブロードであり、図 2(A)のボルタムグラムは汚れた Pt 電極の結果に類似した[19]。一方、100 回の連続掃引後に測定したボルタムグラムは水素吸脱着ピークが明瞭になり、清浄化された Pt 電極で得られる典型的なボルタムグラム[18]を示した (図 2(B))。しかし、電位掃引回数が 500 回になると水素吸脱着電流は減少し (図 2(C))、4000 回目では水素吸脱着電流の減少がさらに顕著になった (図 2(D))。このようなサイクリックボルタムグラムの変化は新たに作用電極を作製して連続電位掃引を行っても得られ、この測定の再現性が高いことが明らかとなった。

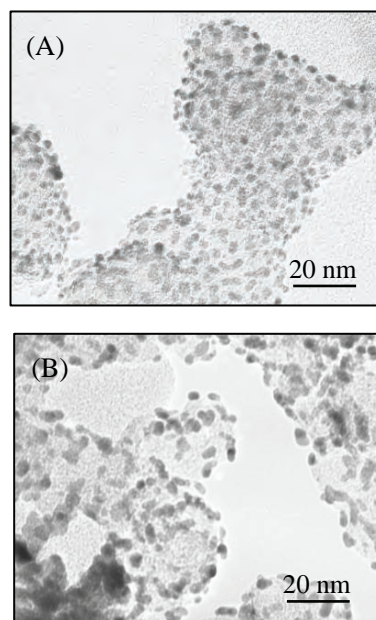


Figure 1 Typical TEM images of (A) prepared Pt/C sample (Pt: 24 wt.%) and (B) commercially available Pt/C sample (Pt: 40 wt.%).

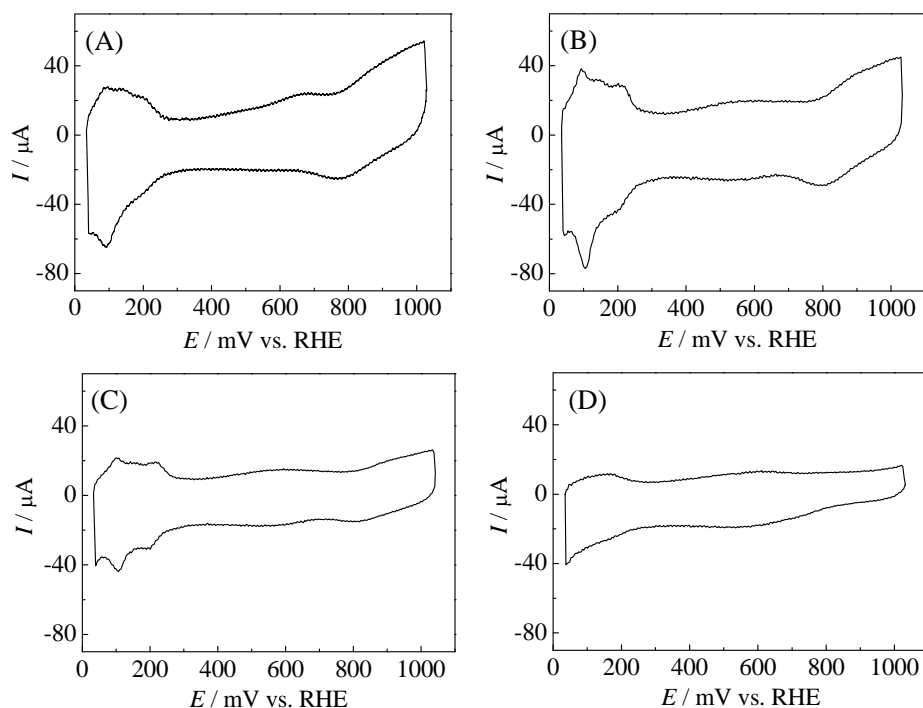


Figure 2 Cyclic voltammograms of prepared Pt/C sample obtained at (A) 1st potential cycle, and after (B) 100th, (C) 500th, and (D) 4000th potential cycling (temperature: 40 °C). The potential cycling was conducted at 50 mV s<sup>-1</sup> between 597 and 1093 mV vs. RHE, and the cyclic voltammograms were measured at 20 mV s<sup>-1</sup>.

Pt のボルタムグラムで観測される水素脱着アノード電流と ESA には以下の関係式が成り立つ [20]。

$$ESA \text{ (cm}^2\text{)} = Q/210 \tag{1}$$

ここで、 $Q$  は Pt 上の水素脱着反応に起因する電荷量 ( $\mu\text{C}$ )、210 は Pt 単位面積辺りの水素脱着反応から得られる電荷量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を表す。この式を用いて調製試料のボルタムグラムから ESA を求め、電位掃引回数に対してプロットした ( $n=2$ )。その結果を図 3 に示す。電位掃引を 100 回繰り返すと ESA は一旦増加する。これは、上記した Pt の清浄化に起因すると考えられる。さらに電位掃引を繰り返すと ESA は徐々に減少し、4000 回目の ESA は 1 回目 ( $0.74 \text{ cm}^2$ ) の約 20% に相当する  $0.14 \text{ cm}^2$  まで低下した。

さらに ESA 減少の要因を検討するために、4000

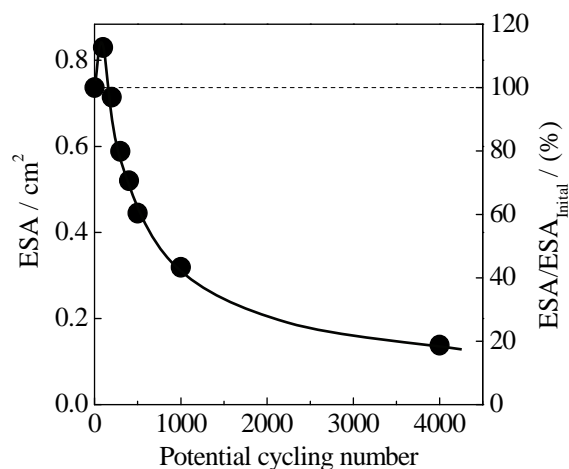


Figure 3 ESAs and ratios of  $ESA/ESA_{\text{Initial}}$  versus potential cycling number.

回の電位掃引後の試料の TEM 測定を行った。得られた結果を図 4 に示す。この像を図 1(A)の電位掃引前の結果と比較すると、電位掃引により Pt 粒子が凝集したことがわかる。粒径は 4~5 nm と見積もられ、掃引前より明らかに増加していた。つまり、連続電位掃引による ESA の減少には Pt の粒子成長や凝集が関与すると考えられる。

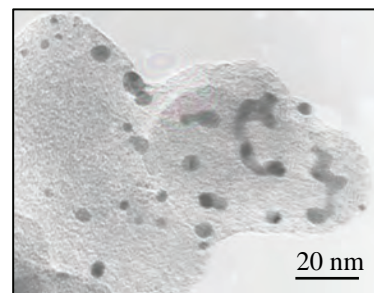


Figure 4 A typical TEM image of prepared Pt/C sample after 4000th potential cycling at 50 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した Pt/C 試料を用いて、PEFC カソード触媒の劣化を検討した。その結果、PEFC 運転時のカソード電位に相当する範囲で連続電位掃引を行うと、ESA は電位掃引回数の増加とともに減少した。また、TEM 測定から ESA の減少が担持された Pt 粒子の成長や凝集体の形成に起因することが明らかとなった。

#### References

- (1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) A474.
- (2) B.N. Popov, X. Li, G. Liu and J.-W. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (2011) 1794.
- (3) A. Rabis, P. Rodriguez and T.J. Schmidt, *ACS Catal.*, **2** (2012) 864.
- (4) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974, p. 378.
- (5) X. Yu and S. Ye, *J. Power Sources*, **172** (2007) 145.
- (6) T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama and K. Yasuda, *J. Power Sources*, **159** (2006) 461.
- (7) Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, Y.-Y. Chu, Y.-Y. Shao and G.-P. Yin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 4387.
- (8) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Catal.*, **229** (2005) 176.
- (9) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1479.
- (10) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (11) M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 658.
- (12) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (13) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (14) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8438.
- (15) T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz and H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.*, **925** (1998) 145.
- (16) Y. Sugawara, A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry*, **7** (2007) 359.
- (17) S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki and C. Kaito, *J. Power Sources*, **196** (2011) 3743.
- (18) A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley,

New York, 2001, p. 570.

(19) H. Matsubara, *Electrochemistry*, **70** (2002) 356.

(20) M.C. Tavares, S.A.S. Machado and L.H. Mazo, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4359.

