

JAERI - M
89-142

常温核融合確認実験 (第1報)

1989年10月

化学部・物理部・アイソトープ部共同実験チーム

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷株式会社

常温核融合確認実験（第1報）

日本原子力研究所東海研究所
化学部・物理部・アイソトープ部
共同実験チーム※

（1989年9月12日受理）

平成1年3月下旬の「重水電解法による常温核融合反応」成功の報道以来、原研東海研究所では、化学部、物理部及びアイソトープ部の各研究分野の所員からなる共同実験チームを編成し、反応確認のための実験を行ってきた。

対象にした主な実験項目はつぎのとおりである。

- (i) パラジウムを陰極とする重水電解法における中性子発生率、中性子エネルギー、トリチウム生成量、発熱量の測定、
- (ii) 重水を加圧導入したチタン粒を用いて冷却-昇温法（乾式法）における中性子発生率の測定、ならびに
- (iii) 重水を電解導入したパラジウムのX線及び中性子回折法による構造解析。

これまでに、

- ① 電解法、乾式法のいずれにおいても、中性子発生率は毎秒0.1個以下であること、
- ② 電解法における過剰発熱は観測されないこと及び
- ③ 長時間電解後のパラジウム中には β 相が形成され、 β 相の比率は電解時間とともに増加すること、などを明らかにした。

本報告では、これまでに得た結果を中間報告としてまとめるとともに、今後の課題等についても述べる。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

※共同実験チーム構成員

化学部；立川圓造，平林孝圀，吉田善行，荒殿保幸，木村貴海，青柳寿夫，佐藤 亮，小原和弘
物理部；山内良麿，杉本昌義，峰原英介，大島真澄，船橋 達，本橋治彦，鹿園直基
アイソトープ部；棚瀬正和，加藤岑生

In Search of Cold D-D Nuclear Fusion (I)

Cooperative Researching Team* of
Department of Chemistry, Department of Physics
and Department of Radioisotopes
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 12, 1989)

Since the success of "Cold Nuclear Fusion by the Electrolysis of D_2O " was reported in March, 1989, the experiments for confirming the phenomena have been carried out by the cooperative team of Departments of Chemistry, Physics, and Radioisotopes in JAERI. The following items have been studied;

- (i) The measurements of the neutron emission rate, neutron energy spectrum, tritium yield, and excess heat generation rate during the electrolysis of D_2O using various palladium cathodes,
- (ii) The measurements of neutron emission rate from titanium sponge in pressurized D_2 gas, and
- (iii) The structural analysis of palladium with deuterium loaded electrolytically by X-ray diffraction and neutron diffraction methods.

The results so far proved are as follows;

- ① The neutron emission rate is less than 0.1/sec in both the D_2O -electrolysis and the gas-type experiment,
- ② The excess heat generation is not observed, and
- ③ The β -phase is formed in the palladium by the D_2O -electrolysis and the ratio of the β -phase increases with increasing electrolysis time.

In the present report, the results so far obtained are summarized as

* Members of cooperative researching team;

E. Tachikawa, T. Hirabayashi, Z. Yoshida, Y. Aratono, T. Kimura,
H. Aoyagi, R. Sato, K. Obara (Department of Chemistry),
Y. Yamanouti, M. Sugimoto, E. Minehara, M. Oshima, T. Hunahashi,
H. Motohashi, N. Sikazono (Department of Physics),
M. Tanase, and M. Katoh (Department of Radioisotopes)

a preliminary report and the future work of this study is also described.

Keywords: Cold D-D Nuclear Fusion, Electrolytic Method, Ti/D₂ Gas Phase
Method

目 次

緒 言	1
実験と結果	2
I. パラジウム陰極重水電解法	2
1. 実 験	2
1.1 パラジウム電極	2
1.2 電解質溶液	2
1.3 電解方法	3
1.4 中性子計測	3
1.5 γ 線計測	4
1.6 トリチウムの定量	5
1.7 発熱量測定	5
1.8 電極の構造解析	5
2. 結 果	6
2.1 中性子計測	6
2.2 γ 線計測	6
2.3 トリチウムの定量	6
2.4 発熱量の測定	7
2.5 電極の構造解析	7
II. Ti/D ₂ 乾式法	8
1. 実 験	8
1.1 チタン金属及び重水素	8
1.2 反応容器	8
1.3 試料の調製	8
1.4 冷却-昇温操作	8
1.5 中性子計測	9
2. 結 果	9
考 察	9
1. パラジウム電極	11
2. 電極反応	12
2.1 水素発生反応	12
2.2 リチウムのアンダーポテンシャル析出	13
3. 核融合反応検出法	14
4. パラジウム電極の発熱現象	14
5. パラジウム電極の構造解析	14
6. 今後の課題	15
参考文献	17

Contents

Preface	1
Experimentals and Results	2
I. ELECTROLYTIC METHOD	2
1. Experimental	2
1.1 palladium electrode	2
1.2 electrolyte solution	2
1.3 electrolytic procedure	3
1.4 measurement of neutron emission	3
1.5 measurement of γ -ray emission	4
1.6 measurement of tritium yield	5
1.7 measurement of excess heat generation	5
1.8 structural analysis of Pd/D ₂	5
2. Results	6
2.1 neutron emission	6
2.2 γ -ray emission	6
2.3 tritium yield	6
2.4 excess heat generation	7
2.5 structure of Pd/D ₂	7
II. Ti/D ₂ GAS PHASE METHOD	8
1. Experimental	8
1.1 titanium metal and D ₂ gas	8
1.2 sample container	8
1.3 preparation of Ti/D ₂ sample	8
1.4 procedure of temperature change	8
1.5 measurement of neutron emission	9
2. Results	9
Discussion	9
1. palladium electrode	11
2. electrode reaction	12
2.1 hydrogen evolution reaction	12
2.2 underpotential deposition of lithium	13
3. detection methods of nuclear fusion	14
4. heat generation of D ₂ -loaded palladium	14
5. structure of Pd/D ₂	14
6. future work	15
References	17

緒 言

「パラジウムあるいはチタン金属中に高密度に濃縮された重水素同士の常温付近で核融合する可能性がある」との実験結果が発表されて^[1,2]以来、全世界的な広がりでもって反応を確認するための実験及び理論的検証が継続されている。

今回主に追試・確認の対象とされている常温核融合反応は、その反応度の違いによって次の2種類に大別される。一つは、FleischmannとPonsら^[1]による結果であり、彼らによるパラジウムを陰極とする重水電解実験では、多量の過剰発熱が観測されたこと及び中性子の発生量が発熱量から予測されるより極めてわずかであったことが大きな特徴である。このような過剰発熱を伴う反応を支持する追試結果がテキサスA&M大学、あるいはスタンフォード大学の研究チームによって報告されており^[3]、また、反応の可能性を示唆する理論的裏付けがWallingら^[4]によって提案されている。しかし、結果の再現性等に問題点も多く残されており、反応を確認するには至っていない。一方でこの種の反応を否定する実験結果、理論の報告例が数多く提出されている。^[5-8]

他の一つはJonesら^[2]及びA. De Ninnoら^[9]による実験結果であるが、両者は全く異なった系において核融合反応を検知したと報告している。すなわち、前者はパラジウム陰極電解法によって、後者は加圧法によって重水素を導入した金属チタンを冷却-昇温することによって、それぞれ微量の中性子発生を検出したとしている。また、彼らの実験においては核融合反応による過剰の発熱は観測されていない。この反応を支持する追試結果はこれまでにいくつか報告されており^[3, 10-13]、さらに反応の可能性を示唆する理論的解釈に関する報告^[14-16]もみられる。しかしいずれにしても、この種の常温核融合反応を実験的に裏付けるための結果は十分でなく、いまだに反応は確認されていない状況にある。

原研東海研究所では、FleischmannとPonsら及びJonesらの報告が提示されて以来、化学部、物理部及びアイソトープ部が共同実験チームを編成し、反応確認のための実験を行ってきた。ここでは(i)各種パラジウムを陰極とする重水電解法における中性子発生率、中性子エネルギー、トリチウム生成量及び発熱量の測定、(ii)重水素を加圧導入したチタン粒を用いて冷却-昇温法(乾式法)における中性子発生率の測定及び(iii)重水素を電解導入したパラジウムのX線及び中性子回折法による構造解析、を主な実験対象とした。これまでに、①電解法、乾式法いずれにおいても、中性子発生率は毎秒0.1個以下である、②電解法における過剰発熱は観測されない、及び③長時間電解後のパラジウムは β 相を形成する、などの結果を得た。

本報告では、平成1年度4月から7月までの4ヶ月間に得た実験結果の詳細を中間報告として示すとともに、いくつかの考察と今後の課題等について述べる。

実験と結果

I. パラジウム陰極重水電解法

1. 実験

1.1 パラジウム電極

各種市販パラジウム金属（純度 99.5%以上）を所定の大きさに切断したのち、適宜前処理して用いた。電極の形状、寸法等は次のとおりである。

簿板（厚さ 0.1 mm, 縦 15~20 mm×横 75~100 mm, 圧延成型品）

丸棒（径 5~8 mm, 長 25~40 mm, 押し成型品）

角棒（1.5~10 × 4.7~15 × 20~25 mm, 容積 0.2~2 cm³, 融解成型品）

なお、核融合反応の確率がパラジウム電極の形状に大きく依存するとの Fleischmann と Pons らの指摘^[1]も考慮して、とくに角棒状の電極では大容積のものも採用した。

パラジウムは電解に先立ち、次の 4 種類の方法によって処理した。

- ① 600 °C で約 10 時間、真空脱気（約 10^{-6} torr）した（窒素ガス雰囲気中で保管）。
- ② ①ののち真空容器内に重水素ガスを満たし、パラジウム中に重水素を吸収させた。
- ③ 950 °C で真空脱気したのち、②と同様にパラジウム中に重水素を吸収させた。
- ④ 重水溶液中でパラジウム電極を一定時間正電位に保った。
- ⑤ 市販品を処理しないでそのまま用いた。

1.2 電解質溶液

重水は、① Merck 社製（純度；99.75%）、② 昭和電工社製及び③ MSD ISOTOPES DIVISION OF MERCK FROSST CANADA INC. 製（純度；99.9%）の 3 種類の市販品であり、これらをそのまま使用した。

これに各種塩を溶かして重水電解質溶液を調製した。

- ① 0.1~0.2 M LiOH/D₂O 溶液；試薬特級 LiOH・H₂O を D₂O に溶解した。
- ② 0.1~1.5 M LiOD/D₂O 溶液；金属リチウム（純度 99%以上）を不活性雰囲気グローブボックス中で D₂O に溶解して調製した。酸滴定によって溶液中の LiOD 濃度を決定した。
- ③ 0.5 M LiCl/D₂O 溶液；試薬特級 LiCl を D₂O に溶解した。
- ④ 0.5 M LiCl + 各種金属イオン（pH 1~2）/D₂O 溶液；LiCl 溶液に 10^{-4} ~ 10^{-3} M パラジウム、金、あるいはチタンイオンを含む水溶液を加えて、これをほぼ乾固するまで加温した。残渣を 5 ml D₂O + 12 M HCl 1 ml で溶解したのち、再びほぼ乾固するまで加温した。この残渣溶解-乾固操作を 2 回繰り返した。残渣を D₂O に溶解したのち 12 M HCl で溶液の pH を調整した。

1.3 電解方法

1.3.1 電解セル

用いた電解セルの2例をFig. 1に示した。特に高電流密度で長時間の電解実験には電解液部及び蒸発気相部の冷却が可能なBタイプのセルを用いた。また、陽極にはらせん状の白金線(径0.5あるいは1mm)を用いた。

1.3.2 電 源

電解電流と電圧とに応じてつぎの2種類の電源を用いた。

- ① 北斗電工(株)社製ポテンシオ-ガルバナスタット HA-501型
最大印加電圧; ± 50 V
最大電流; ± 1 A
- ② 高砂製作所製定電圧電流電源 GP 0110-10型
最大電圧; 120 V, 最大電流; 10 A

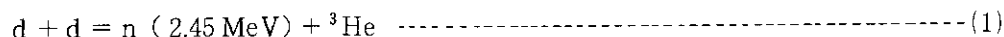
1.3.3 電解条件

つぎの範囲の電流, 電圧及び時間条件で電解した。

電流密度	4 ~ 200 mA/cm ²
電 圧	5 ~ 50 V
電解時間	3 ~ 670 時間

1.4 中性子計測

可能なd-d核融合反応(1)



で発生する高速中性子を①全中性子計数法及び②中性子スペクトル法の2法によって計測した。

1.4.1 全中性子計数法

減速材付きBF₃比例計数管を用いて全中性子計測を行った。検出部(Fig. 2参照)は、円筒型のパラフィン減速材(300φ×410mm)及びBF₃比例計数管(LND, Inc., Type-2029, BF₃ガス40cmHg, 直径25.4mm; 有効長311mm)12本で構成した。BF₃計数管は2組各6本を試料を中心とする同心円上に対称に配置した。検出器部の全体をカドミウム板(厚さ0.5mm), パラフィン(厚さ50mm)及びホウ素を含む水槽(厚さ200mm)で遮蔽し, バックグラウンド中性子を低減した。バックグラウンド計数値は $(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}/\text{sec}$ である。

計測部をFig. 3に示す。全中性子計測は2組の計数管により行い, それぞれの計数値を一定時間毎にプリンタに記録した。また, 各計数管のパルス波高スペクトルをMCAで測定し, 中性子発生 の異方性, BF₃計数管の動作及びノイズ発生の有無を同時に確認した。一例として²⁴¹Am O₂を用いて記録したパルス波高スペクトルをFig. 4に示した。

^{252}Cf 線源で校正した全中性子計数効率は $5.0 \pm 0.2\%$ であった。さらに、中性子の同時発生(バースト)の確認にはレートメータ(時定数; 0.5 sec)の出力を記録するとともに、 BF_3 計数管のアンプ出力の一方を $220 \mu\text{s}$ 固定遅延させて時間波高変換器(TAC)の start 及び stop 信号とし、全時間幅 1 ms でマルチチャンネル時間スペクトルをMCAで測定し同時計数を調べた。バックグラウンド計数値の 3σ を検出下限と定義すると、本装置による中性子発生率の検出限界は毎秒 0.1 回(3時間測定)である。

1.4.2 中性子スペクトル法

測定には直径 12.7 cm, 厚さ 5.08 cm の NE-213 型液体シンチレーターと光電子増倍管 RCA 8854 から成る中性子検出器を用いた。2 台の検出器と電解セルの配置を Fig. 5 に示した。週辺からの γ 線バックグラウンド(例えば ^{40}K の電子捕獲反応(1.46 MeV)や ^{208}Tl の β 崩壊(2.61 MeV)に起因する γ 線)を低減するため、検出器の全立体角の約 96% を厚さ 5 cm の鉛ブロックで遮蔽した。

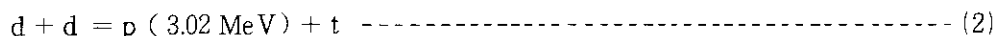
検出器からの信号を増巾したのち、一定のディスクリレベルを越える信号を取り出して計測し、波高スペクトルとして表示した。Fig. 6 に主要回路図を示した。また γ 線による影響を除去するために、中性子と γ 線との波形識別回路を用いた。一例として Am-Be 線源を用いて n- γ 識別効果を調べた結果を Fig. 7 に示したが、両者が効率よく分離出来ることがわかる。この方式により γ 線のバックグラウンドによる影響を約 $1/200$ に軽減できた。測定にあたっては 2 基の検出器による信号を合計したスペクトルの他に、各検出器による波高スペクトル、n- γ 波形識別スペクトル、n- γ 波形識別スペクトルを基に中性子部分にのみウインドウを開いて測定した中性子波形スペクトルを観測した。これによって、ディスクリレベルの変動、n- γ 波形識別の中性子ウインドウ部分のずれ及び中性子、 γ 線ピーク位置の変動を監視した。

同検出器により、タンデム加速器からの重陽子ビーム(7.5 MeV)を用いて $d(d, n)^3\text{He}$ 反応で発生する 2.45 MeV 中性子を測定し、既知の反応微分断面積値を基準に検出効率を決定した。用いた検出器固有の効率は約 15% であった。また、中性子源に対する 2 基の検出器の合計の立体角は全体角の 29% であるため、測定系の全検出効率は 4.4% となる。一般に、単一エネルギーの中性子が示す波高スペクトルは Fig. 8(a) のような矩形状となる。この波高スペクトルでは光電子増倍管の暗電流の影響等によって低波高側ほどバックグラウンドが顕著に増加するため、 $1/2$ 波高 ($E_n/2$) 以上の波高領域のスペクトル(図中斜線部分)から中性子計数値を求めることとするが、このため実効の検出効率は 2.2% となる。

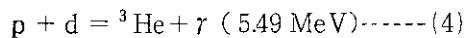
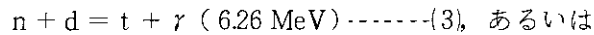
2.45 MeV のエネルギーの中性子の示す波高スペクトルの $E_n/2 \sim E_n$ 領域に対応するバックグラウンド計数値は $2.23 \times 10^{-2}/\text{sec}$ 程度であった。このバックグラウンド値と同じ計数値を検出下限と定義すれば、本装置による中性子発生率の検出限界は毎秒 1 回と見積ることができる。

1.5 γ 線計測

可能な核融合反応(1)式及び次式(2);



で発生する中性子又は陽子は



によって電解溶液中の重水素に捕獲され γ 線を放出する。これを利用して反応(1)あるいは(2)を検出するために、 γ 線スペクトル法によって上記2種類のエネルギーを持った γ 線の検出を試みた。

検出器として20 cm ϕ \times 25 cmのNaIシンチレーション計数管を用いた。検出器部の配置はFig. 5に示した通りである。

1.6 トリチウムの定量

液体シンチレーションカウンター、①パッカード社製TRI-CARB 4530型、②パッカード社製TRI-CARB 2250 CA型、あるいは③アロカ社製LSC-651型、を用いて電解後の溶液中のトリチウム濃度を測定した。なお、装置①及び②はケミルミネッセンスを自動的に補正する機能を持ち、これによりケミルミネッセンス共存下でも正確にトリチウムを定量できる。

実試料の分析では、試料瓶に溶液1 mlを採り、これにNEN Research Products社製液体シンチレータAQUASOL-2 20 mlを加えよく攪はんしたのち、試料をカウンター内に置きシンチレーション強度を測定した。

1.7 発熱量測定

電解セル(A) (Fig. 1参照)を用いて、パラジウム陰極の近傍に設置した熱電対により、電解中の溶液温度を連続測定し、過剰な発熱の有無を検討した。

1.8 電極の構造解析

1.8.1 X線回折法

理学電機社製SG-7型ゴニオメーター及びNaI(Tl)検出器からなる粉末試料用X線回折装置の配置をFig. 9に示す。CuK α 線(Niフィルター付き)の1.5405 ÅのX線を用いた。ゴニオメーターの $\theta \sim 2\theta$ の連続走査(0.5/min)によりデータを自動記録した。試料は非破壊で使用し、測定は室温(20°C)で行った。X線の試料中侵入距離は約58 μm (1/ μ)である。

1.8.2 中性子回折法

3軸型中性子分光器(略称CTNS)及び ${}^3\text{He}$ ガス封入型中性子検出器等で構成される中性子回折装置(JRR-2に設置)の配置をFig. 10に示す。今回の測定ではアナライザー結晶を弾性散乱の条件に設置し、コリメータは全て30分のものを使用した。熱分解黒鉛の(002)反射で得られる1.413 Åの中性子線を用いた。高次反射による1/2波長中性子を除去するため、パイロ黒鉛フィルタを使用した。1/2波長の混入は1%以下である。

検出器のステップ走査方式(0.1/2.4 $\times 10^5$ monitor counts)で記録したデータは計算機に

蓄積した。試料は非破壊で使用し、ゴニオメータの回転軸上で回転させた(3 rev./min)。中性子の試料による吸収はパラジウムによるものが支配的であり、吸収率は約38%である。

2. 結 果

2.1 中性子計測

2.1.1 全中性子計測

8種類の実験(Run-#1~#8)における電極の種類、その前処理法及び電解条件の一覧をTable 1に示す。測定結果の一例として、Run-#7で得た結果を基に作成した1時間毎の計数値の頻度分布ヒストグラムをFig. 11に示した。計数値の分布は破線で示した正規分布曲線とほぼ一致した。また、この分布曲線はバックグラウンド測定で得た結果ともほぼ一致した。これらの結果から、中性子発生率は毎秒0.1回以下であると結論した。

他の7種類の実験結果もこれとほぼ同様であった。

2.1.2 中性子スペクトル

9種類の実験(Run-#9~#17)における電解条件等をTable 2にまとめた。測定結果の一例として、Run-#15の実験で得たスペクトルをFig. 12に示す。2.45 MeVのエネルギーを持った中性子が検出されるべき波高位置を破線で示したが、この領域に明確なスペクトルは観測されない。同様な条件下で測定したバックグラウンドを差し引いたのちのスペクトルもFig. 13に示したが、有意な中性子発生は観測できない。