## 論文

### 湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の加熱に伴う重量変化

原 正憲<sup>a</sup>, 水内 理恵子<sup>a</sup>, 宮尾 晃司<sup>a</sup>, 松山 政夫<sup>a</sup>,  
平田 暁子<sup>b</sup>, 大矢 恭久<sup>c</sup>, 奥野健二<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 富山大学 水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

<sup>b</sup> 富山大学 自然科学研究支援センター 機器分析施設  
〒930-8555 富山市五福 3190

<sup>c</sup> 静岡大学 理学部附属放射科学研究施設  
〒422-8529 静岡市駿河区大谷 836

### Weight change of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ Stored in Moist Air by Heating

Masanori Hara<sup>a</sup>, Rieko Mizuuchi<sup>a</sup>, Koji Miyao<sup>a</sup>, Masao Matsuyama<sup>a</sup>,  
Akiko Hirata<sup>b</sup>, Yasuhisa Oya<sup>c</sup> and Kenji Okuno<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

<sup>b</sup> Center for Research and Development in Natural Sciences,  
Instrumental Analysis Laboratory, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

<sup>c</sup> Radioscience Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University  
Ohya 836, Suruga-ku Shizuoka 422-8529, Japan

(Received January 30, 2013; accepted April 19, 2013)

### Abstract

To understand the mechanisms of the gas evolution from  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  stored in moist air, their weight loss curves were measured in a helium atmosphere with a thermal gravimeter. No weight

loss was observed  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  stored in moist air in the temperature range from ambient temperature to 800 °C. On the other hand, the weight loss curves of  $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  and  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  stored in moist air showed two steps. The first step began around 100 °C, and the second step started around 650 °C. The first and second weight loss steps were attributed to  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  evolutions, respectively. The  $\text{CO}_2$  evolution in the second step resulted from the thermal decomposition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , which was produced by the reaction between  $\text{Li}_4\text{TiO}_3$  and  $\text{CO}_2$  during storage. However, the reaction causing the first step could not be identified.

## 1. 緒言

D-T核融合炉では核融合反応で生成した中性子とリチウムを反応させることで、燃料であるトリチウムの生産もあわせて行うことが想定されている。トリチウムの生産に用いられるリチウム化合物として $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ が期待され研究されている[1]。中性子との反応に伴い $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 中のリチウムの濃度は減少し、トリチウム生成量が時間とともに低下する。このため、定期的な交換が必要である。そこで、トリチウムの増殖率と交換寿命の向上を目指しLiの割合を増加させた $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の開発が行われている[2]。

著者らは $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ を湿潤空気中に長期間保管した際の安定性を重量変化と相の変化より検討した[3]。長期間保管前の $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ のX線回折パターンは $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 相の存在を示していた。 $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ では湿潤空気下で保管しても重量増加は見られなかった。一方、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ および $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では重量増加が見られ、湿潤空気下で100日間の保管後の重量増加はそれぞれ14%と18%であった。保管後の回折パターンには $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ は見られず、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 相に変化していた。即ち、試料中に含まれる $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ は湿潤空気下で $\text{CO}_2$ と反応し $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を生成する。核融合炉においてブランケット中で $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ は高温で保持される。湿潤空気下で保管された $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ は水蒸気および $\text{CO}_2$ を多量に吸収しており、核融合炉内で加熱された際に再放出することが考えられる。このガス放出がシステム内の不純物ガス濃度を増加させ、ブランケットからのトリチウム回収を阻害することが懸念される。

今回、乾燥及び湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ のガス放出挙動を熱重量分析し、ガス放出に寄与する化合物相の検討を行った。

## 2. 実験

試料として乾燥空気下および湿潤空気下で1年間保管した  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  及び  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  を使用した。いずれの試料も粉末であり、その平均の試料粒径は  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_{3.0}$  で  $8 \times 10^{-5}$  m、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  で  $7 \times 10^{-5}$  m、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  で  $6 \times 10^{-5}$  m である。X線回折測定の結果より、湿潤空気下で保管後の試料は  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  では  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の単相、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  及び  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  では  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  により構成されていることが分かった。試料中の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の格子定数は以前の報告で述べており、いずれの試料においても文献値とよい一致を示している。なお、試料の詳細については参考文献[3]に述べている。

試料の一部はシリカゲルを入れたプラスチックバッグ内にて室温で保管した。これを乾燥空気下で保管とする。他方、約95%の湿度下で室温にて保管したものを、湿潤空気下で保管した試料とした。なお、湿潤空気下での保管に伴う重量増加は以前に報告した[3]。また、加熱に伴う重量変化に寄与したLi化合物を同定するために  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の熱重量変化を測定し比較を行った。

熱重量分析にはRigaku社製Thermo plus2を用いた。測定は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で室温から  $800^\circ\text{C}$  までHe流通下 ( $100\text{cm}^3/\text{min}$ ) で行った。測定試料容器にはPt製のものを使用し、試料は約6mgを使用した。参照側には空のPt製試料容器を使用した。

## 3. 結果と考察

Fig.1に乾燥空気下及び湿潤空気下で保管した  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  の熱重量測定の結果を示す。いずれの試料も加熱に伴う重量変化は少なく、加熱に伴うガス放出はほとんどないことが分かった。実際、 $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  を室温で湿潤空気下で長期間保管した際にも重量変化は見られず、保管前後のX線回折パターンも  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の単相として同定された[3]。即ち、化学量論比の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  は湿

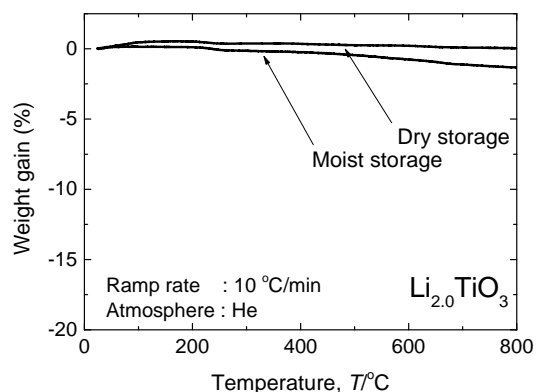


Figure 1. Temperature-evolution of weight changes of  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  with heating under helium flow.



潤空気に対して安定な化合物であり、熱的な安定性も高いことが示された。

Fig.2に $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果を示す。乾燥空気下で保管した試料は650°Cから重量減少が見られ、750°Cで2.5%程度の重量減少を示した。一方、湿潤空気下で保管した試料では、100°Cより徐々に重量が減少し、250°Cで3.6%の重量減少となった。その後、650°Cよりゆるやかに重量減少が見られた。この高温での重量減少は乾燥空気下で保管した試料で観測されたものと同じであると考えられる。Fig.3に $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果を示す。乾燥空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では3段階の重量減少が観測された。40°C程度から急激な重量減少が見られ、60°Cで2.7%の重量減少となった。410°Cより再び重量減少が観測され、当初より4.7%の重量減少となった。次いで、650°Cより緩やかに重量減少が起こり、780°Cでは7.4%の重量減少となった。

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の重量変化は $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ のものと同様であり、

2段階の重量減少が観察された (Fig. 2, 3参照)。650°Cのからの緩やかな重量減少は保管状態によらず $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の全ての試料で見られた。一方、250°Cまでの緩やかな重量減少は湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ でのみ見られた。湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱分析中の放出ガスを質量分析計で測定したところ、低温での重量減少中に観測されたのは $\text{H}_2\text{O}$ であり、高温での重量減少では $\text{CO}_2$ の放出が起こっていることが分かった。

$\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果と比較するため、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ および $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の熱重量

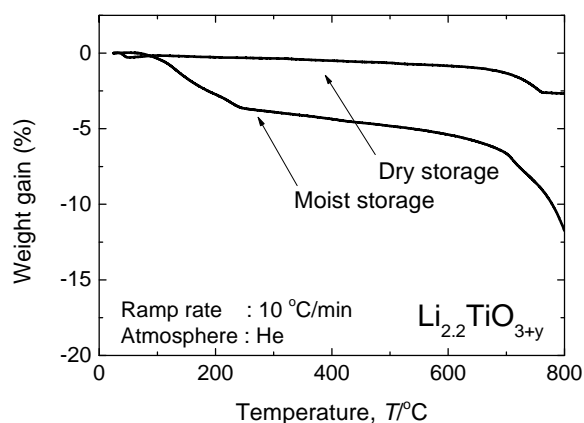


Figure 2. Temperature-evolution of weight changes of  $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  with heating under helium flow.

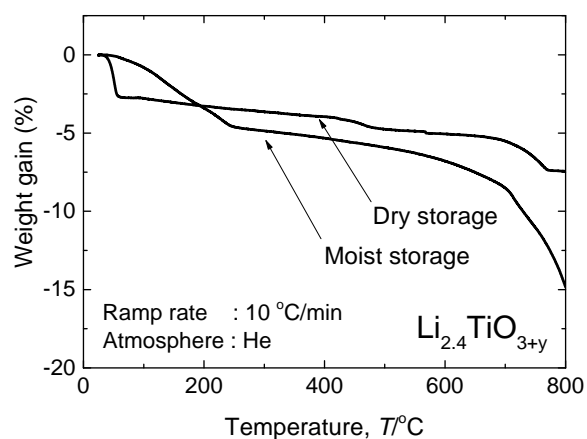


Figure 3. Temperature-evolution of weight changes of  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  with heating under helium flow.

測定の結果を Fig.4 と 5 に示す。  
 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の加熱に伴う重量変化は3段階で起こった。40°Cより急激に重量下減少し、80°Cで42%の重量減少となった。その後、420°Cより緩やかに減少し、550°Cで64%の重量減少となった。最後に約650°Cより緩やかな重量減少が見られた。これら重量減少は次の反応により説明される[4]。一段階目の重量減少は



と考えられ、反応(1)で予想される重量減少は43%である。これは、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の熱重量分析の1段階目の重量減少で得られた値と一致する。2段階目の反応は



と考えられる。反応(1)と(2)による重量減少は64%であり、観測された重量減少と一致する。 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の重量変化が観測された温度は、乾燥空気下で保管した  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  の重量変化と一致し、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  を乾燥空気下で保管中に残存する水蒸気と反応し  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  を生成したことを示している。他方、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の熱重量測定では室温から680°Cにかけて緩やかに重量減少が起こり、680°Cでの重量減少量は2.6%であった。その後、700°Cより急激に重量が減少した。なお、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の融点は720°Cである。700°Cからの重量減少は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が融解後



の反応により  $\text{CO}_2$  が放出されたことによる。この反応式より予想される重量減少量は

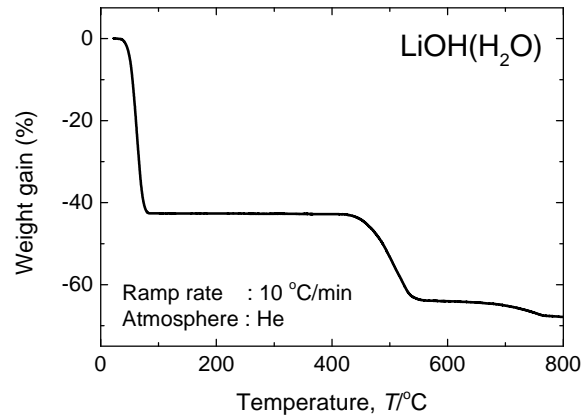


Figure 4. Temperature-evolution of weight changes of  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  with heating under helium flow.

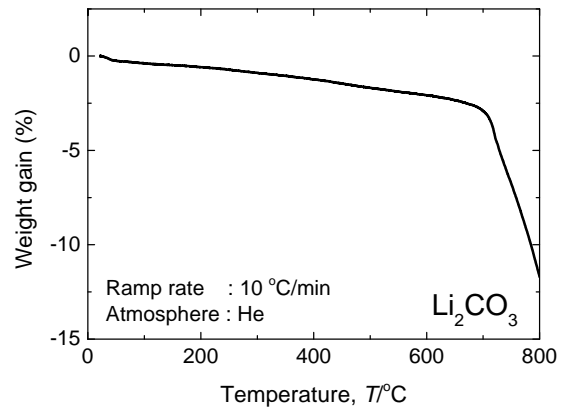


Figure 5. Temperature-evolution of weight changes of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  with heating under helium flow.

59%である。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の熱重量分析を行った報告によれば、試料を15mg使用しアルゴンガス中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した結果、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の融点より重量減少が始まり、 $1100^\circ\text{C}$ まで重量減少が続いたことが報告されている[5]。即ち、今回の測定中には $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は完全に分解していないことが示唆される。また、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ と同様に湿潤空気下で $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を保管し、熱重量分析を行った。その結果、湿潤空気下で保管した $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の熱重量分析結果は乾燥空気下で保管した試料と一致し、湿潤空気下で保管しても水蒸気の吸収がないことが示された。乾燥空気及び湿潤空気下で保管された $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の高温での重量減少の開始温度は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の熱重量測定の結果と一致しており、高温での重量減少は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ によるものと同定された。

Fig.6に乾燥空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析に伴う反応を示した。この重量変化は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の熱分解により説明できる。即

ち、 $40^\circ\text{C}$ から $80^\circ\text{C}$ にかけての急激な重量減少は反応式(1)、 $420^\circ\text{C}$ からの重量減少は反応式(2)、 $650^\circ\text{C}$ 以上の重量減少は反応式(3)で説明できる。この $650^\circ\text{C}$ 以上の重量減少は乾燥雰囲気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ でも見られており、乾燥雰囲気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ においても $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含んでいることが分かった。

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ と $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析の結果は類似しており、同様な機構でガス放出が起こったと考えられる。Fig.7に湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析を示した。 $650^\circ\text{C}$ からの重量減少は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ によると説明できる。しかし、 $50^\circ\text{C}$ から $250^\circ\text{C}$ へかけての重量減少は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ および $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の単体の熱重

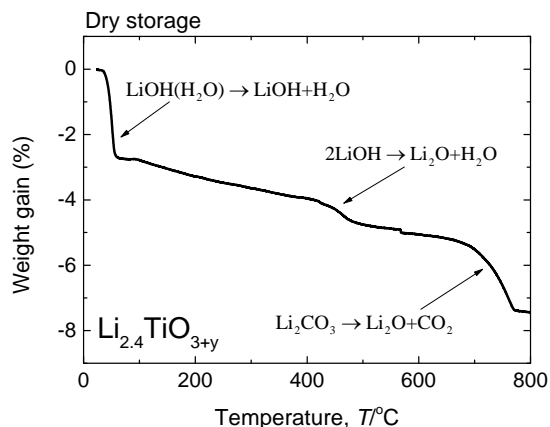


Figure 6. Thermal decomposition mechanism of  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  stored in dry air.

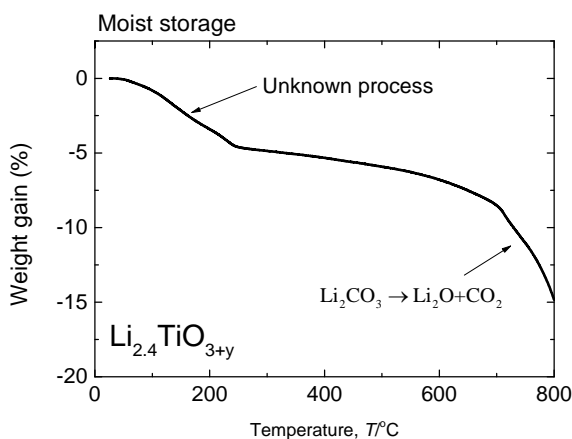


Figure 7. Thermal decomposition mechanism of  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  stored in moist air.

量分析では見られなかった。湿潤空気下で保管した  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  の低温での重量減少は  $\text{H}_2\text{O}$  の放出であることが質量分析の結果より得られている。このことから、低温での重量減少は  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の寄与が考えられるが、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の熱分解で  $400^\circ\text{C}$  程度から見られる反応(2)に起因する重量減少は湿潤空気下で保管した  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  では観測されていない。つまり、湿潤空気下で保管した  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  の低温での重量減少は単体の  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の熱分解では説明できず、試料からの水の脱離への試料形状あるいは  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  等のたの共存相の影響が考えられる。詳細は今後の検討課題である。

#### 4. まとめ

長期間保存した  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  からのガス放出挙動を知るために、Li 濃度の異なった  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  を乾燥及び湿潤空気下で長期間保存し、保存した試料を不活性ガス中で加熱した際の重量変化を測定した。その結果、化学量論比である  $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$  では加熱に伴う重量変化はなく、安定な化合物であることが確認された。一方、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$  と  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  では、保存環境の湿度の違いによりガス放出挙動が異なっていることが見いだされた。乾燥空気下で保存した  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  で観測された重量減少は  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の熱分解で説明できた。一方、湿潤空気下で保存した  $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$  の重量変化は低温での  $\text{H}_2\text{O}$  放出と高温での  $\text{CO}_2$  の放出であることが放出ガスの質量分析により確認された。 $\text{CO}_2$  の放出は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の熱分解として説明できる。しかし、低温での緩やかな重量減少は  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$  の重量減少とは異なっていた。低温での緩やかな重量減少の原因として試料形状の影響または今回同定されなかった共存相との反応が考えられる。詳細は今後の検討課題である。

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金（20246131）の助成の下行われた。

#### 参考文献

- [1] A. R. Raffray, M. Akiba, V. Chuyanov, L. Giancarli and S. Malang, J. Nucl. Mater., 307-311(2002)21-30.
- [2] T. Hoshino, K. Kato, Y. Natori, M. Nakamura, K. Sasaki, K. Hayashi, T. Terai and K. Tatenuma.

Fusion Eng. Design, 84(2009)956-959.

[3] M. Hara, Y. Togashi, M. Matsuyama, Y. Oya and K. Okuno, J. Nucl. Mater., 404(2010)217-221.