他の8種類の実験によってもこれと同様な結果が得られた。

2.2 γ 線計測

Run-#13 (Table 2 参照)の実験において測定した γ 線スペクトルをFig. 14に示す。矢印で示した5.4 MeV及び6.26 MeVのエネルギー領域に γ 線ピークは観測されない。

2.3 トリチウムの定量

電解溶液に用いた3種類の重水中のトリチウム量を測定した結果、重水①、②及び③にはそれぞれ、 0.45 ± 0.05 、 3.16 ± 0.25 及び 2.48 ± 0.15 Bq/mlのトリチウムが含まれることが分かった。

電解実験Run-#1及び#2 (Table 1 参照)終了後の電解溶液中のトリチウムを測定した結果は、定量誤差範囲内で重水中のバックグラウンドトリチウム濃度と一致した。また、実験Run-#1に用いたパラジウム電極を重水中で正電位に保ったのち、その重水中のトリチウム量を測定したが、バックグラウンドと有意に差のあるトリチウムは検出されなかった。

なお、0.1 M LiOH重水溶液などを試料とする液体シンチレーション法では、著しいケミルミネッセンスが観測された。電解前及び電解後の溶液を試料とした時の液体シンチレーションスペ

蓄積した。試料は非破壊で使用し、ゴニオメータの回転軸上で回転させた(3 rev./min)。中性子の試料による吸収はパラジウムによるものが支配的であり、吸収率は約38%である。

2. 結 果

2.1 中性子計測

2.1.1 全中性子計測

8種類の実験(Run-#1~#8)における電極の種類、その前処理法及び電解条件の一覧をTable 1に示す。測定結果の一例として、Run-#7で得た結果を基に作成した1時間毎の計数値の頻度分布ヒストグラムをFig. 11に示した。計数値の分布は破線で示した正規分布曲線とほぼ一致した。また、この分布曲線はバックグラウンド測定で得た結果ともほぼ一致した。これらの結果から、中性子発生率は毎秒0.1回以下であると結論した。

他の7種類の実験結果もこれとほぼ同様であった。

2.1.2 中性子スペクトル

9種類の実験(Run-#9~#17)における電解条件等をTable 2にまとめた。測定結果の一例として、Run-#15の実験で得たスペクトルをFig. 12に示す。2.45 MeVのエネルギーを持った中性子が検出されるべき波高位置を破線で示したが、この領域に明確なスペクトルは観測されない。同様な条件下で測定したバックグラウンドを差し引いたのちのスペクトルもFig. 13に示したが、有意な中性子発生は観測できない。

他の8種類の実験によってもこれと同様な結果が得られた。

2.2 γ 線計測

Run-#13 (Table 2参照)の実験において測定した γ 線スペクトルをFig. 14に示す。矢印で示した5.4 MeV及び6.26 MeVのエネルギー領域に γ 線ピークは観測されない。

2.3 トリチウムの定量

電解溶液に用いた3種類の重水中のトリチウム量を測定した結果、重水①、②及び③にはそれぞれ、 0.45 ± 0.05 、 3.16 ± 0.25 及び 2.48 ± 0.15 Bq/mlのトリチウムが含まれることが分かった。

電解実験Run-#1及び#2 (Table 1参照)終了後の電解溶液中のトリチウムを測定した結果は、定量誤差範囲内で重水中のバックグラウンドトリチウム濃度と一致した。また、実験Run-#1に用いたパラジウム電極を重水中で正電位に保ったのち、その重水中のトリチウム量を測定したが、バックグラウンドと有意に差のあるトリチウムは検出されなかった。

なお、0.1 M LiOH重水溶液などを試料とする液体シンチレーション法では、著しいケミルミネッセンスが観測された。電解前及び電解後の溶液を試料とした時の液体シンチレーションスペ

クトル（いずれもケミルミネッセンスによる）の例を Fig. 15(a), (b)に示したが、標準トリチウム水を用いて記録したスペクトル(c)と異なる。本実験では自動補正機能付き液体シンチレーションカウンターを用いることによってケミルミネッセンスの妨害を除去した。また、ケミルミネッセンスは時間とともに減衰することがよく知られているが、その減衰曲線の例を Fig. 16 に示した。シンチレータに水酸化ナトリウム溶液を添加した時に観測されるケミルミネッセンスの経時変化（曲線 a）及び電解操作後の 0.1 M LiOH 重水溶液を試料とした時に観測されるそれ（曲線 b）を示すが、電解後の溶液のケミルミネッセンスの寄与がより大きいことが分かる。

2.4 発熱量の測定

Run-#1 ~ #17 のすべての電解実験において、過剰の発熱は観測されなかった。

2.5 電極の構造解析

2.5.1 X線回折

電解実験 Run-#1, #6, #7, 及び #15 後のパラジウム電極、ならびに電解前のパラジウム金属を試料として測定した回折図形のうち代表的な例を Fig. 17 に示した。なお、Run-#6 の試料については、試料をそのまま用いた結果（表面付近の観察）及び試料を長さ方向の中央付近で切断しその切断面を観察した結果（内部の観察）を示した。これらから空間群 Fm 3 m の面心立方体である α 及び β 相の生成が確認できる。

電解後一週間以上、室温で空气中に放置した試料について得た格子定数値を Table 3 にまとめた。また、試料の電解後放置時間と β 相の格子定数との関係を Table 4 に示した。

また、表面層には α 相のみが形成されている試料についても、内部に α β 相の存在が確認された。 β 相の格子定数に関する J. E. Schirber ら^[17] による測定結果（77°Kにおけるデータ）と比較すると、パラジウム中の重水濃度上限は約 78%と推定できる。

2.5.2 中性子回折

上記 X 線回折実験に用いたものと同じ試料を使用して中性子回折を実施した。測定したデータをもとに Rietveld 法により回折図形を解析した結果を Fig. 18 に示した。図中の点線は実験値、実線は計算値である。計算では重水素が Octahedral site (Fig. 25 参照) にあると仮定して（空間群 Fm 3 m NaCl 型）、重水素の席占有率及び格子定数を求めた。重水素量及び格子定数の最適値を Table 5 に一覧する^[18]。

以上の結果のうち、 β 相中の重水素原子濃度については試料により大きな差が観測されたが、これについては後に考察する。

II. Ti/D₂乾式法

1. 実 験

1.1 チタン金属及び重水素

径が2~12 mmの高純度チタン粒(Aldrich Chemical Co., Inc.製, 純度99.5%以上), 及び昭和電工(株)社製重水素ガス(純度99.8%以上)を用いた。

1.2 反応容器

Ti/D₂ 試料用ステンレス製反応容器をFig. 19に示した。反応管の下端に試料の温度を測定するための熱電対を取り付けた。

1.3 試料調製

反応容器にチタン粒約80 gをアルゴン雰囲気中で採取した。これを真空下($< 10^{-6}$ torr), 600 °Cで2時間保ち, チタンを活性化したのち, 次の4種類の条件で処理した。

条件① チタンを含む容器全体を液体窒素温度で冷却しながら重水素ガス, 9気圧を導入した(Run-#G1)。

条件② ①ののち, 重水素ガスを排気した。容器全体を450 °Cに保ちながら重水素ガスを導入し, 1気圧以下でチタンに重水素を吸収させた。吸収がほぼ飽和に達したのを確認したのち, 容器を液体窒素温度に冷却した。この状態で重水素ガス, 9気圧を導入し, しばらく放置したのち, 容器内の過剰の重水素ガスを排気した。なお, この条件で調製した試料中のTi/D原子比はほぼ1/2であった(Run-#G2)。

条件③ ②ののち, 試料温度を室温と520 °Kの間で昇温-冷却操作を3回繰り返した。試料を液体窒素温度に保ちながら排気した(Run-#G3)。

条件④ ③で調製した試料を室温に保ち重水素ガス, 9気圧を導入したのち, 液体窒素温度に冷却し再び重水素ガス, 9気圧を導入した(Run-#G4)。

1.4 冷却-昇温操作 (Fig. 20 参照)

上記方法で調製した試料を液体窒素温度に冷却したのち, 容器を速やかに中性子計測装置の試料管部 (Fig. 2の電解セルを設置した部分) に置いた。試料管部に液体窒素を満たし, 試料を引続き冷却した。試料管部の液体窒素を自然蒸発させることによって, 試料温度を室温まで上昇させた。経過時間と試料温度との関係曲線の一例をFig. 21に示す。

一回の冷却-昇温操作が終了したのち、再び試料管部に液体窒素を満たし試料が十分に冷却したのを確認したのち、同様に昇温操作を行う。同一の試料について冷却-昇温操作を約10回繰り返した。なお、本文中にはこの冷却-昇温操作回数をサイクル数として書き表した。

1.5 中性子計測

1. 重水電解法の 1.4.1 項に示した装置、方法によって全中性子数を計測した。10 分間毎の計数値をプリンタに記録した。また、各冷却-昇温サイクルにおいて約 12 時間連続して計測を行った。

2. 結 果

実験 Run-#G1~#G4 の条件等を Table 6 に掲げた。

それぞれの実験の昇温サイクルにおける中性子計測結果のうちのいくつかを Fig. 22 に示した。実験 Run-#G1 の第 2, 7 サイクル及び #G3 の第 6 サイクルにおいて昇温開始から 4~5 時間後にバックグラウンド計数値をわずかに超える高い計数値が観測されてはいるが、これが核融合反応による中性子であるかについてはいまのところ明確ではない。Run-#G1 及びバックグラウンド測定によって得た計数値の頻度分布を Fig. 23 に示した。なお、Run-#G1 の実験終了後、試料容器内の圧力は数 torr 以下であり、これは実験中にほとんどすべての重水素がタンに吸収されたことを表している。

以上の全ての実験結果から、中性子発生率は毎秒 0.1 回以下であると結論した。

考 察

常温核融合反応（ここではいわゆるミューオン触媒核融合反応については除外する）に関する最初の論文^(1,2)が公開されるやいなや、この新しいタイプの d-d 核融合反応を確かめようとする実験が世界的広がりですスタートしたのも、科学あるいはエネルギーをはじめとする数多くの分野へのその影響の大きさを考えると当然のことであろう。反応を肯定あるいは否定する実験結果が先を争うように報告されるとともに、反応を裏付けるための幾つかの理論も提案されてきた。現在、数ヶ月間にわたる過熱状態は峠を越したかのように見えるが、しかし、依然として反応の真偽について結論は得られていない。本報告で述べた実験結果を考察するに先立って、まず、(8 月上旬)における世界的な研究の進捗状況を概説する。

さて、この発端となった二つの論文について、現在の評価は概ね次のようである。当初最も衝撃的に受け止められた英国サザンプトン大学 M. Fleischmann と米国ユタ大学 S. Pons による「パラジウム陰極/重水電解時における、大きな過剰発熱を伴う新しい種類の核融合反応」説については、今や否定的な見解が優位を占めている。これは、この種の反応を支持する追試結果が殆どみられないことや、多くの専門家によって指摘されているように、彼らの報文のなかに初歩的なものも含めて幾つかの不備が見出されることなどに依っている。Nature 誌 7 月 6 日号で

一回の冷却-昇温操作が終了したのち、再び試料管部に液体窒素を満たし試料が十分に冷却したのを確認したのち、同様にして昇温操作を行う。同一の試料について冷却-昇温操作を約10回繰り返した。なお、本文中にはこの冷却-昇温操作回数をサイクル数として書き表した。

1.5 中性子計測

1. 重水電解法の 1.4.1 項に示した装置、方法によって全中性子数を計測した。10分間毎の計数値をプリンタに記録した。また、各冷却-昇温サイクルにおいて約12時間連続して計測を行った。

2. 結 果

実験 Run-#G1~#G4 の条件等を Table 6 に掲げた。

それぞれの実験の昇温サイクルにおける中性子計測結果のうちのいくつかを Fig. 22 に示した。実験 Run-#G1 の第 2, 7 サイクル及び #G3 の第 6 サイクルにおいて昇温開始から 4~5 時間後にバックグラウンド計数値をわずかに超える高い計数値が観測されてはいるが、これが核融合反応による中性子であるかについてはいまのところ明確ではない。Run-#G1 及びバックグラウンド測定によって得た計数値の頻度分布を Fig. 23 に示した。なお、Run-#G1 の実験終了後、試料容器内の圧力は数 torr 以下であり、これは実験中にほとんどすべての重水素がタンに吸収されたことを表している。

以上の全ての実験結果から、中性子発生率は毎秒 0.1 回以下であると結論した。

考 察

常温核融合反応（ここではいわゆるミューオン触媒核融合反応については除外する）に関する最初の論文^[1,2]が公開されるやいなや、この新しいタイプの d-d 核融合反応を確かめようとする実験が世界的広がりですスタートしたのも、科学あるいはエネルギーをはじめとする数多くの分野へのその影響の大きさを考えると当然のことであろう。反応を肯定あるいは否定する実験結果が先を争うように報告されるとともに、反応を裏付けるための幾つかの理論も提案されてきた。現在、数ヶ月間にわたる過熱状態は峠を越したかのように見えるが、しかし、依然として反応の真偽について結論は得られていない。本報告で述べた実験結果を考察するに先立って、まず、(8 月上旬)における世界的な研究の進捗状況を概説する。

さて、この発端となった二つの論文について、現在の評価は概ね次のようである。当初最も衝撃的に受け止められた英国サザンプトン大学 M. Fleischmann と米国ユタ大学 S. Ponsらによる「パラジウム陰極/重水電解時における、大きな過剰発熱を伴う新しい種類の核融合反応」説については、今や否定的な見解が優位を占めている。これは、この種の反応を支持する追試結果が殆どみられないことや、多くの専門家によって指摘されているように、彼らの報文のなかに初歩的なものも含めて幾つかの不備が見出されることなどに依っている。Nature 誌 7 月 6 日号で

は、J. Maddox が「終末がみえてきた常温核融合」と題する論説^[7]のなかで、厳しい調子で彼らの実験データの誤りと彼らのとってきた科学者として不適切な行動を糾弾し、「常温核融合は疑いもなく商用エネルギー源とはなりえない」と断定している。

一方、「微量の中性子発生を伴う d-d 核融合反応」を提唱する米国ブリガムヤング大学 S.E. Jones らの説については、その可能性を肯定する見方も多い。事実、重水電解において中性子を検出したとする追試結果が数多く発表されている。我が国でも 6 月の始めに、北海道大学工学部のチームが、反応に特有の 2.45 MeV のエネルギーをもった中性子の発生を示すスペクトルの観測に成功したと公表した^[11]。彼らによると、反応率は約 $10^{-23}/\text{s}/\text{d-d}$ 対であり、Jones らの結果と同程度であった。このような極僅かな確率の核融合反応は当初から指摘されているように殆どエネルギー源としての利用価値は薄いと判断されるが、それらによって純科学的な意義が薄らぐものではない。

さて、この Jones らが提唱している電解法による核融合反応の起こる可能性は、全く原理の異なった次のような実験結果が発表されるに至ってさらに真実味を帯びてきた。4 月半ばにイタリアのフラスカチ研究所の De Ninno らは、重水素を気相から加圧導入したチタン粒を繰り返し冷却-昇温した時、中性子の放出を観測したと発表した^[9]。さらに、5 月下旬にサンタフェで開催された米国エネルギー省主催の「低温核融合現象」ワークショップでは、ロスアラモス研究所のグループから、De Ninno らの結果と類似した中性子検出結果が報告され^[3,13]、大きな話題を呼んだ。

去る 8 月 10 日 (1989)、来日中のロスアラモス研究所の H.O. Menlove は原研東海研究所において彼らの実験結果に関する講演を行った。彼は、上記サンタフェ会議で発表したロスアラモス研究所とブリガムヤング大学 Jones との共同研究のリーダー格である。講演で示された内容を要約すると次のようである。まず、加圧法によって重水素を導入したパラジウム、チタン、バナジウム、チタン合金等を冷却-昇温した時、12 回中の 5 回の実験において中性子の発生を観測した。特に試料の昇温過程において、100 マイクロ秒以下の短時間中に急激に噴出する中性子バーストを、さらに室温付近では長時間にわたって定常的な中性子放出を観測している。また、注目すべきことに軽水素と重水素を混合して加圧導入した場合にも同様な中性子バーストを確認した。さらに、彼らはパラジウム、チタン、バナジウム等を陰極とする重水電解過程においても中性子バーストが起こったと報告した。彼らの実験では 16 ~ 18 本の ^3He 検出器を用いて高い効率で微量中性子の検出を可能とするとともに、同時計数法によってバーストの検出に成功したことが特色である。しかし同時に、反応を確実に再現する条件をまだ把握しておらず、かつ発生する中性子数も極めて少ないので、反応に影響を与えている因子の詳細な検討、あるいは中性子のエネルギー測定等が今後に残された課題であると指摘している。

この種の低い確率でおこる反応を理論的に説明する機構が幾つか提案されている。宇宙線ミューオンが高密度の重水素を含む固体中に注入され、これを媒体として反応が起こるといふ説、あるいは、固体中にある条件下で発生するマイクロクラックの電場により、付近に存在する重水素イオンが加速され、これによって d-d 反応が起こるといふ説などがある。後者は、上記の中性子バースト現象を説明するのに合理的な機構として注目されている。

一方では、Jones らが提案した低い確率の反応さえも否定する実験結果の報告例も多い^[3,19-22]。

Nature 誌 7 月 6 日号にはエール大学 M. Gai らが、最大限の注意を払った放射線計測法を用いて電解実験を行った結果を発表したが、Jones らの検出した値の 50 分の 1 程度の中性子及び γ 線も検出することはできず、反応の確率は $10^{-25}/\text{s}/\text{d-d}$ 対以下であると結論している^[19]。

さて我が国においては、6 月に入ってから幾つかの研究グループによって Jones らの説を支持するような結果が出始めているが、明確な根拠を与えるような実験結果は数少ない。7 月 31 日 (1989) に、電気化学協会主催のミニシンポジウム「常温核融合と電気化学」(於経団連会館ホール) が開催され、合計 16 件の研究報告があった。

Fleischmann & Pons 説に対する現状評価を反映してか、電解時の発熱量測定を対象とした実験の報告は 1 件のみであり、殆どの実験が微量中性子の検出に集中していた。微量の中性子をバックグラウンドと区別しながら測定することの困難さが強調されるなかで、先に述べた北大工学部で行われた実験によって明確な中性子スペクトルが観測された結果^[11] が注目された。当研究グループでは、実験を地下室で行うことにより、バックグラウンドを低減するとともに気温変動による測定系のドリフトを極力抑えることによって、微量中性子の検出に成功したと報告した。さらに、従来の中性子検出器を用いる計測法とは別に、フィッシュントラック法により高感度で中性子を検出したという報告があった。青山学院大学理工学部からの報告によると、約 $10^{-24}/\text{s}/\text{d-d}$ 対の確率で起こる反応をバックグラウンドの数倍のトラック数として観測した結果が示された。電解方法にも多くの工夫が加えられているが、大阪大学工学部の実験では、電流パルスを重ねた定電流電解法を採用することによって、バックグラウンドと有意の差を持つ中性子を検出したとの報告があった。その他、パラジウム、チタンの他に、水素吸蔵合金をはじめとする各種合金材料を陰極とする電解実験等が幅広く進められている。さらに、気相からの加圧法による実験結果もあり、東京農工大らの共同実験では、ランタン-ニッケル合金を用いた加圧法実験において発生頻度は低いものの異常な中性子計数値を観測したと報告された。また、電解後の電極の構造解析に関する研究も多く、固体中の重水素の特異的挙動、電極表面状態等についての基礎検討が必要であることが示された。さらに、電気化学の基礎的見地から電解溶液の選択、電解方法に関するコメントも提出され、系統的な基礎研究の重要性が強調された。

さて、前節までに述べたように、原研の化学、物理、アイソトープ部の共同実験チームによる実験では、パラジウム、チタン電極の形状や処理法、電解溶液組成、電流と電圧、電解時間等考慮すべき要因を様々に変化させ電解実験を行ったが、中性子、 γ 線、過剰発熱、トリチウムいずれの測定結果からも反応を確認するに至っていない。現時点では中性子発生率は毎秒 $0.1\text{回}/\text{cm}^3$ Pd 以下であると結論した。さらに、チタン粒を用いた加圧導入法による実験においてもバックグラウンドと有意差のある中性子は検出されなかった。以上の知見をもとに、2, 3 の考察と今後の課題等について以下に記す。

1. パラジウム電極

パラジウム表面での電解反応や、生成した重水素のパラジウム中で挙動を大きく左右する要因と考えられる電極の形状及び前処理法について、これまでのところ系統的に取り扱った報告はみられない。これに関連する幾つかの指摘があるがいずれも断片的である。即ち、電極の形状につ

Nature 誌 7月6日号にはエール大学 M. Gai らが、最大限の注意を払った放射線計測法を用いて電解実験を行った結果を発表したが、Jones らの検出した値の50分の1程度の中性子及び γ 線も検出することはできず、反応の確率は $10^{-25}/s/d-d$ 対以下であると結論している^[19]。

さて我が国においては、6月に入ってから幾つかの研究グループによって Jones らの説を支持するような結果が出始めているが、明確な根拠を与えるような実験結果は数少ない。7月31日(1989)に、電気化学協会主催のミニシンポジウム「常温核融合と電気化学」(於経団連会館ホール)が開催され、合計16件の研究報告があった。