[4] S. Noda, M. Nishioka and M. Sadakata, J. Phys. Chem., 103(1999)1954-1959.

[5] J. Kim and H. Lee, Metall. Mater. Trans. B, 32B(2001)17-24.

## Research Note

### 繰り返し使用した MCM-41 からのトリチウム水の脱着

田口 明, 鳥養 祐二, 松山 政夫

富山大学水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

### Desorption of tritiated water from reused MCM-41

Akira Taguchi, Yuji Torikai, Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555

(Received January 31, 2013; accepted April 30, 2013)

#### Abstract

The mesostructure and tritium desorption properties of as-synthesized MCM-41 and that after 5 cycles of sequential H<sub>2</sub>O impregnation/desorption have been compared. The XRD and tritium desorption experiments showed good reusability and reproducibility in the enrichment of tritiated water.

#### Research note

The enrichment of tritiated water is an important and indispensable task in tritium (T) recycling and environmental protection. Although there are several methods for deuterium enrichment that are practically available and used in operations, these methods, such as gas diffusion, distillation, and electrolysis [1], are not applicable to T enrichment because of their

high cost and low efficiency. The development of a novel method for the enrichment of T from tritiated water has long been required. Selective sorption and separation of T with certain adsorbents is an attractive method. Zeolites, a family of microporous aluminosilicates, are one of the candidates for adsorbents, and much effort has been devoted in optimizing the operation conditions [2].

Mesoporous silicas, such as MCM-41 [3,4] and SBA-15 [5], which possess large surface areas (up to ca. 1200 m<sup>2</sup>/g) and pore volumes (larger than ca. 0.8 cm<sup>3</sup>/g) with uniform mesopores (larger than ca. 2.0 nm), are interesting adsorbents since they have large water adsorption capacities [6]. We have investigated the desorption of T from several porous materials including MCM-41, SBA-15, LTA(5A) zeolite, and amorphous SiO<sub>2</sub> [7]. Among them, MCM-41 was found to have a superior intrinsic T desorption property as compared with LTA(5A). It was also found that such T enrichment could be reproduced after 5 cycles of water impregnation and desorption [7]. In this research note, we report the details of T desorption behavior of MCM-41 after 5 cycles of water impregnation/desorption treatments.

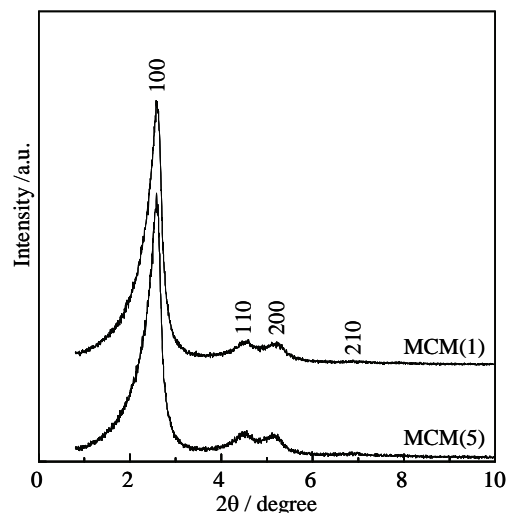
MCM-41 was prepared by the procedure given in the literature with slight modifications [8]. The starting materials were colloidal silica (Snowtex-20, Nissan Chemical Industries, Ltd.) as the silica source, dodecyltrimethylammonium bromide (Tokyo Kasei) as the template, NaOH (Kanto Chemical), and distilled water. The mixed solution with the molar composition of 1.00 SiO<sub>2</sub> : 0.50 DTAB : 0.28 NaOH : 54.5 H<sub>2</sub>O was hydrothermally treated at 130°C for 48 h in a stainless-steel autoclave. The white precipitate was post-treated by dispersion in distilled water (solid/water = 1:10 by weight) at 130°C for 24 h. Calcination in order to

burn-off the template was done under an air flow at 550°C for 10 h with a ramp rate of 2°C/min. The as-synthesized material was denoted as MCM(1).

The obtained MCM(1) was dehydrated at 180 °C for more than two days, and then cooled to room temperature under a vacuum. Then, distilled water impregnation was

performed by the incipient wetness method. The sample in a quartz boat was placed in the desorption apparatus equipped with an oven under an Ar flow of 50 cm<sup>3</sup>/min at 25°C for 24 h. Subsequently, the sample was placed in a quartz tube in a furnace. The temperature of the furnace was increased to 100°C at a ramp rate of 5°C/min, and this temperature was maintained for 60 min. Then, the temperature was raised to 150°C for 30 min. By repeating this stepwise heating, temperature was raised in increments of 50°C up to 550°C. The impregnation and desorption cycles were repeated 5 times, and the resulting material was denoted as MCM(5).

The periodic mesostructure of MCM(1) and MCM(5) was confirmed by X-ray diffraction (Philips, PW1825/00). Figure 1 shows the XRD patterns of MCM(1) and MCM(5). The XRD patterns of both samples exhibited well-resolved diffraction signals assignable to the 100, 110, 200, and 210 reflections of hexagonal symmetry (*p6mm*). This indicates that the structural collapse is not critical in MCM(5). The unit cell parameter ( $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ) was estimated to be



**Fig. 1** XRD patterns of MCM-41. MCM(1): as-synthesized, MCM(5): after 5 cycles of water impregnation/desorption.



3.88 and 3.89 nm for MCM(1) and MCM(5), respectively. Nitrogen sorption isotherms (Autosorb-1MP, Quantachrome Instruments) showed type-IV curves with a steep H1 hysteresis loop in the relative pressure range of 0.2-0.3 in both MCM(1) and MCM(5), indicating uniform tubular pore channels [9]. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, pore diameter by Non-Local Density Functional Theory (NLDFT [9]), and pore volume were estimated, respectively, to be 1109 m<sup>2</sup>/g, 3.13 nm, and 0.79 cm<sup>3</sup>/g for MCM(1), and 1114 m<sup>2</sup>/g, 3.18 nm, and 0.78 cm<sup>3</sup>/g for MCM(5). These results indicate that mesostructure is more stable under the present experimental conditions than that in previous studies, which were carried out under steam [10], hydrothermal [11,12], and high temperature conditions [13].

T desorption was studied using the apparatus [14] in the radioisotope laboratory of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama. Experimental procedures were the same as those mentioned above, except that tritiated water was used instead of distilled water. Briefly, a dried (180 °C and evacuation) sample was impregnated with tritiated water (231.1 kBq/mL) by the incipient wetness method. The total amount of T impregnated was 462 and 410 kBq/g for MCM(1) and MCM(5), respectively (Table 1). The sample (0.1–0.3 g as adsorbent) in a quartz boat was placed in the T desorption apparatus equipped with an oven under an Ar flow of 50 cm<sup>3</sup>/min at 25 °C. Here, under an Ar flow, T was allowed to desorb spontaneously from the sample (mainly as HTO) and was collected in water bubblers in an ice bath. Then, water-insoluble species such as HT were led into a CuO bed heated at 527°C, where HT was oxidized to HTO and collected in a separate water bubbler. The amount of T

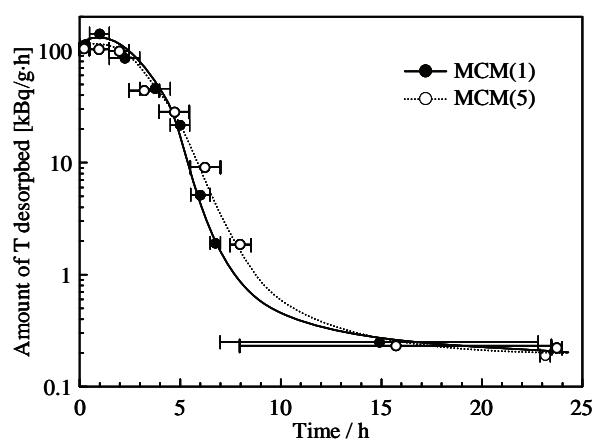
**Table 1** Summary of T impregnation and desorption for MCM(1) and MCM(5)

	T impregnated		Spontaneous desorption			Thermal desorption		
			Weight loss	T desorbed		Weight loss	T desorbed	
	wt%	kBq/g	wt%	kBq/g	kBq/mL	wt%	kBq/g	kBq/mL
MCM(1)	66	449	65.5	424.6	216.5	1.10	9.57	290.0
MCM(5)	65	410	62.8	382.2	219.3	1.18	9.27	282.4

collected was measured by using a liquid scintillation counter (Tri-Carb 2100TR, Packard) with a liquid scintillator (Ecoscint XR, National Diagnostic). It should be noted that more than 98% of T was collected as HTO in the desorption experiments.