Fleischmann & Pons 説に対する現状評価を反映してか、電解時の発熱量測定を対象とした実験の報告は1件のみであり、殆どの実験が微量中性子の検出に集中していた。微量の中性子をバックグラウンドと区別しながら測定することの困難さが強調されるなかで、先に述べた北大工学部で行われた実験によって明確な中性子スペクトルが観測された結果^[11]が注目された。当研究グループでは、実験を地下室で行うことにより、バックグラウンドを低減するとともに気温変動による測定系のドリフトを極力抑えることによって、微量中性子の検出に成功したと報告した。さらに、従来の中性子検出器を用いる計測法とは別に、フィッシュントラック法により高感度で中性子を検出したという報告があった。青山学院大学理工学部からの報告によると、約 $10^{-24}/s/d-d$ 対の確率で起こる反応をバックグラウンドの数倍のトラック数として観測した結果が示された。電解方法にも多くの工夫が加えられているが、大阪大学工学部の実験では、電流パルスを重ねた定電流電解法を採用することによって、バックグラウンドと有意の差を持つ中性子を検出したとの報告があった。その他、パラジウム、チタンの他に、水素吸蔵合金をはじめとする各種合金材料を陰極とする電解実験等が幅広く進められている。さらに、気相からの加圧法による実験結果もあり、東京農工大らの共同実験では、ランタン-ニッケル合金を用いた加圧法実験において発生頻度は低いものの異常な中性子計数値を観測したと報告された。また、電解後の電極の構造解析に関する研究も多く、固体中の重水素の特異的挙動、電極表面状態等についての基礎検討が必要であることが示された。さらに、電気化学の基礎的見地から電解溶液の選択、電解方法に関するコメントも提出され、系統的な基礎研究の重要性が強調された。

さて、前節までに述べたように、原研の化学、物理、アイソトープ部の共同実験チームによる実験では、パラジウム、チタン電極の形状や処理法、電解溶液組成、電流と電圧、電解時間等考慮すべき要因を様々に変化させ電解実験を行ったが、中性子、 γ 線、過剰発熱、トリチウムいずれの測定結果からも反応を確認するに至っていない。現時点では中性子発生率は毎秒 $0.1\text{回}/\text{cm}^3$ Pd以下であると結論した。さらに、チタン粒を用いた加圧導入法による実験においてもバックグラウンドと有意差のある中性子は検出されなかった。以上の知見をもとに、2、3の考察と今後の課題等について以下に記す。

1. パラジウム電極

パラジウム表面での電解反応や、生成した重水素のパラジウム中で挙動を大きく左右する要因と考えられる電極の形状及び前処理法について、これまでのところ系統的に取り扱った報告はみられない。これに関連する幾つかの指摘があるがいずれも断片的である。即ち、電極の形状につ

いては、Fleischmann と Pons らの実験では、核融合によると考えられる過剰発熱はパラジウム電極の容積が増すにつれて顕著であると報告している^[1]。また、パラジウム金属は溶融法によって調製したもののほうが適するとの指摘もある。一方、電解電流密度が重要な因子であるとの観点から、微小な電極を用いて中性子の検出に成功した結果も報告されており^[3]、統一見解はない。また、北大工学部チームの報告^[11]などに見られるように、電解に先立ってパラジウムを十分に高温で処理し、重水素の吸収に対してこれを活性化しておくことが不可欠であることが指摘されている一方で、電極前処理を主な要因としない報告例もみられる^[13]。

本確認実験ではこれらの情報を考慮して、種々の形状の電極を各種方法で処理して用いることとした。用いたパラジウム電極の形状、処理法を大きく分けると、①押し出し成型した薄板及び丸棒状と融解成型した角棒状のもの、②容積が0.2から2cm³までのもの、③前処理しないものと高温脱気後重水素を気相からある程度吸収させ処理したもの、である。

高温処理操作では、パラジウム角棒を石英製反応容器中で950℃で5～6時間真空脱気し（到達真空度；10⁻⁵ torr）冷却した後、重水素ガス（約1気圧）を反応間内に満たし、圧力変化を観測しながら重水素吸収量がほぼ平衡に達するまで放置した（十数時間で圧力がほぼ一定になる）。その後同様にして、高温での真空脱気－室温での重水素吸収操作を計3回繰り返したが、パラジウム金属が重水素を吸収する度合いはこの操作を繰り返すことによって徐々に増した。一例として、融解成型したパラジウム金属を試料とした場合、第1、2及び3回の操作後の重水素吸収量はそれぞれ、 8.6×10^{-5} 、 2.4×10^{-4} 及び 3.4×10^{-4} mol/g. Pdであった。計3回の操作後に吸収された重水素は、約0.07 D/Pd 原子比に対応する。なお、このようにして処理したパラジウム金属を空気にさらした時、金属の発熱及び水の生成が確認された。

核融合反応に及ぼす高温脱気－重水素吸収前処理法の有効性についてはいまのところ明確ではないが、少なくともパラジウムを処理した後に空气中で電解セルへの取り付け等の操作中にパラジウムが軽水素を取込む量を低減化するのに有効であると考えられる。

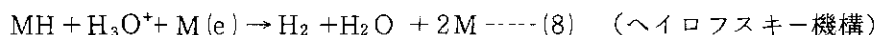
2. 電極反応

2.1 水素発生反応^[23]

金属電極上での水素発生反応は幾つかの素過程より成り立つ。その初期過程は(5)あるいは(6)式の放電過程である。ここでM(e)は電子伝導性の金属電極を表す。



生成した吸着水素原子MHは(7)あるいは(8)式のいずれかの過程を経て水素分子を形成し電極表面領域から離脱する。



金属電極上での水素発生反応がいずれの経路で進行するかは、電極表面と吸着水素原子との結合力の強さ等によって異なり、また、反応の律速段階もそれに大きく依存する。

いては、Fleischmann と Pons らの実験では、核融合によると考えられる過剰発熱はパラジウム電極の容積が増すにつれて顕著であると報告している^[1]。また、パラジウム金属は熔融法によって調製したもののほうが適するとの指摘もある。一方、電解電流密度が重要な因子であるとの観点から、微小な電極を用いて中性子の検出に成功した結果も報告されており^[3]、統一見解はない。また、北大工学部チームの報告^[11]などに見られるように、電解に先立ってパラジウムを十分に高温で処理し、重水素の吸収に対してこれを活性化しておくことが不可欠であることが指摘されている一方で、電極前処理を主な要因としない報告例もみられる^[13]。

本確認実験ではこれらの情報を考慮して、種々の形状の電極を各種方法で処理して用いることとした。用いたパラジウム電極の形状、処理法を大きく分けると、①押し出し成型した薄板及び丸棒状と融解成型した角棒状のもの、②容積が0.2から2cm³までのもの、③前処理しないものと高温脱気後重水素を気相からある程度吸収させ処理したもの、である。

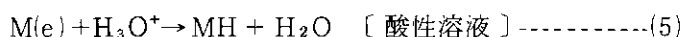
高温処理操作では、パラジウム角棒を石英製反応容器中で950℃で5～6時間真空脱気し（到達真空度；10⁻⁵ torr）冷却した後、重水素ガス（約1気圧）を反応間内に満たし、圧力変化を観測しながら重水素吸収量がほぼ平衡に達するまで放置した（十数時間で圧力がほぼ一定になる）。その後同様にして、高温での真空脱気－室温での重水素吸収操作を計3回繰り返したが、パラジウム金属が重水素を吸収する度合いはこの操作を繰り返すことによって徐々に増した。一例として、熔融成型したパラジウム金属を試料とした場合、第1、2及び3回の操作後の重水素吸収量はそれぞれ、 8.6×10^{-5} 、 2.4×10^{-4} 及び 3.4×10^{-4} mol/g. Pdであった。計3回の操作後に吸収された重水素は、約0.07 D/Pd 原子比に対応する。なお、このようにして処理したパラジウム金属を空気にさらした時、金属の発熱及び水の生成が確認された。

核融合反応に及ぼす高温脱気－重水素吸収前処理法の有効性についてはいまのところ明確ではないが、少なくともパラジウムを処理した後に空気中で電解セルへの取り付け等の操作中にパラジウムが軽水素を取込む量を低減化するのに有効であると考えられる。

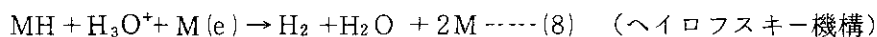
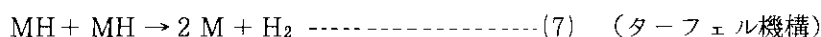
2. 電極反応

2.1 水素発生反応^[23]

金属電極上での水素発生反応は幾つかの素過程より成り立つ。その初期過程は(5)あるいは(6)式の放電過程である。ここでM(e)は電子伝導性の金属電極を表す。



生成した吸着水素原子MHは(7)あるいは(8)式のいずれかの過程を経て水素分子を形成し電極表面領域から離脱する。



金属電極上での水素発生反応がいずれの経路で進行するかは、電極表面と吸着水素原子との結合力の強さ等によって異なり、また、反応の律速段階もそれに大きく依存する。

したがって、反応機構、反応速度とも各金属に固有のものである。

さて、パラジウム電極表面での水素発生反応は古くから研究されており、一般に放電ののち再結合過程（ターフェル機構(7))を経て進むこと及び酸性溶液中では放電過程は十分に速く全反応は水素原子の再結合過程によって律速されることがよく知られている。したがって、酸性水溶液中での陰極電解中のパラジウム表面は十分に多量の吸着水素原子で覆われており、このことがパラジウム金属中に高密度の水素（あるいは、重水電解では重水素）が吸収されることの原理である。一方、アルカリ性溶液中パラジウム電極での水素発生反応の研究は十分とはいえないが、反応がヘイロフスキー機構を経由し、電気化学的脱離過程(8)、あるいは放電過程(6)によって律速されると考えられている。この観点からすると、アルカリ性電解質溶液を用いるより酸性溶液を用いるほうが、パラジウム電極内により高密度に水素（重水素）を導入しうることが推測される。以上の観点から、電解質溶液として酸性からアルカリ性に及ぶ各種電解質溶液を検討する必要がある。

さらにチタン電極上での水素発生反応は、最も吸着水素原子量を高く保つことのできるターフェル機構を律速段階としないことが知られている。したがって、チタン電極を用いる実験では、電解溶液中にパラジウム等の微量イオンを共存させてチタン表面をこれら金属薄膜で覆い、パラジウム等の薄膜表面で生成する吸着水素原子をチタン電極中に効率よく吸収させることが必要と考えられる。このためとくにチタン電極を用いる場合には、溶液中に各種金属イオンを共存させる必要があると考えられる。

2.2 リチウムのアンダーポテンシャル析出

水溶液中におけるリチウムの標準酸化還元電位は -3.045 V 対 $\text{NHE}^{[24]}$ と極めて負であるため、



通常の水溶液系電解においては電極表面に析出することはほとんどなく、したがって溶液中電解質としてリチウムイオンは不可欠とは考えられない。にもかかわらず、重水電解中の過剰発熱を観測したとする報告^[3]において、リチウムが反応になんらかの寄与をしていることを示唆する結果が示された。また、電解後の電極表面の分析結果からリチウム析出層を確認した情報もある。パラジウム電極表面でのリチウムの電解析出が起こるとすれば、それはアンダーポテンシャル析出(UPD)機構によって解釈が可能である。

UPDはある金属電極上に異種金属イオンが析出するときに観測される現象であり、これまでに多くの系で確認されている^[25,26]。これは、電極表面に単原子層からせいぜい数原子層までの微量の金属が析出する電位が、通常の標準酸化還元電位から予測される電位よりも正であるような現象を表すもので、そのときの電位シフトをアンダーポテンシャル(ΔU)と称している。 ΔU の大きさを定量的に取り扱った報告は数多いが、一般的には ΔU は電極金属と析出金属との化学結合力を反映していると考えられている。D.M. Kolbらは多くの電極金属/析出金属の系で実測された ΔU との両金属の仕事関数値($\Delta\phi$)との間につきのような簡単な相関があることを見出している^[25]。

$$\Delta U = 0.5 \Delta\phi / e \text{-----}(10)$$

Li 及び Pd 金属の仕事関数値がそれぞれ 3.10 及び 5.00 eV^[27] であるとすれば(10)式よりパラジウム電極上へのリチウムの電解析出電位は標準酸化還元電位より 1 V 程度正の約 -2 V 対 NHE となる ($\Delta U = 0.95$ V)。このように、特に水素発生電位が負のアルカリ性溶液中からは、パラジウム陰極上にリチウムが析出する可能性がある。

3. 核融合反応検出法

上で述べたように、d-d 核融合反応(1)及び(2)を検出するには、発生すると考えられる中性子、 γ 線、トリチウム、あるいは熱を検出する手法がある。上述したように、中性子計測法によると毎秒 0.1 回以上の反応を検出する。

一方、 γ 線計測法、トリチウム定量法、及び発熱量測定法では中性子測定法ほど高感度な反応の検出は困難で、それらの検出下限はそれぞれ、10、 10^4 及び 10^9 回/秒程度と評価される。これは、 γ 線法では γ 線放出反応(3)及び(4)の断面積が小さいこと及び周辺からのバックグラウンドが無視し得ないこと、トリチウム法では重水中にかなり多量のトリチウムが含まれており微量のトリチウム生成を確認することが困難であること及び熱量測定法では電解によって発生するジュール熱のため微小な発熱量の評価が困難であることなどによる。

これを考慮して本実験では、微量中性子の検出に主眼を置いている。

4. パラジウム電極の発熱現象

長時間の重水中電解ののちパラジウム電極を電解質溶液から取り出し、そのまま空气中に放置しておくと、まもなくパラジウムが激しく発熱する場合がある。その発熱はかなり長時間継続し(少なくとも十分間)、ときには金属が赤熱するまでも達する。また、発熱中のパラジウムをガラス製試験管に移すと、冷えたガラス管壁に多量の水滴が形成されるのが観察できる。このことは、発熱がパラジウム表面における重水素原子と空气中酸素との結合反応によるものであることを示唆する。

Fleischmann & Pons らが観測している過剰発熱現象もこの種の化学反応によるとする説は多い。上記実験事実も考慮すると、重水電解中にパラジウム電極の一部が空気と接触するような条件にあれば、そこで重水素-酸素間の結合反応が起こる可能性は十分にあると考えられる。

5. パラジウム電極の構造解析

電解実験後のパラジウムは約 10% も外形寸法が増し、また、表面には肉眼で観察できる亀裂が生じるなど(一例を Fig. 24 に示す)、顕著な変化がみられた。そのため電解後の電極の構造を X線回折及び中性子回折法によって調べた。X線回折法は格子定数の精密測定に適し、また操作も容易であるが、Pd/D 結晶中で電子密度の小さい D 原子の位置に関する情報を得るには適さない。一方中性子回折法では Pd と D との中性子に対する散乱振幅がそれぞれ 6.0×10^{-13} 及び 6.4×10^{-13} cm と同程度であるため、D に関する情報が得られやすいという利点がある。本研究ではそれぞ

Li 及び Pd 金属の仕事関数値がそれぞれ 3.10 及び 5.00 eV^[27] であるとすれば(10)式よりパラジウム電極上へのリチウムの電解析出電位は標準酸化還元電位より 1 V 程度正の約 -2 V 対 NHE となる ($\Delta U = 0.95$ V)。このように、特に水素発生電位が負のアルカリ性溶液中からは、パラジウム陰極上にリチウムが析出する可能性がある。

3. 核融合反応検出法

上で述べたように、d-d 核融合反応(1)及び(2)を検出するには、発生すると考えられる中性子、 γ 線、トリチウム、あるいは熱を検出する手法がある。上述したように、中性子計測法によると毎秒 0.1 回以上の反応を検出する。

一方、 γ 線計測法、トリチウム定量法、及び発熱量測定法では中性子測定法ほど高感度な反応の検出は困難で、それらの検出下限はそれぞれ、 10 、 10^4 及び 10^9 回/秒程度と評価される。これは、 γ 線法では γ 線放出反応(3)及び(4)の断面積が小さいこと及び周辺からのバックグラウンドが無視し得ないこと、トリチウム法では重水中にかなり多量のトリチウムが含まれており微量のトリチウム生成を確認することが困難であること及び熱量測定法では電解によって発生するジュール熱のため微小な発熱量の評価が困難であることなどによる。

これを考慮して本実験では、微量中性子の検出に主眼を置いている。

4. パラジウム電極の発熱現象

長時間の重水中電解ののちパラジウム電極を電解質溶液から取り出し、そのまま空气中に放置しておくと、まもなくパラジウムが激しく発熱する場合がある。その発熱はかなり長時間継続し(少なくとも十分間)、ときには金属が赤熱するまでも達する。また、発熱中のパラジウムをガラス製試験管に移すと、冷えたガラス管壁に多量の水滴が形成されるのが観察できる。このことは、発熱がパラジウム表面における重水素原子と空气中酸素との結合反応によるものであることを示唆する。

Fleischmann & Pons らが観測している過剰発熱現象もこの種の化学反応によるとする説は多い。上記実験事実も考慮すると、重水電解中にパラジウム電極の一部が空気と接触するような条件にあれば、そこで重水素-酸素間の結合反応が起こる可能性は十分にありとえられる。

5. パラジウム電極の構造解析

電解実験後のパラジウムは約 10% も外形寸法が増し、また、表面には肉眼で観察できる亀裂が生じるなど(一例を Fig. 24 に示す)、顕著な変化がみられた。そのため電解後の電極の構造を X線回折及び中性子回折法によって調べた。X線回折法は格子定数の精密測定に適し、また操作も容易であるが、Pd/D 結晶中で電子密度の小さい D 原子の位置に関する情報を得るには適さない。一方中性子回折法では Pd と D との中性子に対する散乱振幅がそれぞれ 6.0×10^{-13} 及び 6.4×10^{-13} cm と同程度であるため、D に関する情報が得られやすいという利点がある。本研究ではそれぞ

Li 及び Pd 金属の仕事関数値がそれぞれ 3.10 及び 5.00 eV^[27] であるとすれば(10)式よりパラジウム電極上へのリチウムの電解析出電位は標準酸化還元電位より 1 V 程度正の約 -2 V 対 NHE となる ($\Delta U = 0.95 \text{ V}$)。このように、特に水素発生電位が負のアルカリ性溶液中からは、パラジウム陰極上にリチウムが析出する可能性がある。

3. 核融合反応検出法

上で述べたように、d-d 核融合反応(1)及び(2)を検出するには、発生すると考えられる中性子、 γ 線、トリチウム、あるいは熱を検出する手法がある。上述したように、中性子計測法によると毎秒 0.1 回以上の反応を検出しうる。

一方、 γ 線計測法、トリチウム定量法、及び発熱量測定法では中性子測定法ほど高感度な反応の検出は困難で、それらの検出下限はそれぞれ、10、 10^4 及び 10^9 回/秒程度と評価される。これは、 γ 線法では γ 線放出反応(3)及び(4)の断面積が小さいこと及び周辺からのバックグラウンドが無視し得ないこと、トリチウム法では重水中にかなり多量のトリチウムが含まれており微量のトリチウム生成を確認することが困難であること及び熱量測定法では電解によって発生するジュール熱のため微小な発熱量の評価が困難であることなどによる。

これを考慮して本実験では、微量中性子の検出に主眼を置いている。

4. パラジウム電極の発熱現象

長時間の重水中電解のちパラジウム電極を電解質溶液から取り出し、そのまま空気中に放置しておくと、まもなくパラジウムが激しく発熱する場合がある。その発熱はかなり長時間継続し(少なくとも十分間)、ときには金属が赤熱するまでも達する。また、発熱中のパラジウムをガラス製試験管に移すと、冷えたガラス管壁に多量の水滴が形成されるのが観察できる。このことは、発熱がパラジウム表面における重水素原子と空气中酸素との結合反応によるものであることを示唆する。

Fleischmann & Pons らが観測している過剰発熱現象もこの種の化学反応によるとする説は多い。上記実験事実も考慮すると、重水電解中にパラジウム電極の一部が空気と接触するような条件にあれば、そこで重水素-酸素間の結合反応が起こる可能性は十分にあると考えられる。

5. パラジウム電極の構造解析

電解実験後のパラジウムは約 10% も外形寸法が増し、また、表面には肉眼で観察できる亀裂が生じるなど(一例を Fig. 24 に示す)、顕著な変化がみられた。そのため電解後の電極の構造を X 線回折及び中性子回折法によって調べた。X 線回折法は格子定数の精密測定に適し、また操作も容易であるが、Pd/D 結晶中で電子密度の小さい D 原子の位置に関する情報を得るには適さない。一方中性子回折法では Pd と D との中性子に対する散乱振幅がそれぞれ 6.0×10^{-13} 及び 6.4×10^{-13} cm と同程度であるため、D に関する情報が得られやすいという利点がある。本研究ではそれぞ

Li 及び Pd 金属の仕事関数値がそれぞれ 3.10 及び 5.00 eV^[27] であるとすれば(10)式よりパラジウム電極上へのリチウムの電解析出電位は標準酸化還元電位より 1 V 程度正の約 -2 V 対 NHE となる ($\Delta U = 0.95 \text{ V}$)。このように、特に水素発生電位が負のアルカリ性溶液中からは、パラジウム陰極上にリチウムが析出する可能性がある。