Spontaneous desorption of T from MCM-41 was observed under Ar flow at 25°C. The desorbed T was collected over an adequate period up to 24 h. Figure 2 shows the T desorption profiles of MCM(1) and MCM(5). Here, the amount of T desorbed is normalized with respect to the weight of the adsorbent and time (kBq/g·h). It was revealed that a large amount of T was desorbed in the early stages up to 5 h. The desorption rate decreased after 5 h, and became about 0.2 kBq/g·h after 24 h. As listed in Table 1, the cumulative amount of T desorbed during the first 24 h was estimated to be 424.6 and 382.2 kBq/g for MCM(1) and MCM(5), respectively, which were almost 90 % of the quantities impregnated. A significant

weight loss was also observed as shown in Table 1; more than 95 % of the tritiated water was released. On the basis of the amount of T desorbed and the weight loss, the concentration of the tritiated water released was calculated to be 216.5 and 219.3 kBq/mL,



respectively. These values were clearly lower

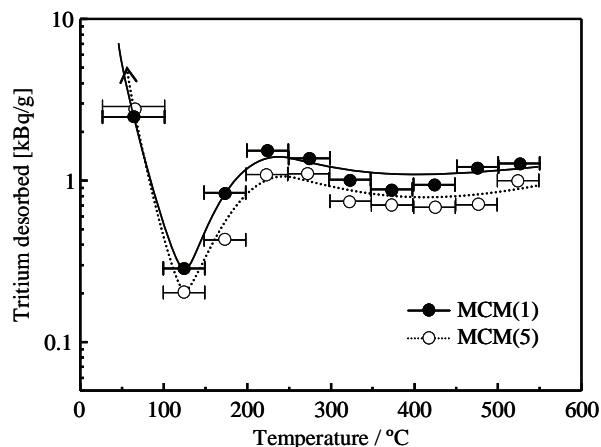
**Fig. 2** Change in the amount of T desorbed from MCM(1) and MCM(5) at 25 °C. Bars along the x-axis represent the periods of T collection.

than those of the tritiated water used for impregnation, suggesting that a certain amount of T remained in the samples.

Subsequently, the T remaining in the samples were thermally desorbed. The sample was placed in a quartz tube in a furnace under an Ar flow (100 cm<sup>3</sup>/min).

Then, the temperature of the furnace was increased to 100°C at a ramp rate of 5°C/min, and this temperature was maintained for 60 min. After the water bubblers were changed, the temperature was raised to 150°C for 30 min. By repeating this stepwise heating, temperature was raised in increments of 50°C up to 550°C.

Figure 3 shows the change in the amount of T desorbed depending on temperature. The amount of T desorbed was normalized to the weight of the adsorbent as unity. The T desorption profiles of MCM(1) and MCM(5) were very similar to each other, as seen in Figure 3. Both in MCM(1) and MCM(5), T desorption decreased when temperature rose from 25 to 150 °C, and showed a minimum of about 0.2–0.3 kBq/g at 100–150 °C. Then, the desorption amount increased again above 150 °C. An almost constant amount of T of 0.8–1.1 kBq/g was observed at temperatures from 200 to 550 °C. Such desorption profile can be explained by the state of adsorbed HTO molecule [7]. Namely, a large number of physisorbed HTO molecules desorbed below 100°C. Thereafter, desorption of HTO via condensation of surface silanol groups dominated above 100°C [7].



**Fig. 3** Tritium desorption profile from MCM(1) and MCM(5) at 25 – 550 °C. Error bars represents the period of T collected.

The cumulative amount of T desorbed from 25 to 550 °C was estimated to be 9.57 and 9.27 kBq/g for MCM(1) and MCM(5), respectively. The sum of the T desorbed at 25 °C and under thermal conditions corresponded to 434.2 and 391.5 kBq/g for MCM(1) and MCM(5), respectively, showing more than 95 % of mass balance (Table 1). Besides, after thermal desorption, a weight loss of 1.10 wt% for MCM(1) and 1.18 wt% for MCM(5) were observed. On the basis of the amount of T desorbed and the weight loss, the concentration of tritiated water was calculated to be 290.0 and 282.4 kBq/mL, respectively. It is obvious that the concentration of tritiated water increased as compared with that used for impregnation. The concentration ratio, defined as the ratio of the concentration of T desorbed under thermal conditions to that derived from spontaneous desorption, was 1.34 and 1.29, respectively. These indicate good reproducibility and reusability of MCM41 in the enrichment of tritiated water. Although the volume of tritiated water obtained under thermal conditions was small, the optimization of desorption and especially adsorption conditions might improve the effective enrichment of tritiated water.

In conclusion, the structural stability and T desorption behavior of MCM-41 was investigated. The mesostructure of MCM-41 was found to be maintained up to 5 cycles of sequential impregnation and spontaneous and thermal desorption. The T desorption behavior of reused MCM-41 was very similar to that of as-synthesized one, showing a good reusability and reproducibility. The results suggest that MCM-41 is one of the attractive adsorbents for the enrichment of tritiated water.

## References

- [1] T. Sugiyama, Y. Asakura, T. Uda, T. Shiozaki, Y. Enokida, I. Yamamoto, *Fus. Engineer. Des.* 81 (2006) 833.
- [2] A. Taguchi, *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama*, 29-30 (2010) 5. (in Japanese)
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [4] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [6] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.
- [7] A. Taguchi, Y. Torikai, M. Matsuyama, submitted.
- [8] T. Sawada, T. Yano, N. Isshiki, T. Isshiki, M. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81 (2008) 407.
- [9] S. Lowell, Joan E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes “Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density”, Kluwer, London (2004).
- [10] I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2580.
- [11] J. M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6200.
- [12] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 43.

[13] C. Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K. Wan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78 (2005) 1879.

[14] S. Naoe, Y. Torikai, K. Akaishi, R.-D. Penzhorn, K. Watanabe, M. Matsuyama, *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama*, 28 (2008) 23. (in Japanese)



## ノート

### 交流磁束計を用いた Pd 水素化物の電気抵抗測定

赤丸悟士、原 正憲、松山政夫

富山大学水素同位体科学研究センター、〒930-8555 富山市五福 3190

#### Measurement of Electrical Resistivity of Pd hydride by using Alternating-Current Magnetometer

Satoshi Akamaru, Masanori Hara, and Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama  
930-8555, Japan

(Received January 31, 2013; accepted April 19, 2013)

#### Abstract

We evaluated the electrical resistivity of Pd hydride without electrical contact. An alternating current susceptometer was used to measure the electrical resistivity. When columnar samples were used, it was possible to determine their relative electrical resistivity was obtained after simple analysis. The relative electrical resistivity increased monotonically with increasing hydrogen concentration in the Pd rod. At lower hydrogen concentrations, the obtained relative electrical resistivity was approximately the same as that reported previously, indicating that the alternating-current susceptometer correctly measured relative electrical resistivity. At higher hydrogen concentrations, the results differed from the values reported previously. Sample shape and geometry must be considered to obtain accurate values at higher hydrogen concentrations.

#### 1. 緒言

金属水素化物では、水素化物の形成に伴いその電気抵抗が変化することが良く知られており、その電気抵抗の変化は水素化物生成時の金属内水素量の定量などに利用されてきた [1,2]。金属内水素量の定量に利用するためには、電気抵抗の変化と金属内水素量との関係を正確に知る必要がある。そのためには、水素化物の電気抵抗を水素雰囲気下でその場測定



することが望ましい。なぜなら、金属水素化物中の水素は、水素雰囲気下から大気下に取り出すと、容易に水素を放出する場合があるため、大気下での電気抵抗測定を行った場合、水素化物中の水素量が水素雰囲気下で測定した量より減少する可能性があるためである。

一般に大気下での金属の電気抵抗測定は 4 端子法により行われる。この手法では、試料に電流及び電圧端子を計 4 つ独立に取り付け、一定の電流を流した際に発生する電圧降下を測定し、その値よりオームの法則を用いて電気抵抗を求める。水素化物の電気抵抗を測定する場合、簡単には、この手法を水素雰囲気下で行えばよいのであるが、その際幾つかの注意が必要となる。それは、水素吸収時に起こる試料の体積変化によって端子の剥離が起りやすくなり、加えて異状な端子が配線のショートを起こした場合を考え爆発の危険性を考慮する必要があることである。これらの注意点を回避する方法として、測定端子を用いない、つまり測定対象の試料に端子を接続せずに電気抵抗を測定する方法を利用することが考えられる。代表的な方法として、金属に印加した電磁波により金属内に誘起される渦電流を利用して、電気抵抗を見積もる方法が挙げられる。この方法は、すでに材料内部の亀裂や欠陥の診断に利用されるなど[3]、確立された手法であり、また、非接触での電気抵抗測定であることから、上述した 4 端子法を水素化物の測定に適用した場合の欠点を解消できる。つまり、水素化物の電気抵抗測定により適した手法であると考えられるが、これまでに渦電流を利用した電気抵抗測定方法を水素化物の電気抵抗測定に応用した例は見当たらない。そこで本報告では、電磁波印加により水素化物中に発生する渦電流を利用した電気抵抗測定を、水素雰囲気下において、既存の交流磁束計を用いて試みることにした。交流磁束計はソレノイドコイルに交流電圧を印加することで発生する交流磁場の中に試料を置くことで、その試料に誘起される振動磁化を別のソレノイドコイルの誘導起電力として読み取る装置[8]であり、電磁波を印加する点において、渦電流を利用した電気抵抗測定と同等である。つまり、交流磁束計を用いた電気抵抗測定が可能である。実際に交流磁束計の検出部に類似したソレノイドコイルを用いて電気抵抗測定を行った例は過去に存在する[4-6]が、現在までその手法を水素化物の電気抵抗測定に適用した報告も無い。