3. 核融合反応検出法

上で述べたように、d-d 核融合反応(1)及び(2)を検出するには、発生すると考えられる中性子、 γ 線、トリチウム、あるいは熱を検出する手法がある。上述したように、中性子計測法によると毎秒 0.1 回以上の反応を検出する。

一方、 γ 線計測法、トリチウム定量法、及び発熱量測定法では中性子測定法ほど高感度な反応の検出は困難で、それらの検出下限はそれぞれ、 10 、 10^4 及び 10^9 回/秒程度と評価される。これは、 γ 線法では γ 線放出反応(3)及び(4)の断面積が小さいこと及び周辺からのバックグラウンドが無視し得ないこと、トリチウム法では重水中にかなり多量のトリチウムが含まれており微量のトリチウム生成を確認することが困難であること及び熱量測定法では電解によって発生するジュール熱のため微小な発熱量の評価が困難であることなどによる。

これを考慮して本実験では、微量中性子の検出に主眼を置いている。

4. パラジウム電極の発熱現象

長時間の重水中電解ののちパラジウム電極を電解質溶液から取り出し、そのまま空気中に放置しておくと、まもなくパラジウムが激しく発熱する場合がある。その発熱はかなり長時間継続し(少なくとも十分間)、ときには金属が赤熱するまでも達する。また、発熱中のパラジウムをガラス製試験管に移すと、冷えたガラス管壁に多量の水滴が形成されるのが観察できる。このことは、発熱がパラジウム表面における重水素原子と空气中酸素との結合反応によるものであることを示唆する。

Fleischmann & Pons らが観測している過剰発熱現象もこの種の化学反応による説は多い。上記実験事実も考慮すると、重水電解中にパラジウム電極の一部が空気と接触するような条件にあれば、そこで重水素-酸素間の結合反応が起こる可能性は十分にあると考えられる。

5. パラジウム電極の構造解析

電解実験後のパラジウムは約 10% も外形寸法が増し、また、表面には肉眼で観察できる亀裂が生じるなど(一例を Fig. 24 に示す)、顕著な変化がみられた。そのため電解後の電極の構造を X線回折及び中性子回折法によって調べた。X線回折法は格子定数の精密測定に適し、また操作も容易であるが、Pd/D 結晶中で電子密度の小さい D 原子の位置に関する情報を得るには適さない。一方中性子回折法では Pd と D との中性子に対する散乱振幅がそれぞれ 6.0×10^{-13} 及び 6.4×10^{-13} cm と同程度であるため、D に関する情報が得られやすいという利点がある。本研究ではそれぞ

れの特色を利用して、X線回折法による試料表面（58 μm 程度の深さ）の格子定数の決定、及び中性子回折法による重水素濃度及び占有位置の決定に重点を置いた。

これまでにPd/D及びPd/Hの構造に関する多くの研究が蓄積されており、Pd/Dには α 及び β 相が存在し、その割合はDの濃度に依存することがよく知られている。 α 相におけるD濃度の最高値（30 $^{\circ}\text{C}$ ）は0.0103であり、 β 相におけるD濃度の最低値（30 $^{\circ}\text{C}$ ）は0.600であるとされている^[28]。 β 相の結晶構造は空間群Fm 3mでNaCl型である。格子定数はD濃度0.56において4.027 \AA （77 $^{\circ}\text{K}$ ）であり、これはD濃度とともに増加し、最高D濃度1.00では4.084 \AA であると報告されている^[17]。図25にPd/Dの結晶模型を示す。また、Pd格子内で重水素原子はOctahedral siteを占めることが既に確認されている^[29-31]。

両回折法によって得た結果からつぎのことを明らかにした。

- ① Pd電極中には α 及び β 相が形成され、 β 相中の重水素原子の位置はOctahedral siteである。
- ② α 、 β 相が共存する試料中のD濃度は試料毎に異なるが、この原因として試料の前処理法の影響及び共存して含まれる軽水素の影響等が考えられる。
- ③ β 相の格子定数は電解後の放置時間とともに減少する。
- ④ β 相中の最大重水素濃度として78%という値を得た。

中性子回折の結果から算出した β 相中の重水素濃度の値には試料毎に大きな差がみられたが、その原因として試料中に混在する軽水素の影響が挙げられる^[17]。このことは、試料の前処理条件（例えば、熱処理、重水素吸収処理）によって回折図形（Fig. 18参照）中の強度比が異なることや、バックグラウンドレベルが角度依存性を持つこと（非干渉性散乱の大きい軽水素によってバックグラウンドレベルが高くなる）などからも示唆される。すなわち、試料中に軽水素が含まれると、軽水素の散乱長の符号が重水素のそれと異なるため、結果として見掛け上低い重水素濃度が得られるという考え方である。これまでのところ明確な結論は得られていないが、軽水素が共存する場合にはその効果を厳密に見積る必要があり、別法で軽水素量を評価するなどの対応が今後の課題である。

6. 今後の課題

現在継続して進めている実験条件も含めて、主な今後の課題について以下に列記する。

① 電極材料及び重水素吸蔵材料（乾式法）の選択

例えば、高温脱気-急冷法等によりパラジウム、チタン等材料の処理法の最適化を図る。また、パラジウム、チタン系合金を材料として採用する。

② 重水素の高純度化

不活性雰囲気グローブボックス中での実験等により、電極に吸収される重水素/軽水素比を高める。重水電解質溶液の高純度化を図る。また、反応におよぼす軽水素の影響についても系統的に調べる。

③ 電解条件の選択

高電流密度での電解、あるいは電流パルスを重ねる電解などを検討する。

れの特色を利用して、X線回折法による試料表面（58 μm 程度の深さ）の格子定数の決定、及び中性子回折法による重水素濃度及び占有位置の決定に重点を置いた。

これまでにPd/D及びPd/Hの構造に関する多くの研究が蓄積されており、Pd/Dには α 及び β 相が存在し、その割合はDの濃度に依存することがよく知られている。 α 相におけるD濃度の最高値（30 $^{\circ}\text{C}$ ）は0.0103であり、 β 相におけるD濃度の最低値（30 $^{\circ}\text{C}$ ）は0.600であるとされている^[28]。 β 相の結晶構造は空間群Fm $3m$ でNaCl型である。格子定数はD濃度0.56において4.027 \AA （77 $^{\circ}\text{K}$ ）であり、これはD濃度とともに増加し、最高D濃度1.00では4.084 \AA であると報告されている^[17]。図25にPd/Dの結晶模型を示す。また、Pd格子内で重水素原子はOctahedral siteを占めることが既に確認されている^[29-31]。

両回折法によって得た結果からつぎのことを明らかにした。

- ① Pd電極中には α 及び β 相が形成され、 β 相中の重水素原子の位置はOctahedral siteである。
- ② α 、 β 相が共存する試料中のD濃度は試料毎に異なるが、この原因として試料の前処理法の影響及び共存して含まれる軽水素の影響等が考えられる。
- ③ β 相の格子定数は電解後の放置時間とともに減少する。
- ④ β 相中の最大重水素濃度として78%という値を得た。

中性子回折の結果から算出した β 相中の重水素濃度の値には試料毎に大きな差がみられたが、その原因として試料中に混在する軽水素の影響が挙げられる^[17]。このことは、試料の前処理条件（例えば、熱処理、重水素吸収処理）によって回折図形（Fig. 18参照）中の強度比が異なることや、バックグラウンドレベルが角度依存性を持つこと（非干渉性散乱の大きい軽水素によってバックグラウンドレベルが高くなる）などからも示唆される。すなわち、試料中に軽水素が含まれると、軽水素の散乱長の符号が重水素のそれと異なるため、結果として見掛け上低い重水素濃度を得られるという考え方である。これまでのところ明確な結論は得られていないが、軽水素が共存する場合にはその効果を厳密に見積る必要があり、別法で軽水素量を評価するなどの対応が今後の課題である。

6. 今後の課題

現在継続して進めている実験条件も含めて、主な今後の課題について以下に列記する。

① 電極材料及び重水素吸蔵材料（乾式法）の選択

例えば、高温脱気-急冷法等によりパラジウム、チタン等材料の処理法の最適化を図る。また、パラジウム、チタン系合金を材料として採用する。

② 重水素の高純度化

不活性雰囲気グローブボックス中での実験等により、電極に吸収される重水素/軽水素比を高める。重水電解質溶液の高純度化を図る。また、反応におよぼす軽水素の影響についても系統的に調べる。

③ 電解条件の選択

高電流密度での電解、あるいは電流パルスを重ねる電解などを検討する。

④ 中性子検出法の高度化

^3He 検出器を用いる中性子計測装置を設備し、検出効率を現在の5倍程度向上させる。極短時間の中性子バーストを検出可能な計測回路を採用する。さらに、大型鉄製遮蔽体を設置し、中性子スペクトル測定におけるバックグラウンドを現在の1/100以下に低減する。

参 考 文 献

- [1] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, J. Electroanal. Chem., 261 (1989)301.
- [2] S. E. Jones, E. P. Palmer, J. B. Czirr, D. L. Decker, G. L. Jensen, J. M. Thorne, S. F. Taylor, J. Rafelski, Nature, 338(1989)737.
- [3] "Workshop on Cold Fusion Phenomena, Santa Fe, New Mexico, Meeting Abstracts", May, 1989.
- [4] C. Walling, J. Simons, J. Phys. Chem., 93, 12(1989)4693.
- [5] G. Horanyi, Electrochim. Acta, 34(1989)889.
- [6] L. Pauling, Nature, 339(1989)105.
- [7] J. Maddox, Nature, 340, 6(1989)15.
- [8] C. W. Chu, Y. Y. Xue, R. L. Meng, P. H. Hor, Z. J. Huang, L. Gao, Modern Phys. Lett. B, 3(1989)753.
- [9] A. De Ninno, A. Frattolillo, G. Lollobattista, L. Martinis, M. Martone, L. Mori, S. Podda, F. Scaramuzzi, Europhys. Lett., (1989).
- [10] D. Seeliger, K. Wiesener, A. Meister, H. Marten, D. Ohms, D. Rahner, R. Schwierz, P. Wustner, Electrochim. Acta, 34(1989)991.
- [11] T. Mizuno, T. Akimoto, N. Sato, Denki Kagaku, 57(1989)742.
- [12] P. K. Iyengar, 5th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems, Karlsruhe, FRG, July(1989).
- [13] H. O. Menlove, Private Communication.
- [14] J. S. Cohen, J. D. Davies, Nature, 338(1989)705.
- [15] A. Takahashi, J. Nucl. Sci. Tech., 26(1989)558.
- [16] T. Takeda, T. Takizuka, JAERI-M-89-093(1989).
- [17] J. E. Scirber, B. Morosin, Phys. Rev. B, 12(1975)117.
- [18] F. Izumi, Private Communication.
- [19] M. Gai, S. L. Rugari, R. H. France, B. J. Lund, Z. Zhao, A. J. Davenport, H. S. Isaac, K. G. Lynn, Nature, 340, 6(1989)29.
- [20] J. F. Ziegler, T. H. Zabel, J. J. Cuono, V. A. Brusica, G. S. Cargill, III, E. J. O'Sullivan, A. D. Marwick, Phys. Rev. Lett., 62(1989)2929.
- [21] A. Baurichter, W. Eyrich, M. Frank, H. Gohr, W. Kreische, H. Ortner, B. Roseler, C. A. Schiller, G. Weeske, W. Witthun, Z. Phys. B-Condensed Matter, 76(1989)1.

- [22] G. Schrieder, H. Wipf, A. Richter, Z. Phys. B-Condensed Matter, 76(1989)141.
- [23] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry, Vol. 2" Plenum Press, New York, 1970, p.1231.
- [24] W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Ed.", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1959, p.328.
- [25] D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., 54, 25(1974).
- [26] D. M. Kolb, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Wiley-Interscience, New York (1979), Vol.11, p.125.
- [27] S. Trasatti, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Wiley-Interscience, New York (1977), Vol.10, p.213.
- [28] E. Wicke, G. H. Nernst, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68(1964)224.
- [29] K. Skold, G. Nelin, J. Phys. Chem. Solids, 28(1967)2369.
- [30] J. E. Worsham, Jr., M. K. Wilkinson, C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids, 3(1957)303.
- [31] J. Nelin, Phys. Stat. Sol.(b), 45(1971)527.

Table 1 Electrolytic conditions for the measurements of neutron with BF₃ counters

実験	パラジウム電極	前処理 ¹⁾	電解質溶液	電流・電圧	電解時間(時間)
Run-# 1	8 mm φ × 30 mm	なし	0.5 M LiCl 50 ml	47 mA/cm ² (0.4 A) 5-6 V	80
Run-# 2	8 mm φ × 30 mm	*a	D ₂ O 50 ml with LiCl, Pd, Fe, Ni, Ti, Au	70 mA/cm ² (0.6 A) 7 V	40
Run-# 3	"	なし	D ₂ O 50 ml with LiCl, Pd, Au	82 mA/cm ² (0.7 A) 7 V	20
Run-# 4	"	*b	0.5 M LiCl 50 ml	"	88
Run-# 5	"	なし	D ₂ O 50 ml with LiCl, Pd, Fe, Ni, Ti, Au	"	17
Run-# 6	10 mm × 10 mm × 20 mm	*a	"	70 mA/cm ² (0.7 A) 7 V	48
Run-# 7	10 mm × 10 mm × 20 mm	*a	0.2 M LiOH 50 ml	70 mA/cm ² (0.7 A) 7-8 V	650
Run-# 8	1.9 mm × 4.7 mm × 21 mm	*c	0.2 M LiOD 50 ml	340 mA/cm ² (1 A) 5-30 V	450

1) パラジウム電極の前処理: *a; 600°C, 10⁻⁷ Torr で脱ガス後, D₂ ガス導入, *b; 電解処理,
*c; 950°C, 10⁻⁵ Torr で脱ガス後, D₂ ガス導入

Table 2 Electrolytic conditions of the measurements of neutron-spectrum

実験	パラジウム電極	前処理 ¹⁾	電解質溶液	電流・電圧	電解時間(時間)
Run - # 9	0.1 mm × 15 mm × 75 mm 板	なし	D ₂ O 20 ml with PdCl ₂ ,	16 mA/cm ² (0.35 A)	3
Run - # 10	0.1 mm × 20 mm × 100 mm "	"	Na ₂ SO ₄ , HAuCl ₄ , KCN 0.1 M LiOH 40 ml	10 V 3.8 mA/cm ² (0.15 A)	11
Run - # 11	5 mm φ × 25 mm 丸棒	"	"	15 V 35 mA/cm ² (0.15 A)	11
Run - # 12	"	"	"	15 V 230 mA/cm ² (1 A)	3
Run - # 13	8 mm φ × 30 mm "	"	"	40 V 120 mA/cm ² (1 A)	11
Run - # 14	"	"	0.1 M LiOH 100 ml	20-40 V "	60
Run - # 15	8 mm φ × 40 mm "	* a	0.1 M LiOD 100 ml	90 mA/cm ² (1 A)	600
Run - # 16	2.6 mm × 4.8 mm × 22 mm 角棒	* b	0.1 M LiOD 50 ml	40-50 V 140 mA/cm ² (0.5 A)	670
Run - # 17	1.7 mm × 4.8 mm × 21 mm "	"	1.58 M LiOD 50 ml	50 V 170 mA/cm ² (0.5 A)	670
				35 V	

1) パラジウム電極の前処理: *a; 600 °C, 10⁻⁷ Torr で脱ガス, *b; 950 °C, 10⁻⁵ Torr で脱ガス後, D₂ ガス導入

Table 3 Results of X-ray diffraction of Pd/D¹⁾

試料名	検出相	格子定数(Å)	
		α	β
# 1	$\alpha \beta$	3.906	4.044
# 6 ²⁾	$\alpha \beta$	3.895	4.041
# 7	β	—	4.045
# 15	β	—	4.050
Pd Block		3.895	—

1) 電解後 1 週間以上室温, 空气中で放置した試料についての結果

2) 試料の切断面の測定結果

Table 4 Change of lattice constant of Pd/D with standing time after the electrolysis¹⁾

試料名	β , 格子定数(Å)		
	24時間以内	1 週間	4 週間
# 6 ²⁾	4.048	4.036	—
# 7	4.090	4.067	4.058
# 15	4.081	4.057	4.055

1) X線回折法による結果

2) 試料の切断面の測定結果

Table 5 Results of neutron-diffraction of Pd/D

試料名	β		α	
	D (%)	格子定数(Å)	D (%)	格子定数(Å)
Pd Block	—	—	—	3.895
# 1	8	4.030	12	3.900
# 6	30	4.028	3	3.894
# 7	78	4.058	—	—
# 15	46	4.041	—	—

Table 6 Experimental conditions of
Ti/D₂ gas phase method

実験	試料	前処理及び実験方法
Run-#G1	Ti sponge 80 g	600°C, 10 Torr で脱ガス (2時間) 液体窒素温度に冷却, D ₂ ガス9気圧導入後密封 液体窒素温度～室温 8回
Run-#G2	"	Run-KT1終了後, 450°CでD ₂ ガス(1気圧以下)導入 液体窒素温度に冷却, D ₂ ガス9気圧導入, 排気後密封 液体窒素温度～室温 10回
Run-#G3	"	Run-KT2終了後, 室温～250°Cで3回熱処理 液体窒素温度に冷却, 排気後密封 液体窒素温度～室温 10回
Run-#G4	"	Run-KT3終了後, 室温でD ₂ ガス9気圧導入 液体窒素温度に冷却, D ₂ ガス9気圧導入後密封 液体窒素温度～室温 9回

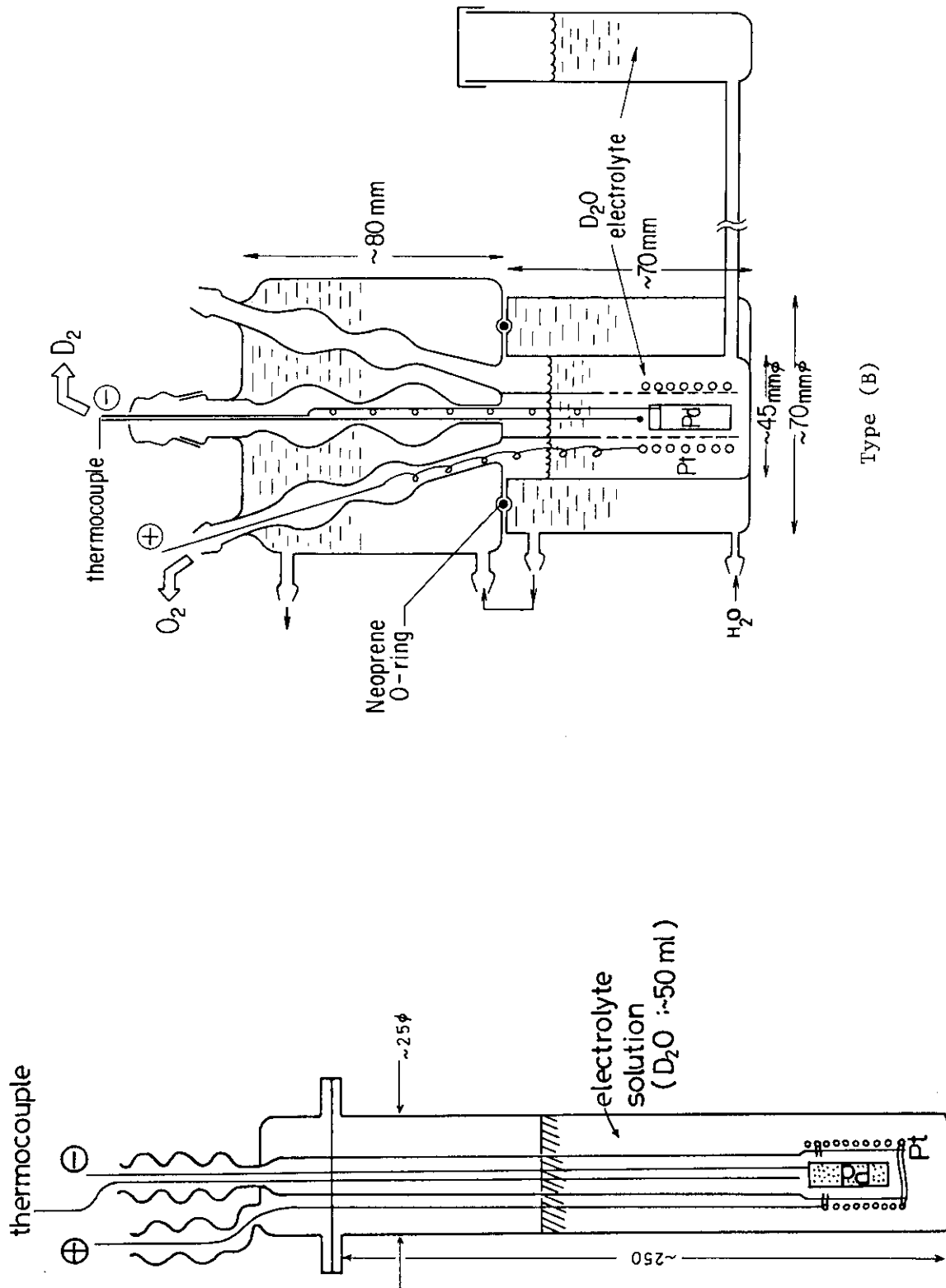


Fig. 1 Electrolytic Cell

Type (A)

Type (B)

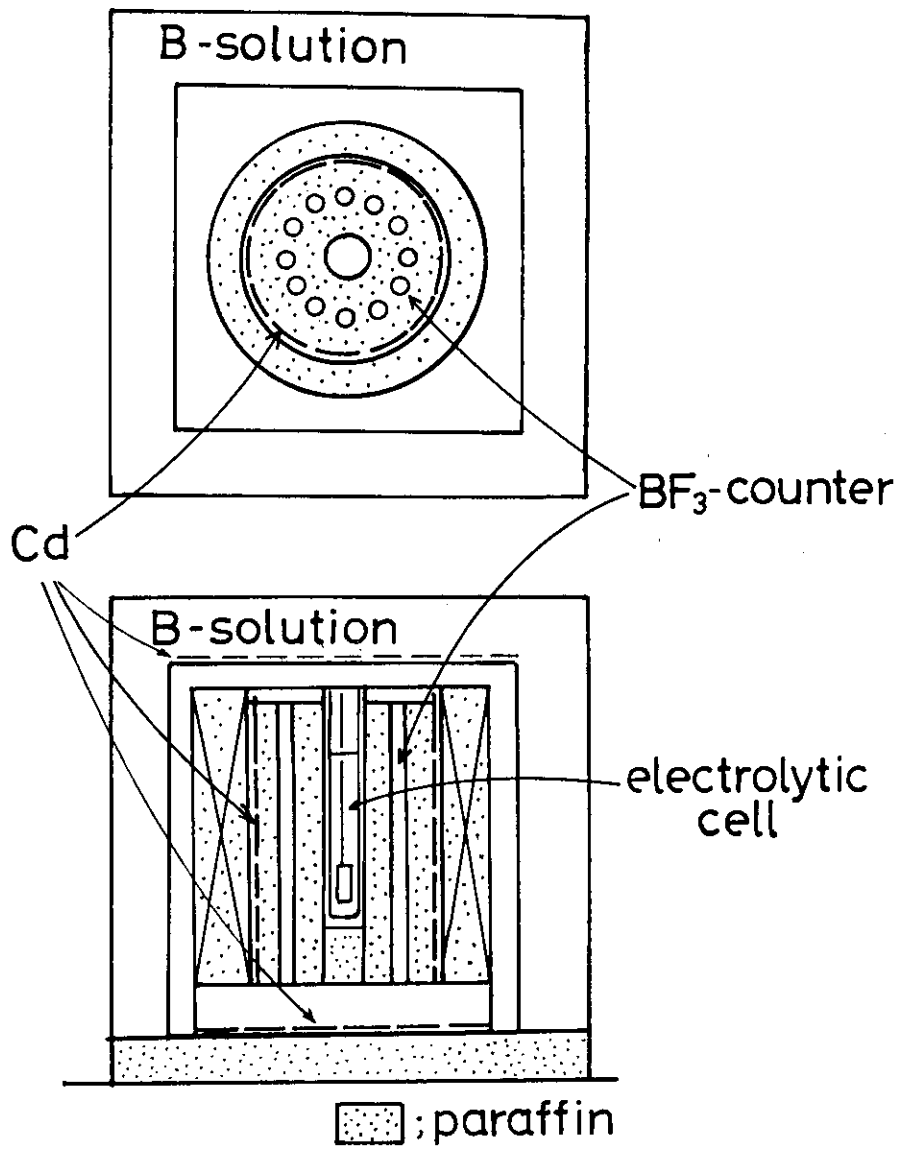


Fig. 2 BF₃ Neutron Detector

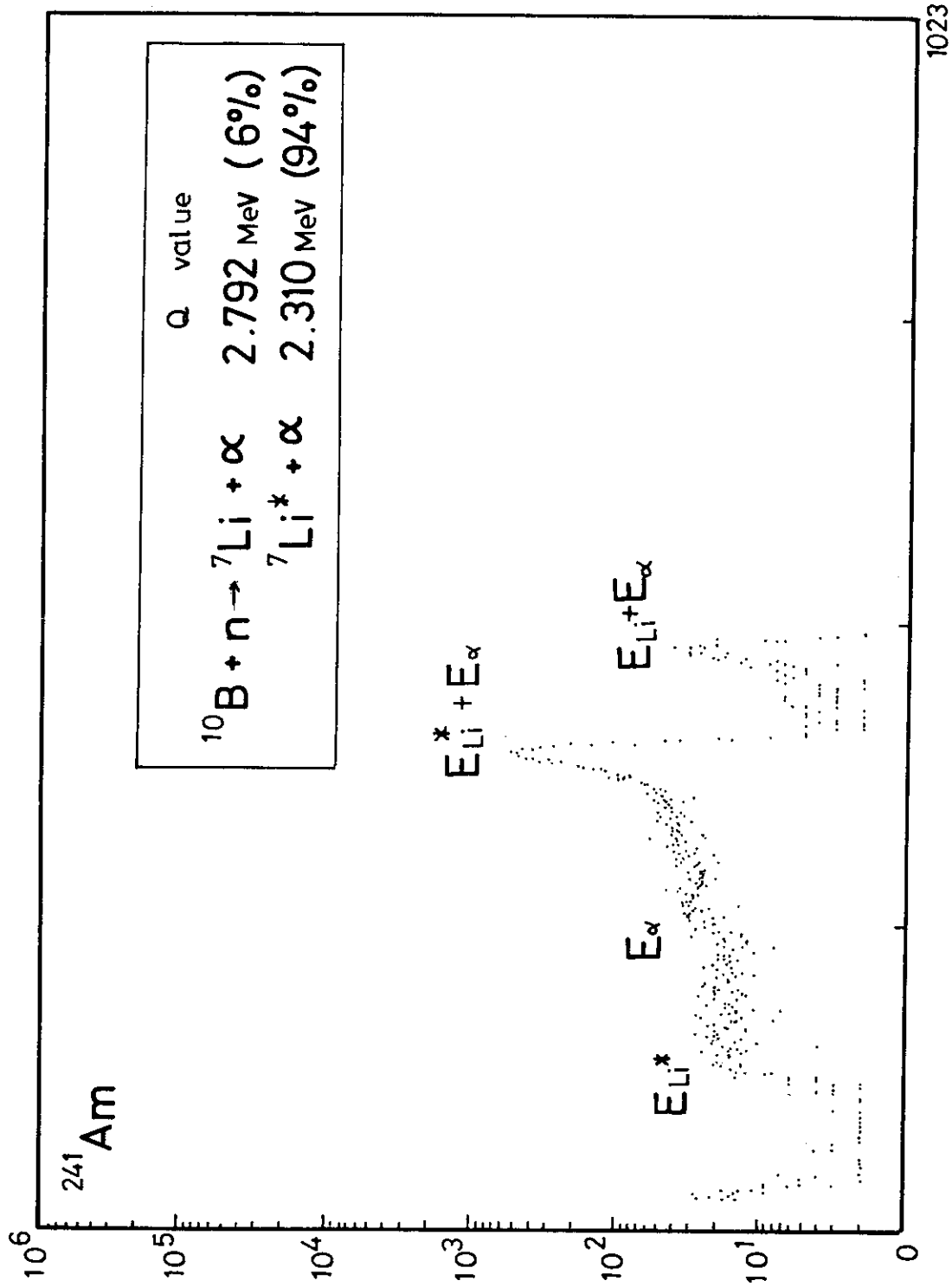


Fig. 4 Pulse Height Spectrum with BF₃ Counter

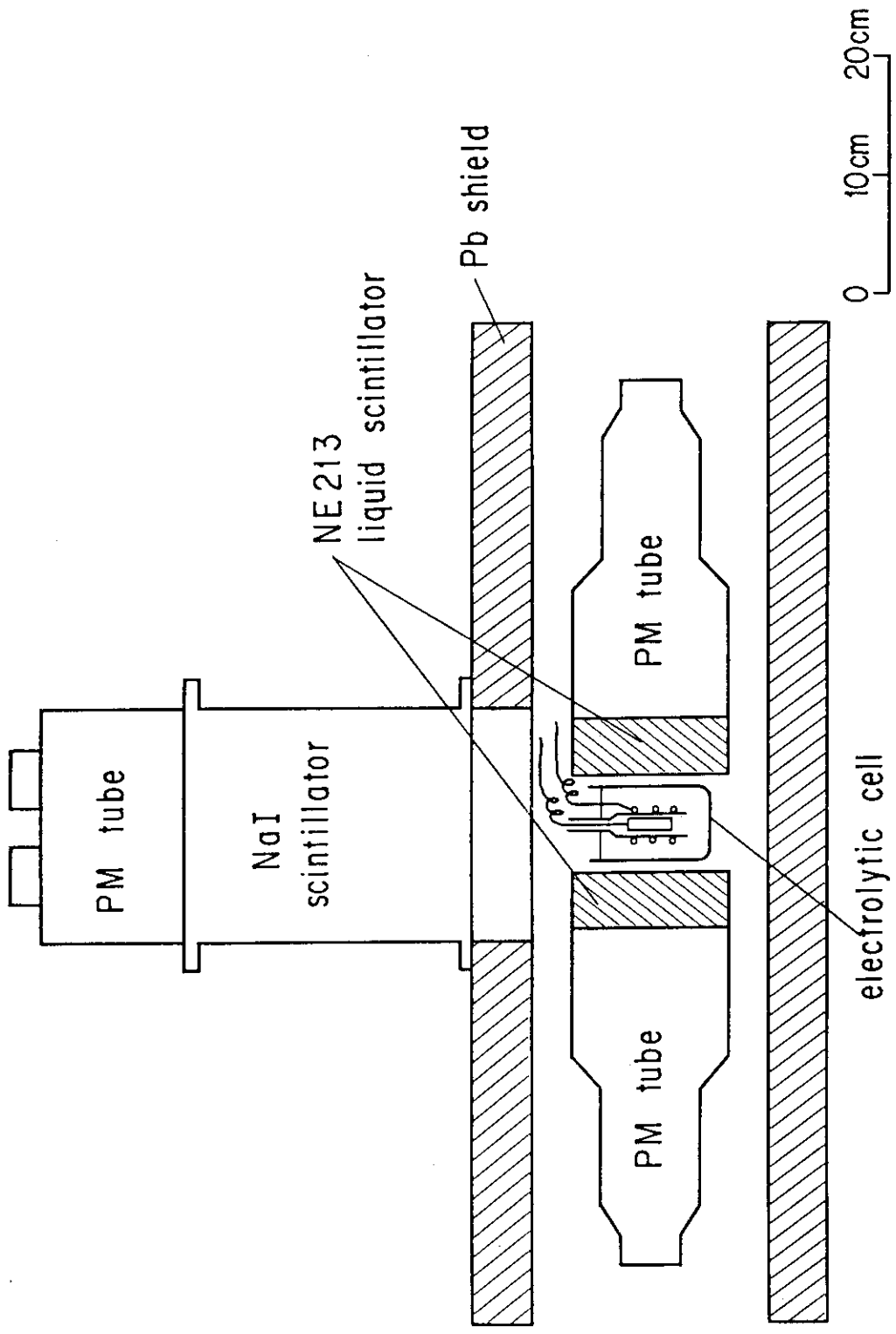
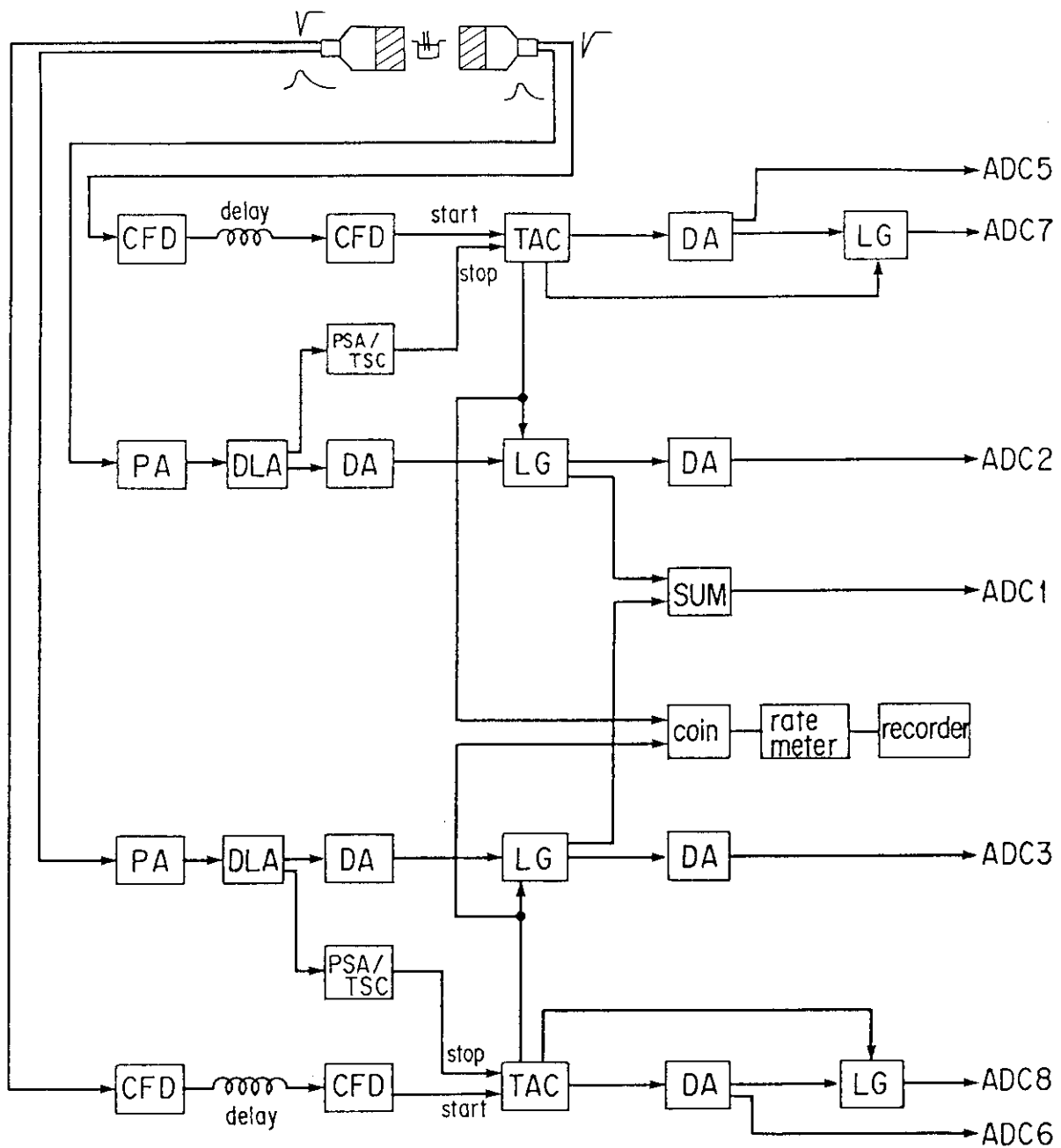


Fig. 5 Schematic Diagram of the Experimental Setup for Measurements of Neutron and Gamma-ray Spectra



CFD	constant fraction discrim.	DLA	delay line amplifier
TAC	time to amplitude converter	PSA/TSC	timing single channel analyzer
DA	delay amplifier	SUM	sum amplifier
LG	linear gate	coin	universal coincidence
PA	pre amplifier		

Fig. 6 Block Diagram of the Electronics for Neutron Detectors, NE-213.

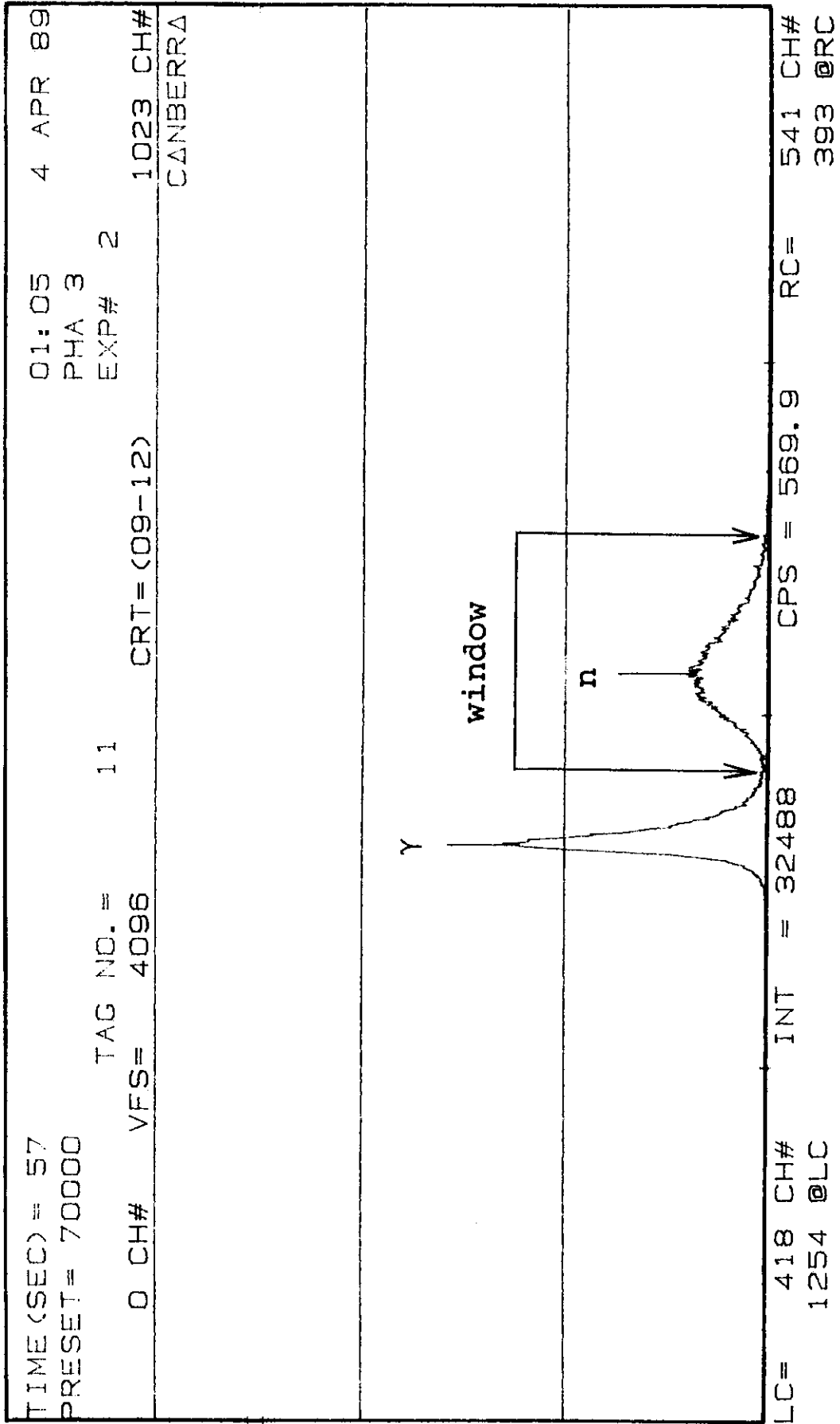


Fig. 7 Spectrum of Neutron and Gamma-ray Pulse Shape Discrimination.