本報告では、過去に構築した交流磁束計[7]を用いて、Pd 水素化物を例に取り、水素雰囲気下での電気抵抗の水素濃度依存性の測定を試みた。その結果を過去に報告されている電気抵抗測定結果と比較することで、本測定の有効性や問題点を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 交流磁束計を用いた電気抵抗測定の原理

過去の報告 [4-6]で用いられた、電磁誘導による非接触での電気抵抗測定手法の概要は以下のとおりである。まず、円筒状のソレノイドコイル中に円柱試料を挿入し、ソレノイドコイルへの交流電圧印加によりコイル内に交流磁場を発生させる。試料が導体である場合、電磁誘導により試料内に渦電流が流れる。この渦電流は、交流磁場を打ち消すように磁束を発生させ、その発生した磁場によって今度はソレノイドコイルに誘導起電力が発生する。

これによりコイルのインピーダンスが変化するため、試料挿入前後でのインピーダンス変化を検出・解析することで試料の電気抵抗を求める。以上が過去の報告で利用されている手法であるが、今回利用する交流磁束計は、2重のソレノイドコイル（励磁コイルと検出コイル）より構成されており、磁場発生と誘導起電力検出に別々のコイルが用意されている。つまり、励磁コイルにより交流磁場を発生させ、試料内に発生する渦電流より誘起される磁束変化を、検出コイルにより読み取る仕組みである。以下、2重のソレノイドコイルを用いた場合の、渦電流により発生する磁束、それにより検出コイルに誘起される起電力、そして導体の電気抵抗について、電磁気学に基づいた解析の概略を示す。

十分長い透磁率 $\mu_1$ 、断面積 $S$ の円柱導体に励磁コイル及び検出コイルを重ねて巻いた場合を考える。励磁コイルに交流電圧 $V$ を印加した場合、励磁コイル内部の磁束 $\Phi_1$ 及び磁束密度 $B_1$ は以下のように表される。

$$\Phi_1 = B_1 S = \mu_1 n I S = \mu_1 n S \frac{V_0}{Z_1} \exp(j\omega t) \quad \dots(1)$$

ここで、 $V_0$ は交流電圧の最大振幅、 $j$ は虚数単位、 $\omega$ は角振動数、 $t$ は時間、 $n$ は単位長さ辺りのソレノイドコイルの巻き数、 $Z_1$ は励磁コイルのインピーダンスである。

励磁コイルにより発生させた磁束の時間変化に伴い、円柱状導体内部には渦電流が生じる。ここで円柱状の導体を1巻きのコイル（インピーダンス $Z_2$ ）と仮定し計算を行う。励磁コイル内部の磁束は導体内部の磁束密度と一致するので、その磁束密度変化により導体内部に誘起される渦電流 $I_2$ は、

$$I_2 = -\frac{d\Phi_1}{dt} \frac{1}{Z_2} \quad \dots(2)$$

となる。ここで、1巻きコイルのリアクタンスは、材料 $M$ 中の水素濃度が $[H]/[M]$ である試料の電気抵抗 $R([H]/[M])$ と比べて十分小さいと仮定し、 $Z_2 = R([H]/[M])$ として上式を以下のように書き直す。

$$I_2 = -\frac{d\Phi_1}{dt} \frac{1}{R([H]/[M])} = \mu_1 n S \frac{1}{R([H]/[M])} \frac{\omega V_0}{Z_1} \exp j\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad \dots(3)$$

渦電流は円柱状試料内部を環状に流れるため、この渦電流により磁束が試料内部に発生する。その磁束 $\Phi_2$ は以下のように記述できる。

$$\Phi_2 = \mu_1 S I_2 = \mu_1^2 n S^2 \frac{1}{R([H]/[M])} \frac{\omega V_0}{Z_1} \exp j\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad \dots(4)$$

式4と式1を比較すると、渦電流により発生する磁束 $\Phi_2$ の位相と、励磁コイルにより発生する磁束 $\Phi_1$ の位相が $\pi/2$ だけ異なることがわかる。つまり、交流磁束計を用いた測定の際に、 $\Phi_1$ と同位相で検出される磁化率に比例する出力と同時に、 $\Phi_1$ に対して $\pi/2$ ずれた位相の出力を測定することで、電気抵抗率に関係した成分を磁化率と同時測定することが可能となる。渦電流により発生した磁束が検出コイルに発生させる誘導起電力 $V_2$ は、

$$V_2 = -\frac{d\Phi_2}{dt} = A \frac{1}{R([\text{H}]/[\text{M}])} \exp j(\omega t - \pi) \quad \dots(5)$$

$$A = \mu_1^2 n S^2 \frac{\omega^2 V_0}{Z_1} \quad \dots(6)$$

と計算できる。以上より、検出コイルに発生した誘導起電力の値が、試料の電気抵抗に反比例することがわかる。また定数項  $A$  は、測定条件、コイルの構造、そして試料の形状等に起因していることから、測定系及び測定条件を固定した場合、 $A$  を  $[\text{H}]/[\text{M}]$  に依存しない定数と見ることが出来る。したがって、 $[\text{H}]/[\text{M}] = 0$  での試料の電気抵抗  $R(0)$  との比電気抵抗  $R([\text{H}]/[\text{M}])/R(0)$  は以下のように書ける。

$$\frac{R([\text{H}]/[\text{M}])}{R(0)} = \frac{V_2(0)}{V_2([\text{H}]/[\text{M}])} \quad \dots(7)$$

つまり、 $A$  について詳細な解析を行わなくても、比電気抵抗は誘導起電力の比を取ることで得られることが判る。

## 2.2 水素化物測定用交流磁束計の概要

使用した測定装置の概略を Fig. 1 に示す。本測定装置は、一般的な交流磁束計[8]と水素吸収放出測定装置を組み合わせた構造をしており、両者は互いに独立に測定可能且つ簡単に取り外し可能な自由度の高い構造となっている。交流磁束計は交流信号発信機 (WF1974, NF 回路設計ブロック)、増幅器 (HSA4051, NF 回路設計ブロック)、2 台のロックインアンプ (LI5640, NF 回路設計ブロック)、そして内径 8 mm、外径 10 mm の石英管に励磁コイル (Primary coil) と検出コイル (Secondary coil) を重ねて巻いた検出部より構成される。この検出部を、もう一方の水素吸収放出測定装置に取り付けられた試料セル (石英セル) に被せることで、水素吸収特性と磁気特性の両方を、試料を大気にさらすことなく測定できる。水素吸収放出測定装置には、石英セルの他に水素ガス供給系、真空用ポンプ、圧力計

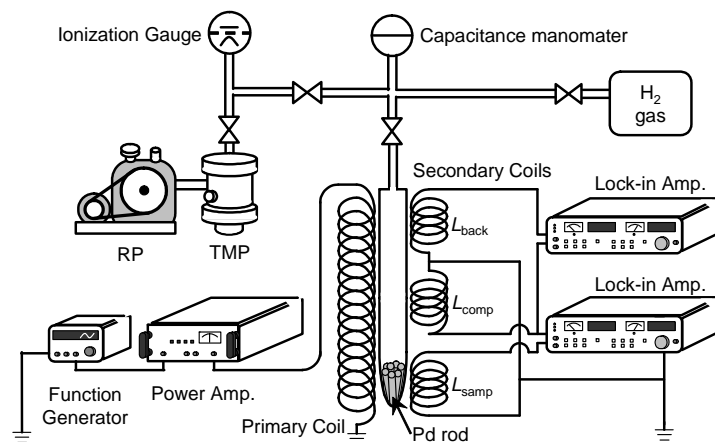


Figure 1. Schematic diagram of alternating-current magnetometer combined with pressure-composition isotherm measurement system.