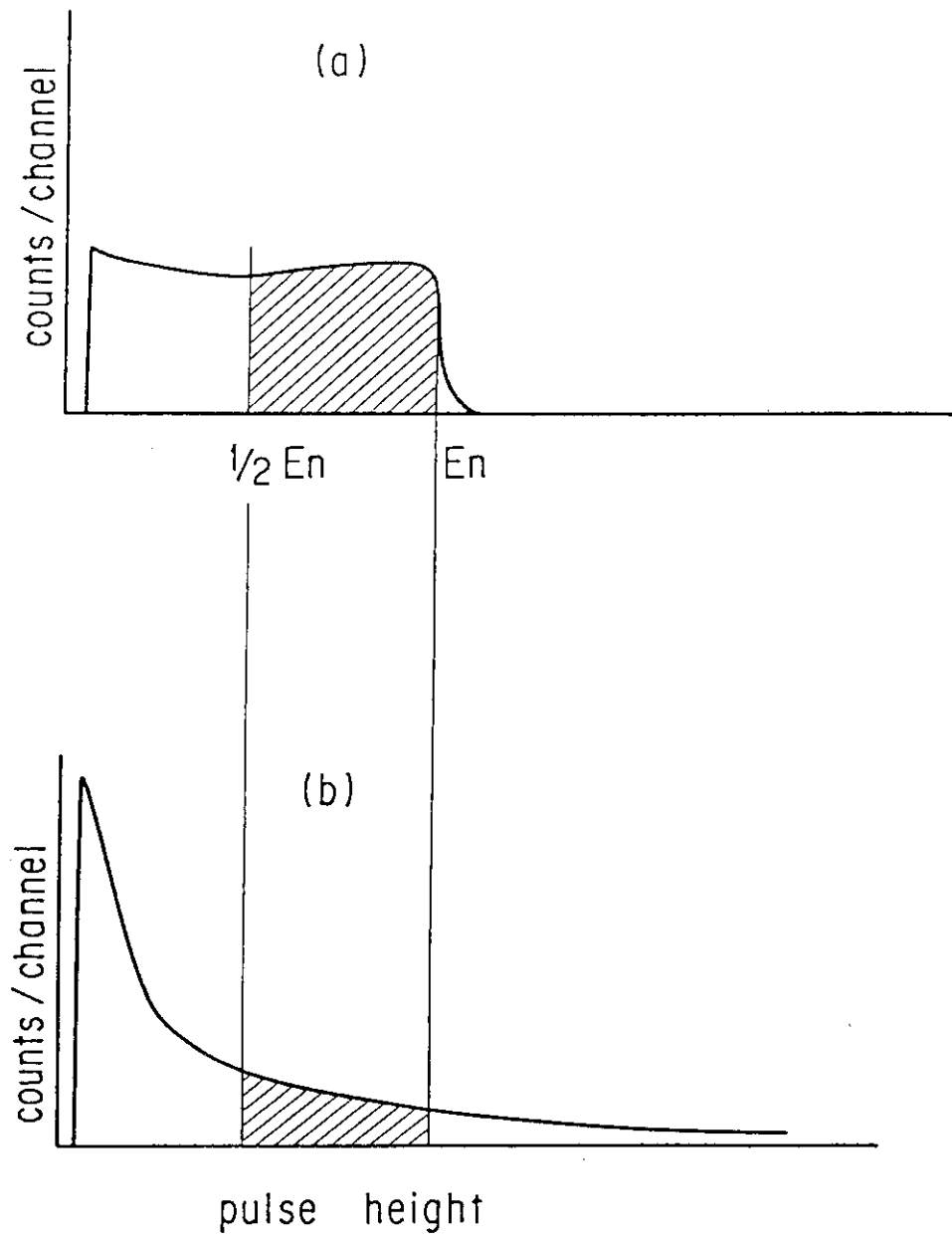


Fig. 8(a) Schematic Pulse Height Spectrum of Monoenergetic Neutrons with Energy E_n
 (b) Schematic Background Spectrum from Neutron Detector

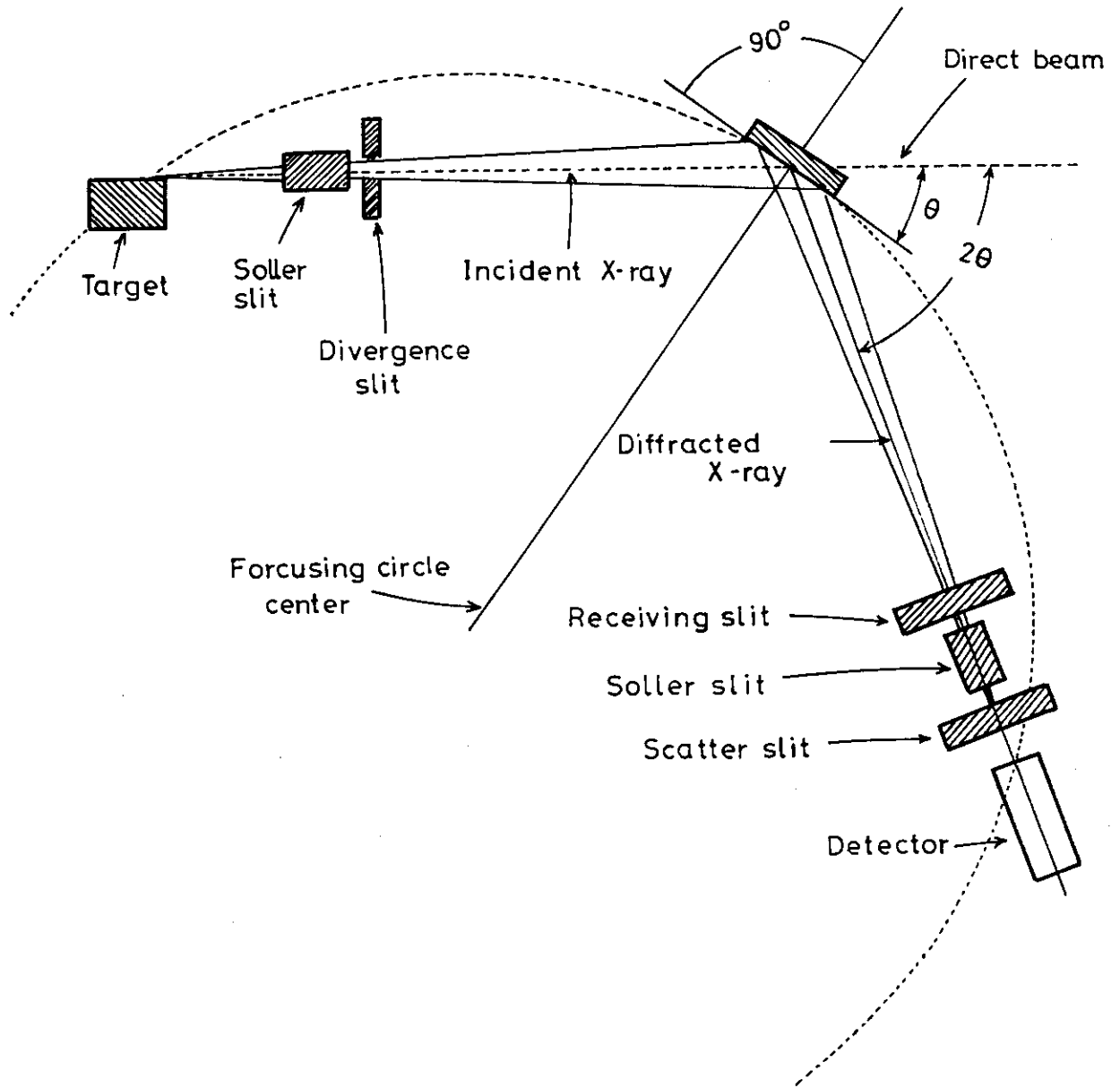


Fig. 9 X-ray Diffractometer

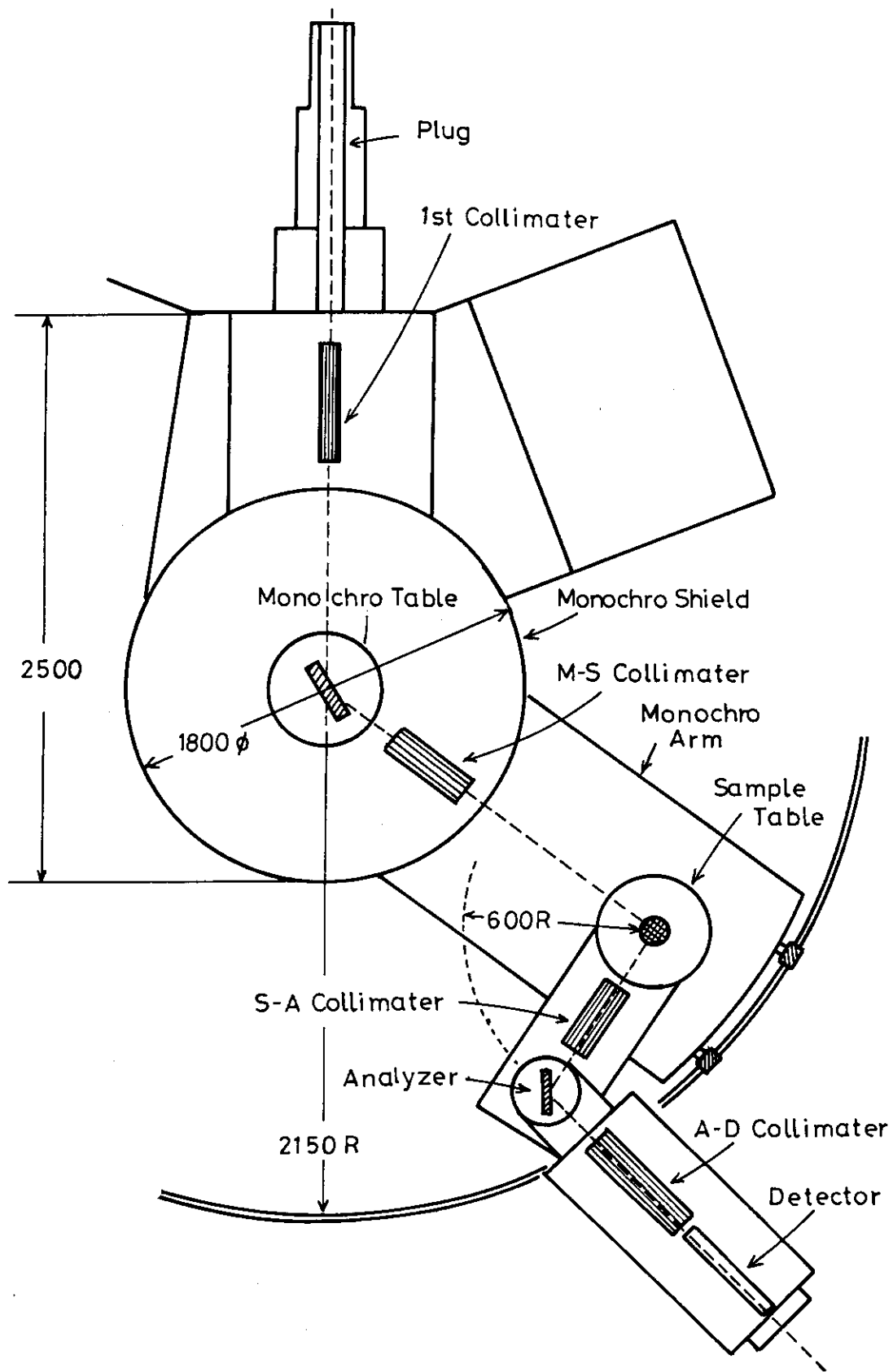


Fig. 10 Neutron Diffractometer

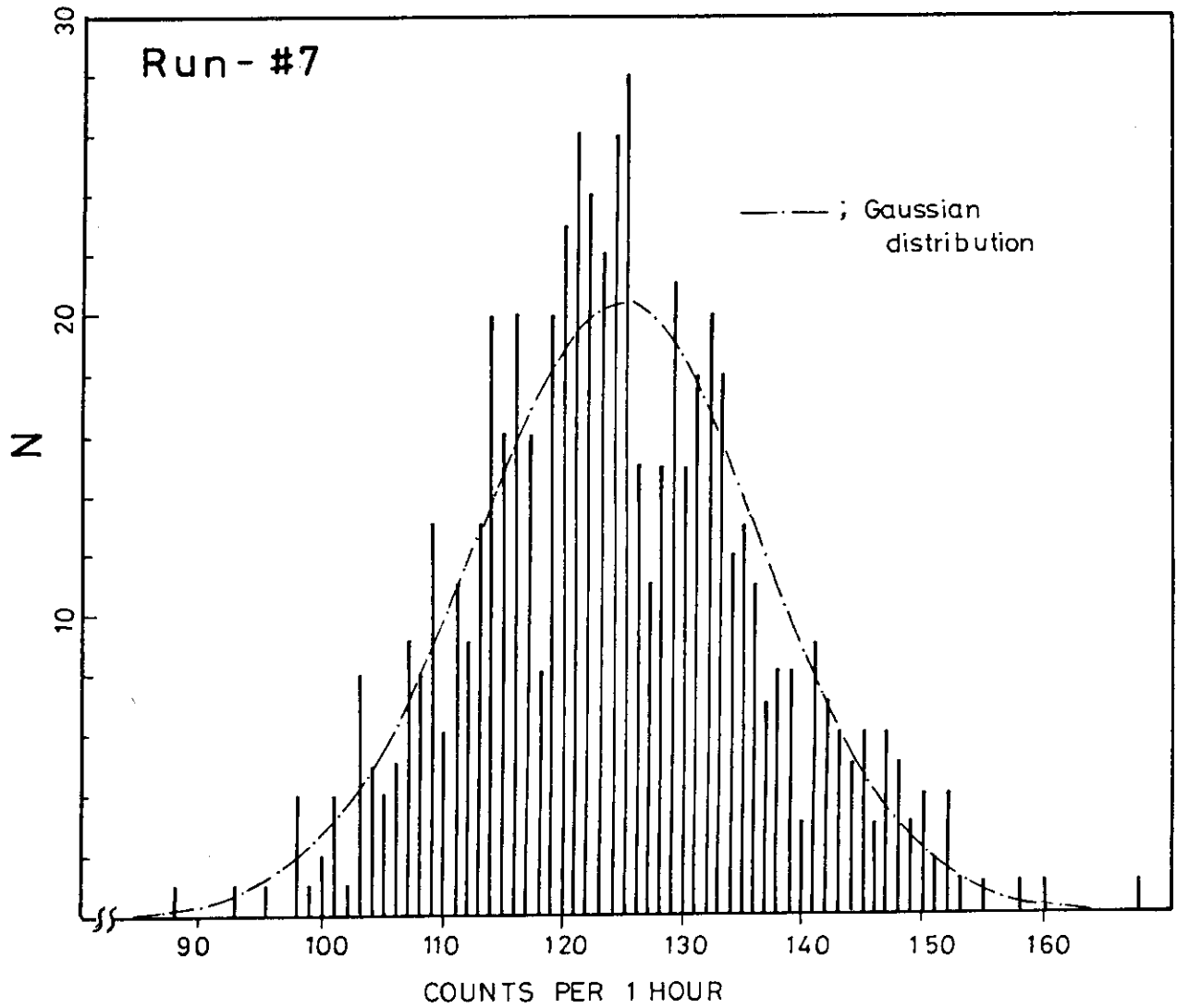


Fig. 11 Distribution Function of Neutron Counting Rate

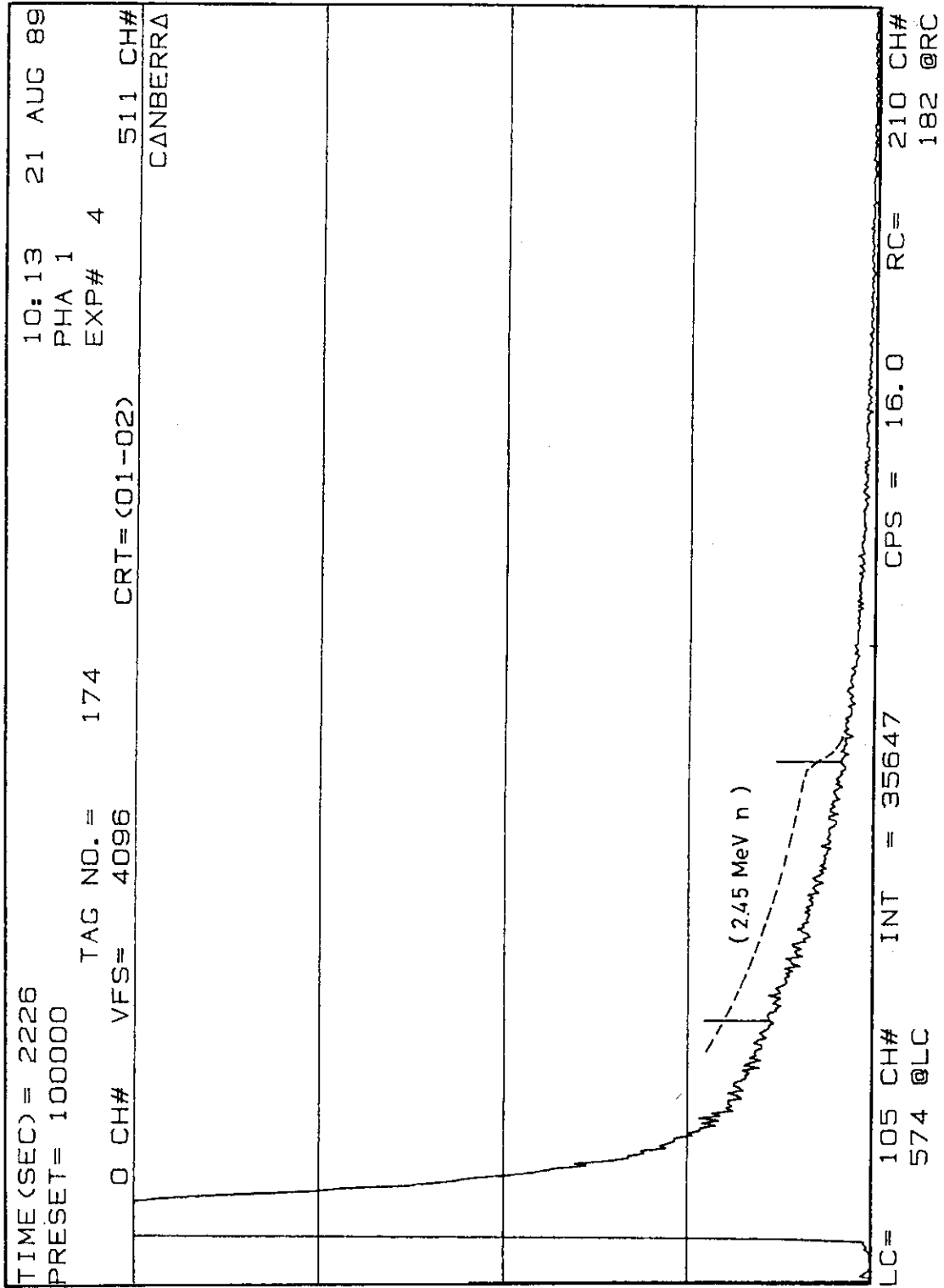


Fig. 12 Foreground Pulse Height Spectrum for Run-#15.
 Dashed line corresponds to the position to be expected
 for 2.45MeV neutrons.

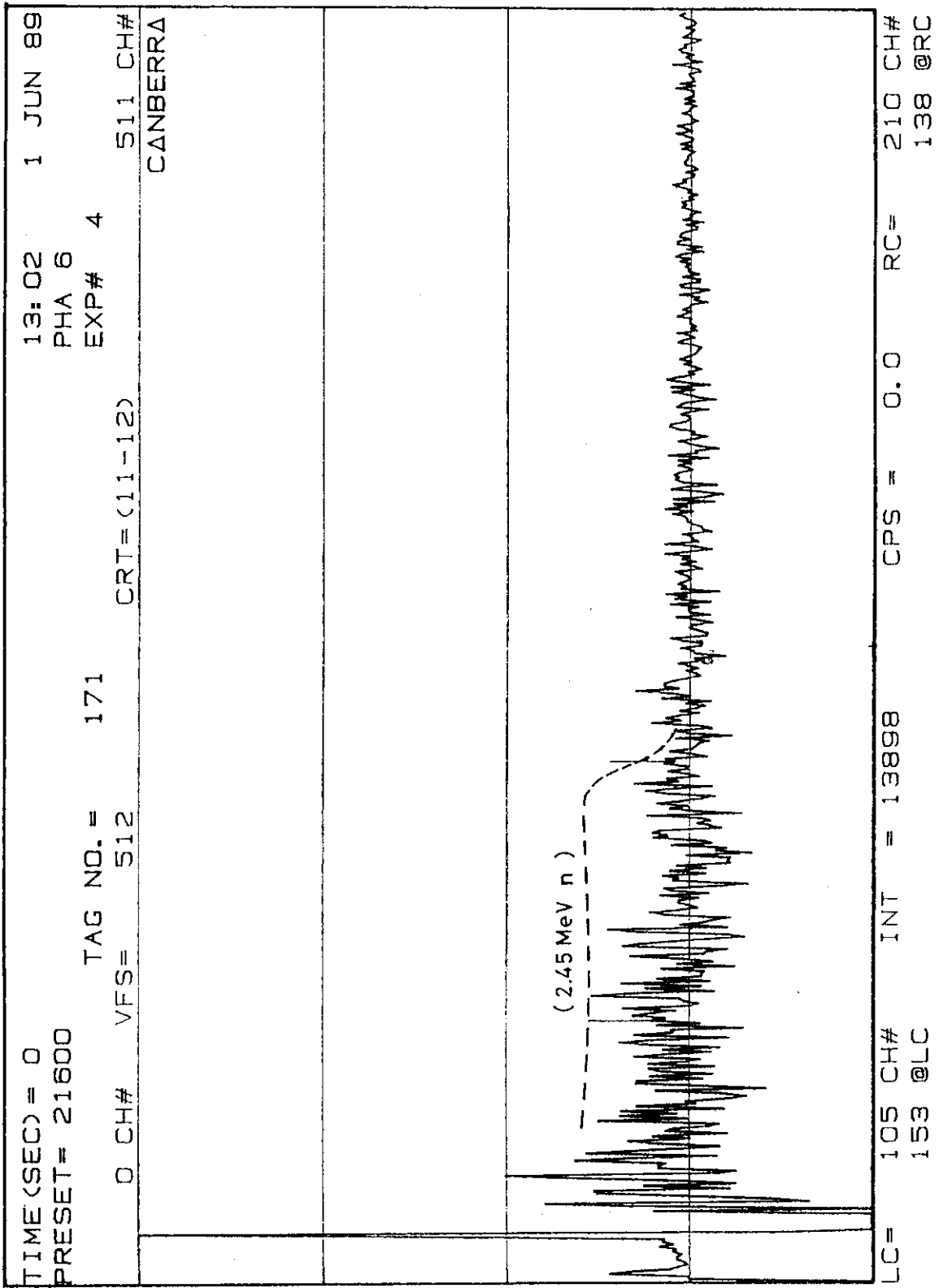


Fig. 13 Background-subtracted Pulse Height Spectrum for Run-#15.
 The position to be expected for 2.45 MeV neutrons is drawn by dashed line.

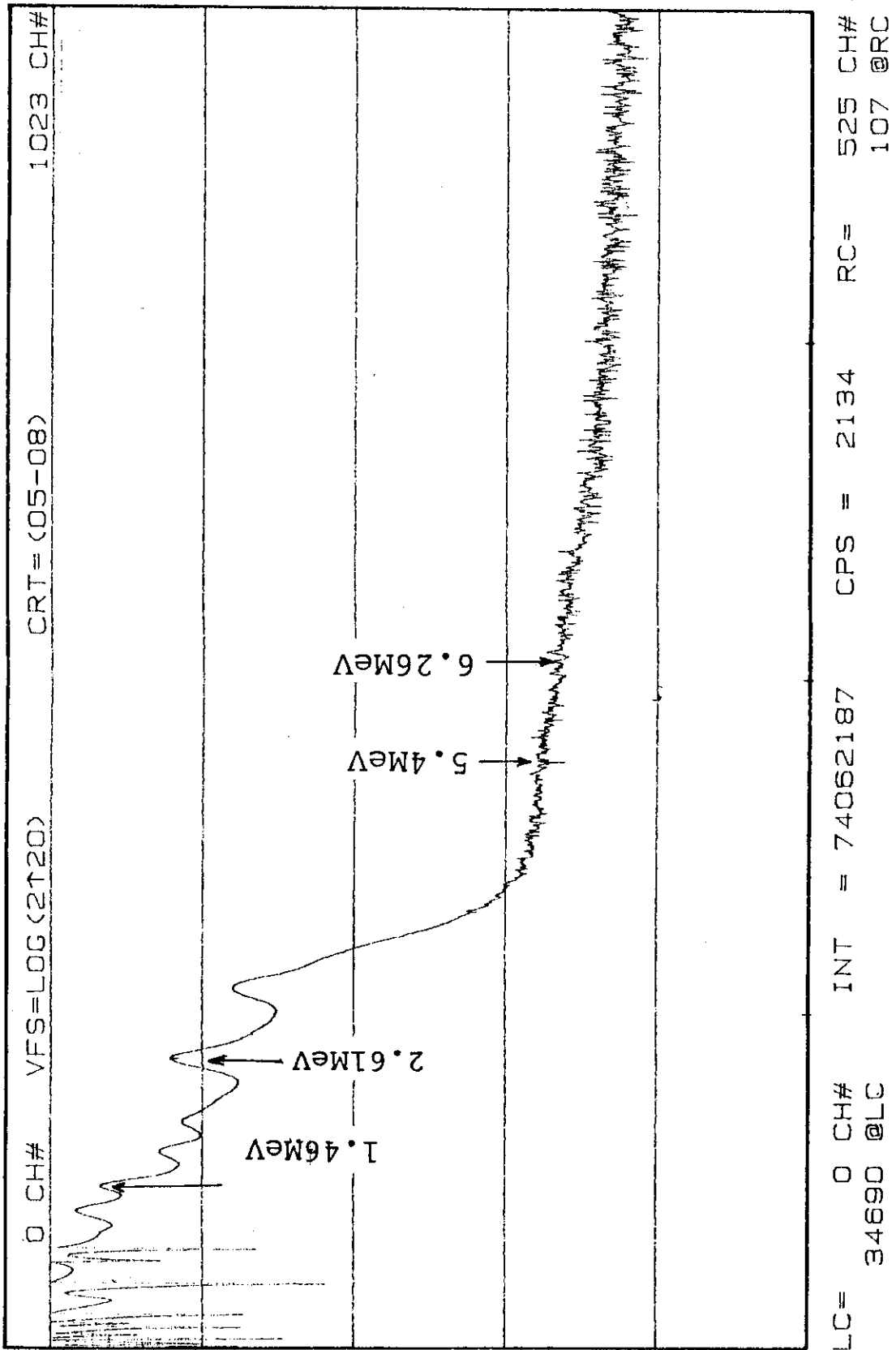


Fig. 14 Gamma-ray Spectrum for Run-#13.

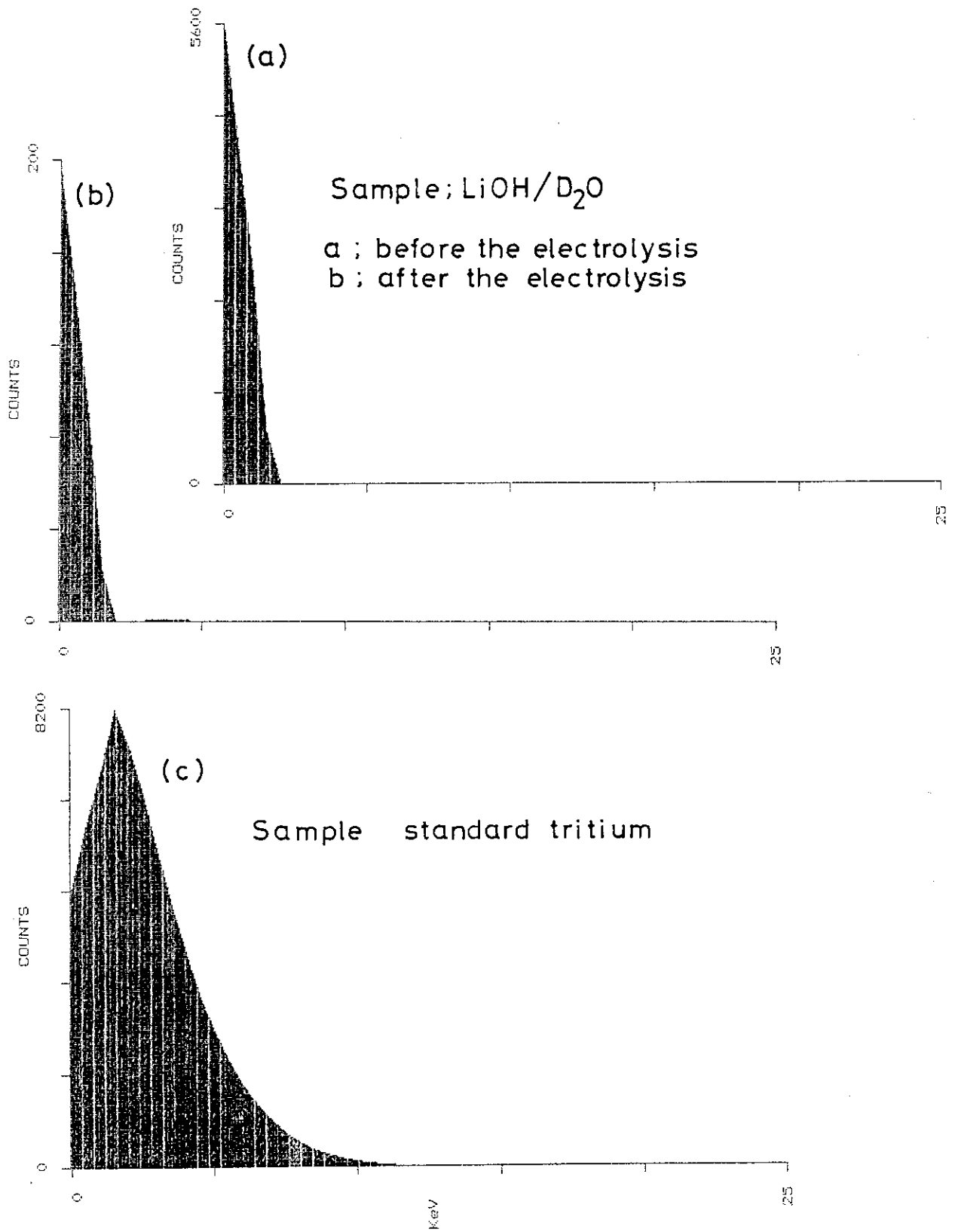


Fig. 15 Liquid-scintillation Spectra

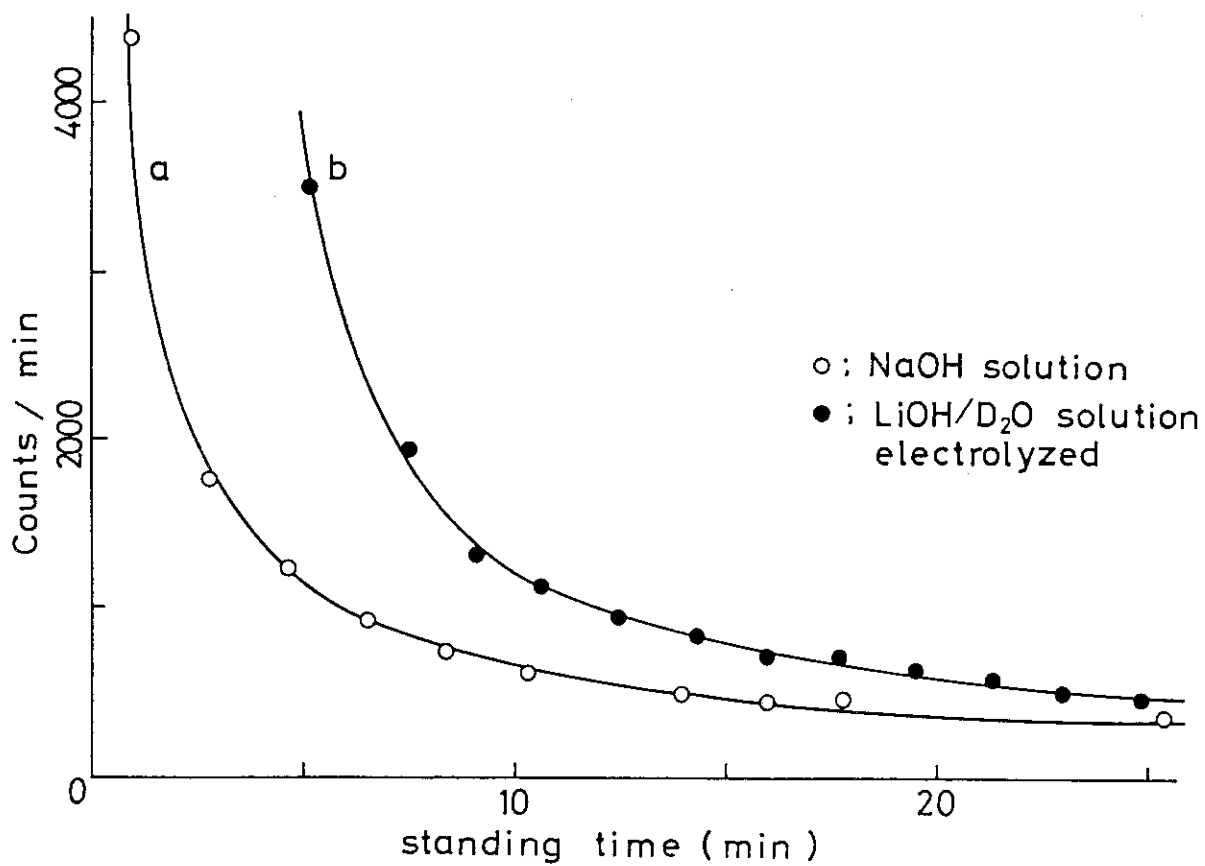


Fig. 16 Decrease of Chemiluminescence with Standing Time after the Preparation of Liquid-scintillation Sample

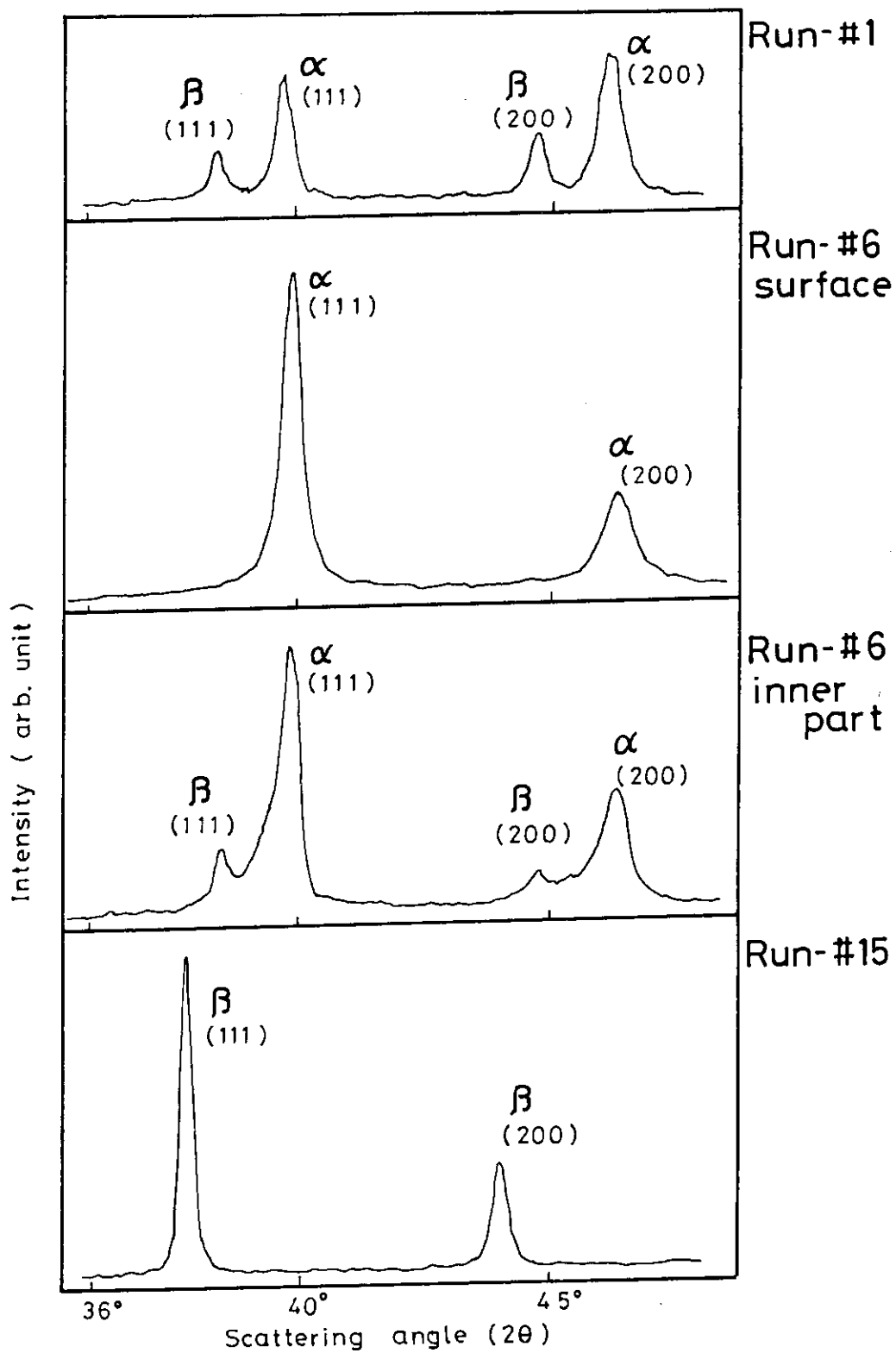


Fig. 17 X-ray Diffraction Patterns of Electrolytically Prepared Pd/D

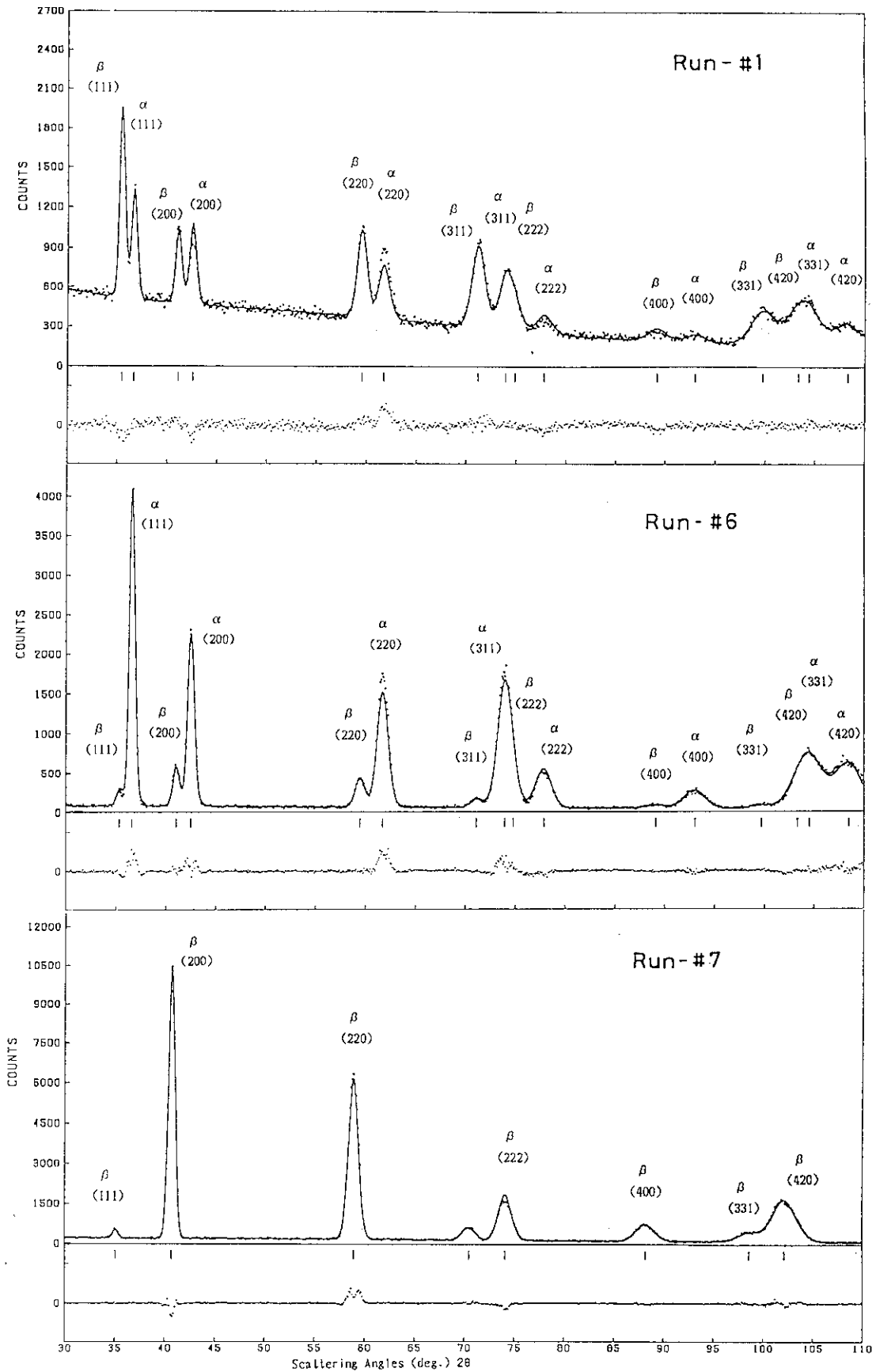


Fig. 18 Neutron Diffraction Patterns of Electrolytically Prepared Pd/D

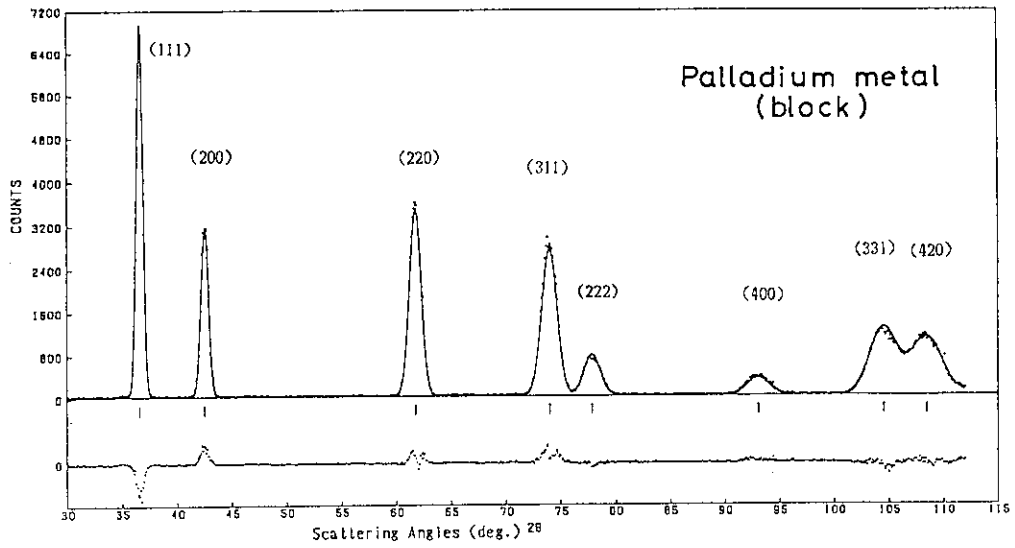
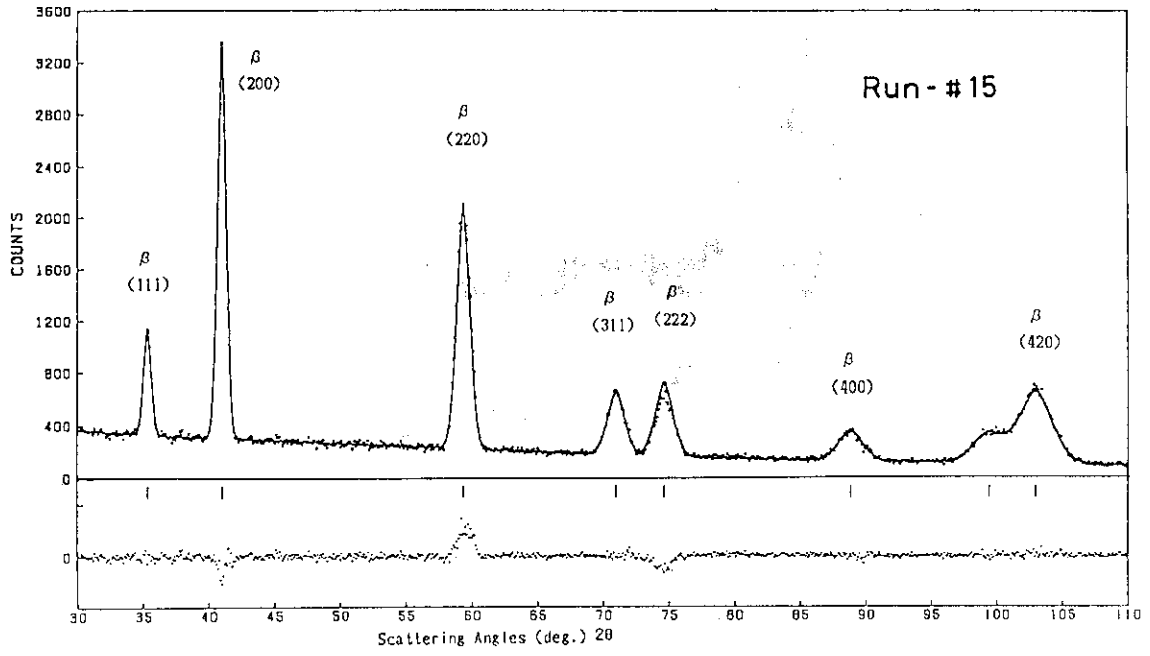