がつながっている。以上の装置の詳細は既報の文献[7]に記載した。

### 2.3 測定手順

測定試料として、 $1\phi \times 10$  mm の円柱状 Pd (99.9%、田中貴金属工業) を 10 本用意した。この試料を石英セル (内径  $4\phi$ ) 中に詰めて、装置に接続した。その際 10 本の試料が縦に積みあがらないように、つまり 10 本の試料が全て横に並行に並ぶように詰めた。これにより、個々の円柱試料の長軸方向と交流磁場発生方向がほぼ並行になるように配置された。その後、石英セル中を  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下まで排気し、活性化処理として 523 K で 2 h の加熱排気を行った。冷却後の状態を Pd 中の水素濃度が 0 となる点とした。ここから Pd 試料に一定量の  $H_2$  ガスを曝露し、Pd 内の水素と気相の水素ガスが平衡に達するまで、約 2 日間連続して水素ガス圧力及び試料コイルに誘起される誘導起電力を測定した。測定の一例として、始めに水素ガスを 75 kPa のガス圧で曝露した際の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(A)には石英セル内  $H_2$  ガス圧力の時間変化を、Fig. 2(B)には誘導起電力のうち励磁コイルにより発生する磁束より  $\pi/2$  遅れた成分 (Y 成分) の時間変化を示している。 $H_2$  ガス圧力は時間と共に減少し、一方誘導起電力の Y 成分は時間と共に増加する。1 日経過後 (1440 min) にはほぼ変化が見えなくなり、両者とも 2 日目にはほぼ一定の値を示した。これより、2 日後には  $H_2$  ガスと Pd 中の H が平衡に達していると判断した。平衡に達した後、気相の  $H_2$  ガス圧力減少分より Pd 内の水素濃度を見積もった。その後、誘導起電力の絶対値測定 (後述) を行い、得られた値を 2.1. で示した式に従い比電気抵抗に換算した。誘導起電力の測定終了後、523 K で 2 h

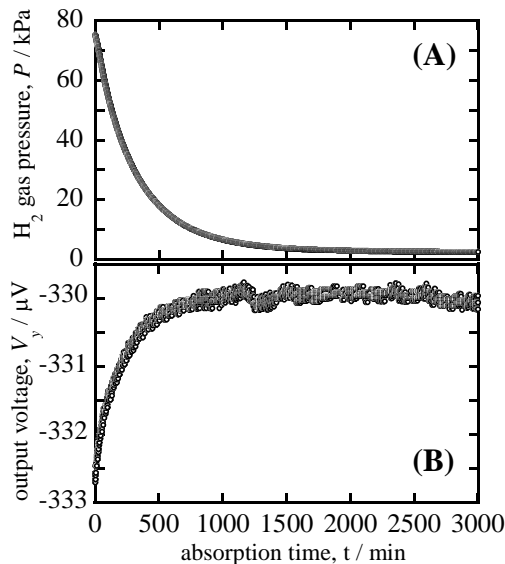


Figure 2. Time dependence of (A) hydrogen gas pressure in quartz tube and (B) out-of-phase induced voltage for Pd rod sample.

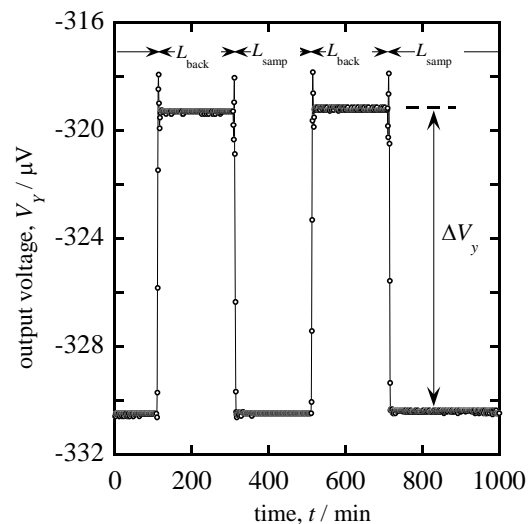


Figure 3. Typical example of the measurement of the absolute value of the out-of-phase induced voltage for Pd rod sample.

の加熱排気を行うことでPd中の水素をすべて排気した。H<sub>2</sub>ガス曝露から加熱による脱水素化までの一連の過程を、様々な初期H<sub>2</sub>ガス圧力にておこなうことで、Pd中水素濃度に対する比電気抵抗変化を得た。交流磁束計による測定は、室温にて励磁コイルに周波数487 Hz、交流振幅V<sub>0</sub> = 5 Vの交流電圧を印加することで行った。

誘導起電力の絶対値測定の概略について以下に説明する。Fig. 2(B)より得られる誘導起電力のY成分は、バックグラウンドの値を含んでいるため、 $t = 0$ からの変化分を誘導起電力の変化として解析する必要がある。しかし、本測定でのバックグラウンドは、測定温度に非常に敏感であることが判明しているため[7]、長時間の時間依存性測定においては、誘導起電力変化の値に大きな誤差を含む可能性がある。そこで、平衡状態においてバックグラウンドの変化を差し引いた誘導起電力の値、つまり誘導起電力の絶対値を得ることとした。以下に絶対値測定の概略を示す。本装置の検出コイルは、予め交流磁場による誘導起電力を差し引くため、2つの同形状のソレノイドコイル (Fig.1中のL<sub>samp</sub>とL<sub>back</sub>)を接続し、片方(L<sub>samp</sub>)に試料を挿入し、もう片方(L<sub>back</sub>)は空にした上で、両者の出力の差分を取るシステムとなっている。このとき、2つのソレノイドコイルは完全に同一形状ではないために、その不完全分がバックグラウンドとして残る。従って時間変化測定時の誘導起電力V<sub>y</sub>は、

$$V_y = V_{Pd} + V_{samp} - V_{back} \quad \dots(8)$$

とかける。ここでV<sub>Pd</sub>はL<sub>samp</sub>内にPdを配置した際に、Pd内に発生した渦電流によりL<sub>samp</sub>に発生する誘導起電力であり、V<sub>samp</sub>は空のL<sub>samp</sub>の誘導起電力、V<sub>back</sub>は空のL<sub>back</sub>の誘導起電力を示す。この式の中の、V<sub>samp</sub> - V<sub>back</sub>がいわゆるバックグラウンド成分である。ここで、試料を一方の検出コイル(L<sub>samp</sub>)からもう一方のコイル(L<sub>back</sub>)に移動すると、出力が変化する。その出力V<sub>y</sub>'は、

$$V_y' = V_{samp} - (V_{Pd}' + V_{back}) \quad \dots(9)$$

となる。ここでV<sub>Pd</sub>'はL<sub>back</sub> Pdを配置した際に、Pd内に発生した渦電流によりL<sub>back</sub>に発生する誘導起電力である。このV<sub>y</sub>'とV<sub>y</sub>の差分をとると、

$$V_y - V_y' = V_{Pd} + V_{Pd}' \quad \dots(10)$$

となり、バックグラウンドを取り除くことが可能となる。実際の装置では、試料の入った石英セルは固定されているため、試料の移動は検出コイルを移動することにより行った。このバックグラウンドを取り除く、いわゆる絶対値測定の一例をFig. 3に示す。Fig. 3の横軸は時間、縦軸は誘導起電力のY成分を示している。またFig. 3上部に記載されているL<sub>samp</sub>及びL<sub>back</sub>は、Fig. 1に示された同名の検出コイル内に試料が位置していることを示している。試料をL<sub>samp</sub>内に配置した際の誘導起電力のY成分の値は、Fig. 2(B)に示した誘導起電力の時間変化で得られた、平衡到達後の値と同じである。そこから試料をL<sub>back</sub>に移動すると、誘導起電力の値が矩形状に変化し、30 sec程度で一定値に落ち着く。そのときの誘導起電力

の値は、移動前の値に比べ約 13  $\mu\text{V}$  大きく、この値を誘導起電力の絶対値とみなした。この試料位置の移動及び測定を2回繰り返し、2回の測定値がほぼ同一となることを確認した。また、測定は約 15 分で終了しており、その間誘導起電力の出力は（試料を動かす場合を除いて）大きく変化しなかった。これより、ここに示した誘導起電力の絶対値測定により、温度変化の影響等による誤差を十分抑えることが出来たといえる。以上の一連の絶対値測定手法は、交流磁化測定で行った手法と同一であり、詳細は文献[7]に記載した。

### 3. 実験結果

Fig. 4 に交流磁束計での絶対値測定で得られた誘導起電力の Y 成分 ( $\Delta V_y$ ) を白丸で、 $\Delta V_y$  より見積もった比電気抵抗 ( $R([\text{H}]/[\text{Pd}])/R(0)$ ) を黒丸でそれぞれ示した。Fig. 4 について、横軸は Pd 中の水素濃度 ( $[\text{H}]/[\text{Pd}]$ ) とし、また左側の縦軸は  $\Delta V_y$ 、右側は  $R([\text{H}]/[\text{Pd}])/R(0)$  のスケールを別々に示した。 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0$  での  $\Delta V_y$  は 14.8  $\mu\text{V}$  であり、 $[\text{H}]/[\text{Pd}]$  が大きくなるに従い  $V_y$  は単調に減少した。Fig. 4 の中には、同一の  $[\text{H}]/[\text{Pd}]$  において 2 回測定を行った値がプロットされている。この 2 回の測定値の差は、全ての測定において 0.3  $\mu\text{V}$  以内であり、この値を本測定での測定誤差とみなした。 $\Delta V_y$  の減少率は、 $[\text{H}]/[\text{Pd}]$  が大きくなるにつれ縮小する傾向が見られ、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0.7$  の水素化物相での  $\Delta V_y$  は、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0$  での  $\Delta V_y$  の 6 割程度に減少した。この減少率は測定誤差とみなせる 0.3  $\mu\text{V}$  と比較して十分大きく、つまりは本装置により試料に誘起された磁束による  $\Delta V_y$  の変化を十分測定可能であるといえる。得られた  $\Delta V_y$  より見積もった  $R([\text{H}]/[\text{Pd}])/R(0)$  は、 $[\text{H}]/[\text{Pd}]$  が大きくなるに従い単調に増加した。また、 $[\text{H}]/[\text{Pd}]$  が大きくなるに従い、僅かに飽和の傾向が見られるが、Fig.4 を見る限りにおいては、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0.7$  で本測定での最大値である  $R([\text{H}]/[\text{Pd}])/R(0) = 1.63$  となった以降も飽和せず増加傾向が続くように見えた。

測定より得られた  $R([\text{H}]/[\text{Pd}])/R(0)$  の値を、過去に報告されている比電気抵抗の値と比較し

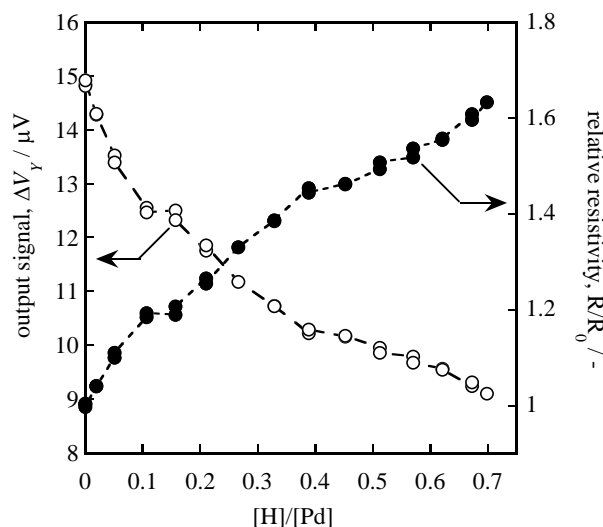


Figure 4. Hydrogen concentration dependence on the output voltage generated from eddy current in Pd rods and relative electrical resistivity calculated from output voltages.

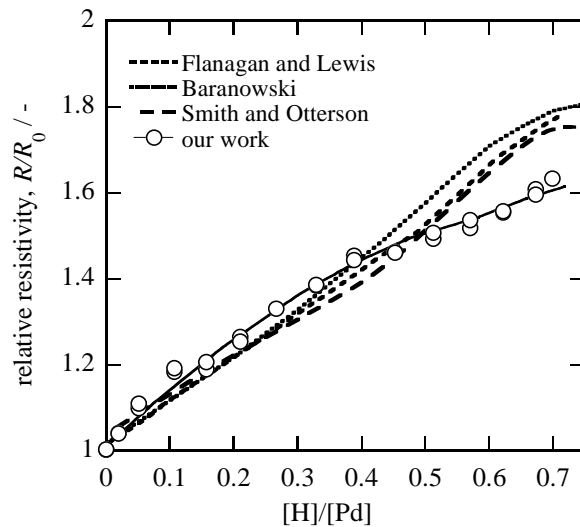


Figure 5. The relative electrical resistivity of Pd-H system reported from several researchers. Long-dashed, short-dashed and dotted lines indicate the result of the relative resistivity measured perviously by other researcher. Solid line is the eye guide

た。Fig. 5 に今回の測定より得られた比電気抵抗、そして文献[9]より得た、電気化学的手法により水素を導入した Pd に対して比電気抵抗の水素濃度依存性を測定した結果をあわせて示す。Fig. 5 中には、過去の測定結果を長破線、短破線、点線で、今回の測定結果を白丸で、また今回の測定結果についてその変化の傾向を実線でそれぞれ示した。過去に行われた測定結果は、 $[H]/[Pd]$ が大きくなるに従い  $R([H]/[Pd])/R(0)$ は単調増加する傾向を示し、 $[H]/[Pd] = 0.7$  で  $R([H]/[Pd])/R(0) = 1.75$  となっている。この傾向は別々の3者の測定でほぼ同一であることから、これら過去に行われた測定結果は十分信頼でき、Pd 水素化物の比電気抵抗を正確に測定していると判断した。今回測定した比電気抵抗の結果は、 $[H]/[Pd]$ が小さい領域において過去の測定結果と同様の傾向を示した。特に  $[H]/[Pd] < 0.5$  では、今回測定した  $R([H]/[Pd])/R(0)$ の値は、過去に測定された値と良く一致した。しかし、 $0.5 < [H]/[Pd]$ では、今回測定した比電気抵抗の値は、過去の測定結果より小さな値となった。この差異は、今回測定試料とした Pd の形状や配置が理想と異なることが原因であると考えている。つまり、解析では試料を1本の円柱と仮定したが、実際の測定では10本の円柱を利用している。そのため、円柱間でも渦電流が流れ磁束を発生させるため、実際の値より大きな誘導起電力が得られたと考えている。文献[10]で行った Pd 粉末を利用した磁化率測定において、粉末状の試料形状では渦電流による影響はかなり小さいと期待されるにも関わらず、実際には誘導起電力の $\Delta V_y$ 出力は $[H]/[Pd]$ の値が大きくなるに従い単調に増加した。この $\Delta V_y$ 出力増加の要因として水素吸収時の体積膨張による粉末粒子間の電気抵抗の改善が示唆されており、つまり Pd 円柱を用いた測定においても円柱間で同様の現象が起こることで結果として誘導起電力が減少したと考えられる。今後は、試料形状の最適化により測定の改善を行い、更には Pd 合金系に対して本測定法を適用していく予定である。

#### 4. まとめ

既存の交流磁束計を用いて、Pd 水素化物の磁化率測定と同時に電気抵抗変化を測定することを試みた。電磁気学の初歩的な解析により、既存の交流磁束計において、交流磁場により誘起される渦電流、渦電流により発生する磁束、そして磁束により発生する誘導起電力の値が、近似的に計算できることを示した。実際に円柱状 Pd の束を試料として、試料に発生する渦電流に起因した誘導起電力が測定できることを示し、またその誘導起電力より比電気抵抗を見積ることが出来ることを示した。得られた比電気抵抗は、水素濃度の増加に伴い単調増加し、また高水素濃度側で飽和の傾向を示した。この結果を、過去に報告されている Pd の比電気抵抗の結果と比較すると、 $[H]/[Pd] < 0.5$  では両者に良い一致が見られたが、 $0.5 < [H]/[Pd]$  では、今回の測定値は過去に報告された値より小さくなった。この原因の一つとして、試料の形状が解析に用いた形状とは異なっていることが考えられた。つまり、交流磁束計を用いて、精度良く比電気抵抗を測定するためには、少なくとも試料の形状を最適化する必要があることが示唆された。

#### Reference

- [1] E. Wicke and H. Brodowsky: G. Alefeld and J. Völkl (Eds.), *Hydrogen in Metals II. Application-oriented Properties*, (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [2] T. B. Flanagan and F. A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 1400.
- [3] P. B. Nagy, *Insight* **52** (2010) 61.
- [4] H. Nakane, *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement* **38** (1989) 438.
- [5] H. Nakane, T. Watanabe, M. Kobayashi and T. Hashimoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **32** (1993) 3199.
- [6] T. Ichikawa, N. Tanaka, H. Nakane, S. Yamazaki and S. Yoshizawa, *Physica C* **357-360** (2001) 248.
- [7] S. Akamaru, M. Hara, and M. Matsuyama, *Review of Scientific Instruments* **83** (2012) 075102.
- [8] M. Nikolo, *American Journal of Physics* **63** (1995) 57.
- [9] F. Di Pascasio et al, *Intermetallics* **11** (2003) 1345.
- [10] S. Akamaru, K. Okazaki, M. Hara and M. Matsuyama, *Ann. Rept. Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama* **31** (2011) 69.





---

---

編集委員	阿部孝之	草開清志
	梶座圭太郎	佐伯淳
	鈴木炎	田口明
	鳥養祐二	波多野雄治
	原正憲	松山政夫

---

---

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 第32巻

---

平成25年5月10日 印刷

平成25年5月31日 発行

編集兼発行者

富山大学水素同位体科学研究センター

富山市五福3190

印刷所 前田印刷株式会社

富山市黒瀬610-7

電話 076-407-1282

**リサイクル適性** (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ  
リサイクルできます。