Fig. 18 (continued)

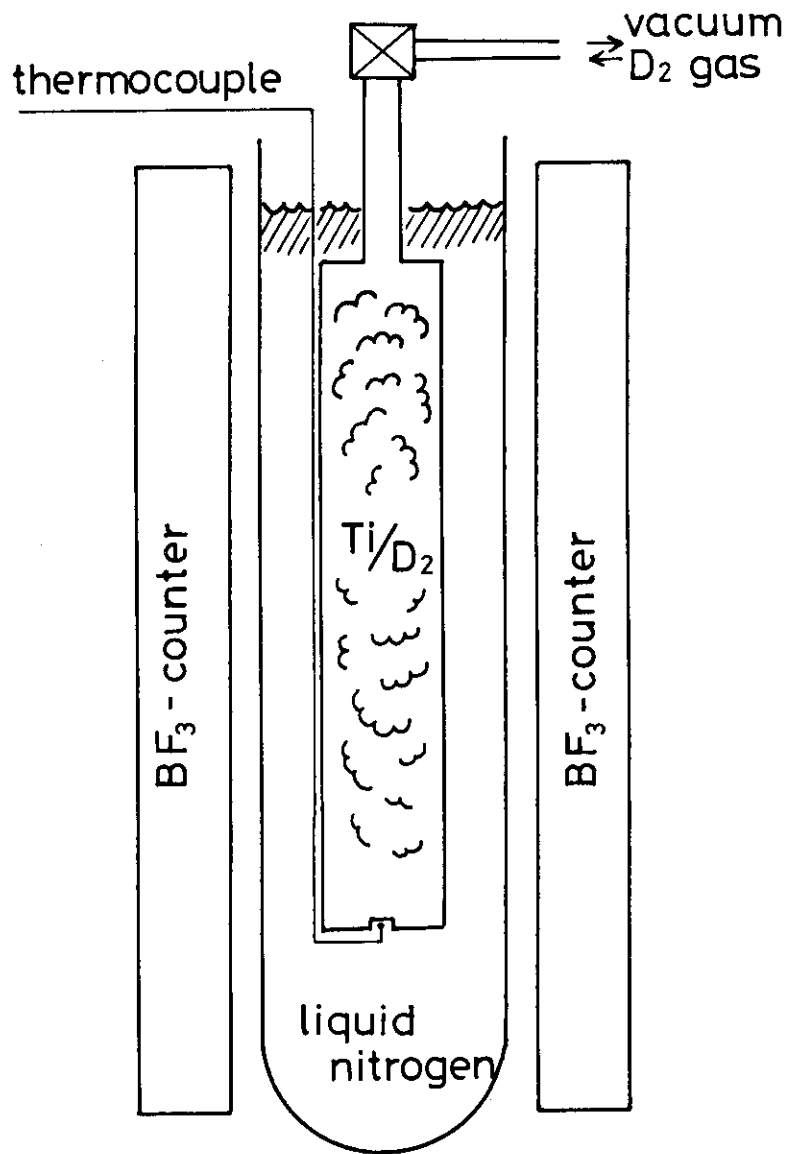


Fig. 19 Experimental Set-up for Ti/D₂ Gas Phase Method

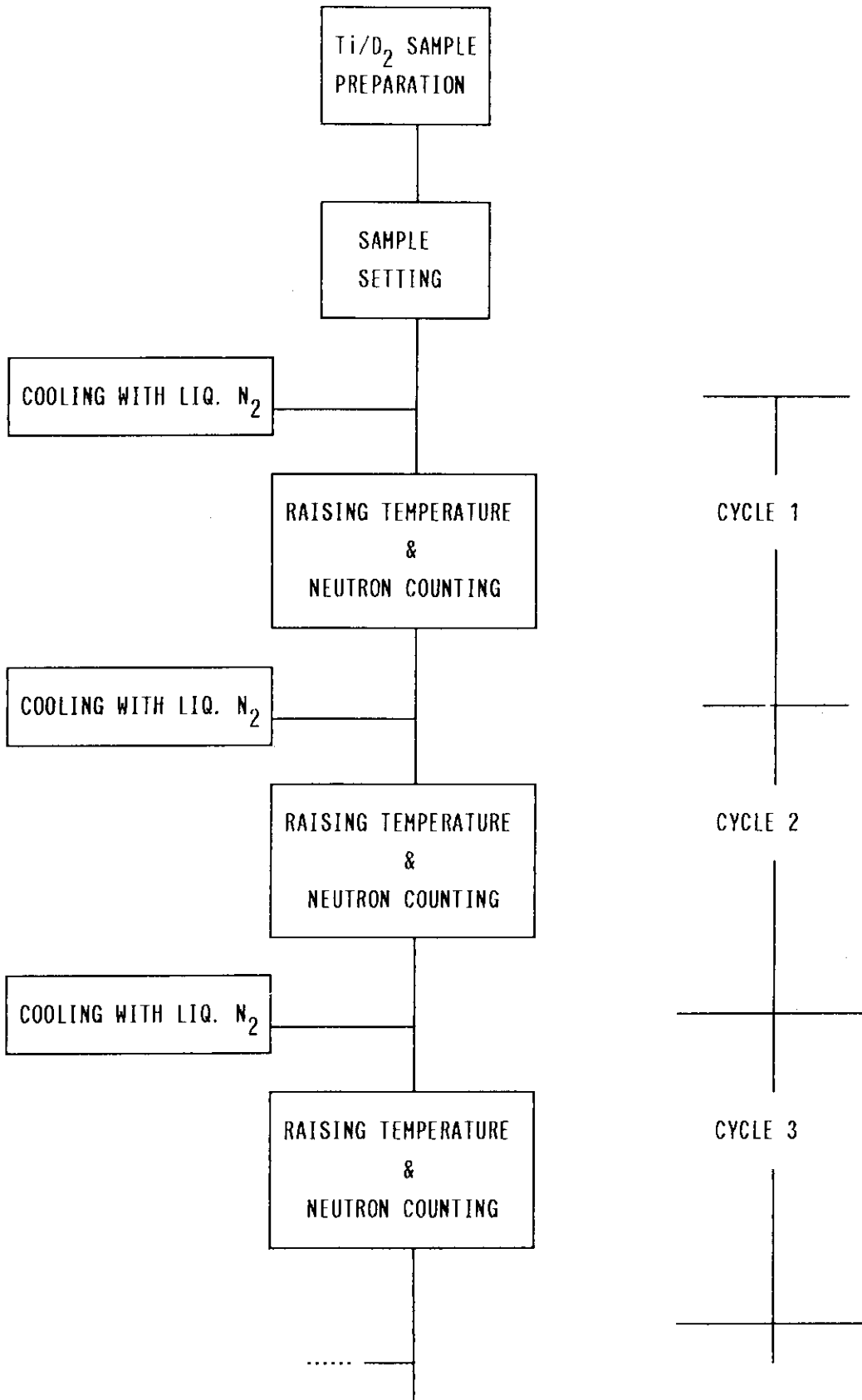


Fig. 20 Experimental Procedures

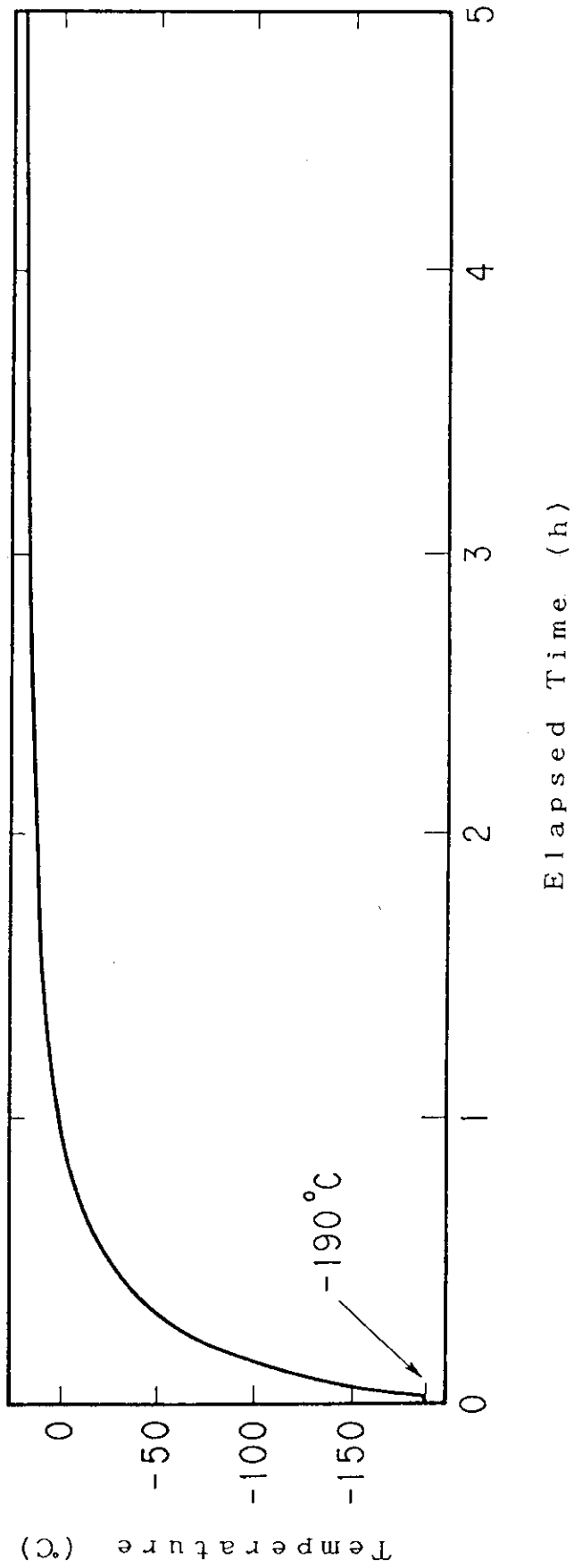


Fig. 21 Relation between Elapsed Time and Temperature

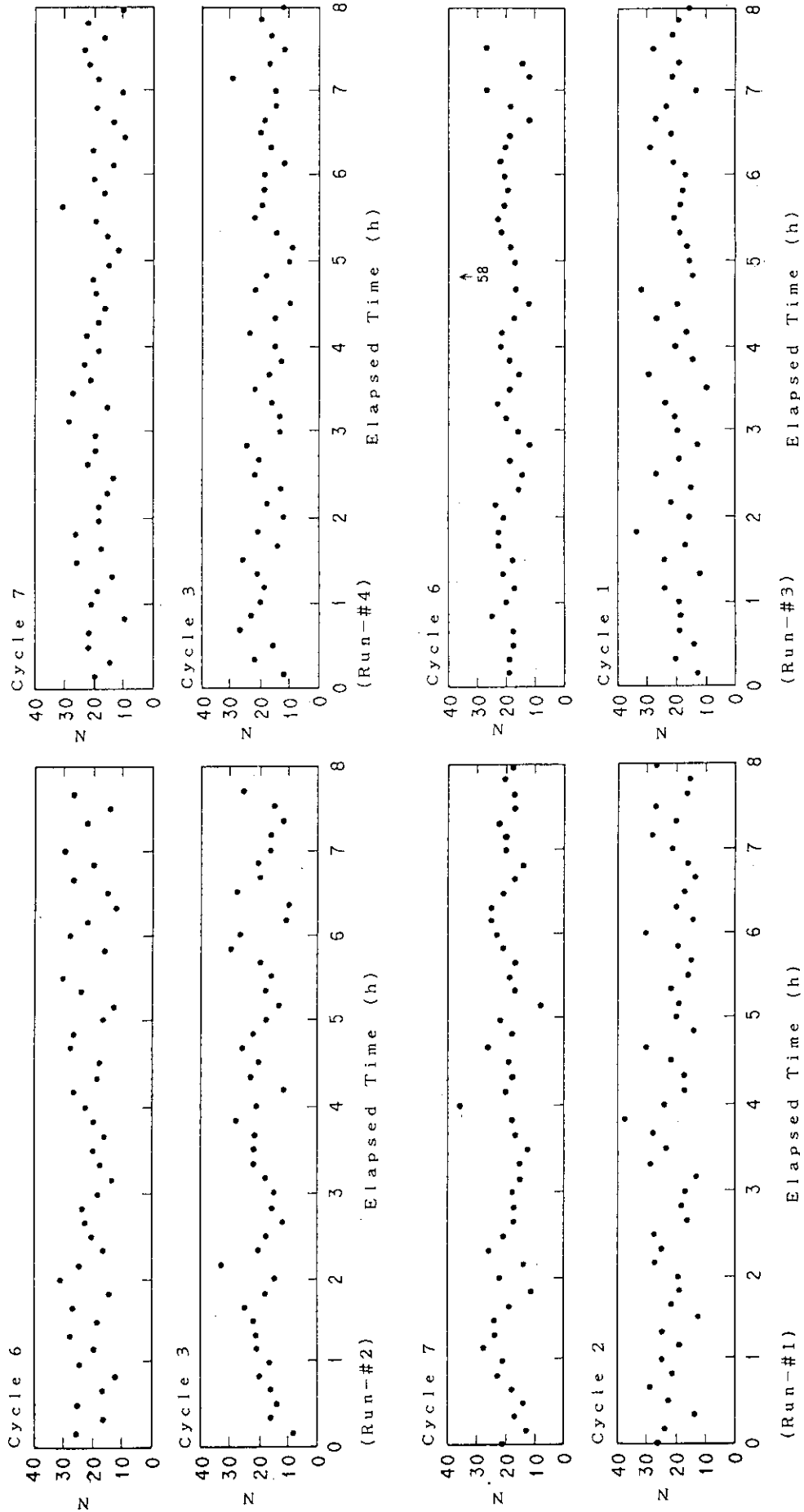


Fig. 22 Several Experimental Results

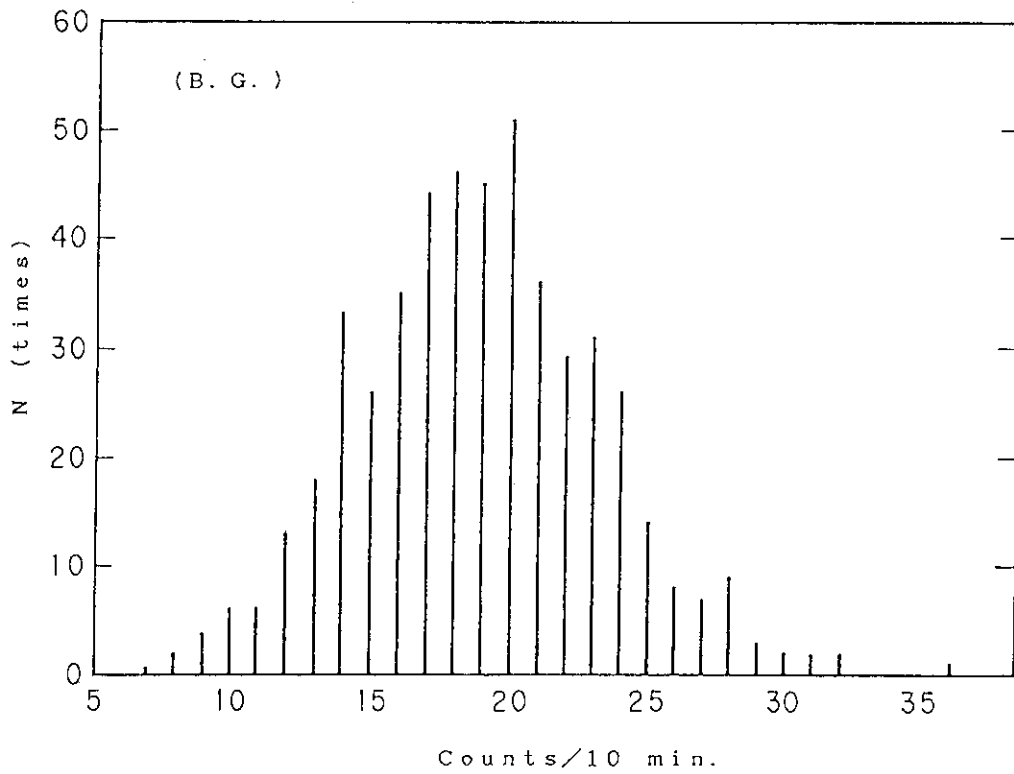
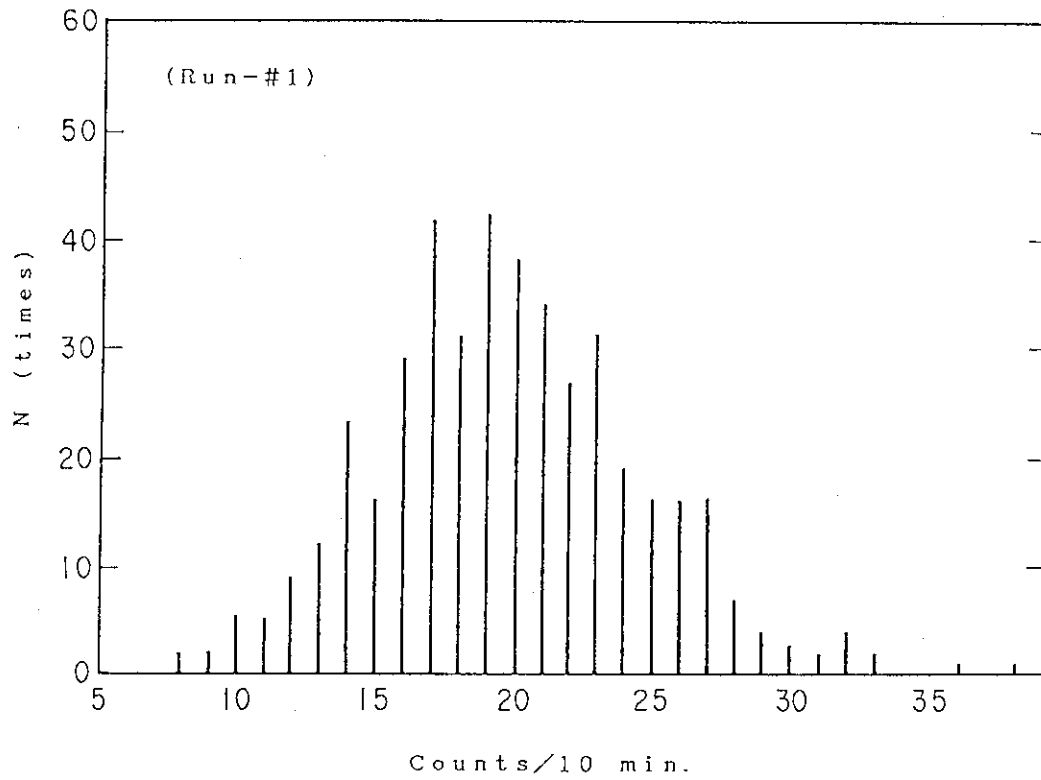


Fig. 23 Neutron Counts and the Frequency (Run-#1 & B.G.)

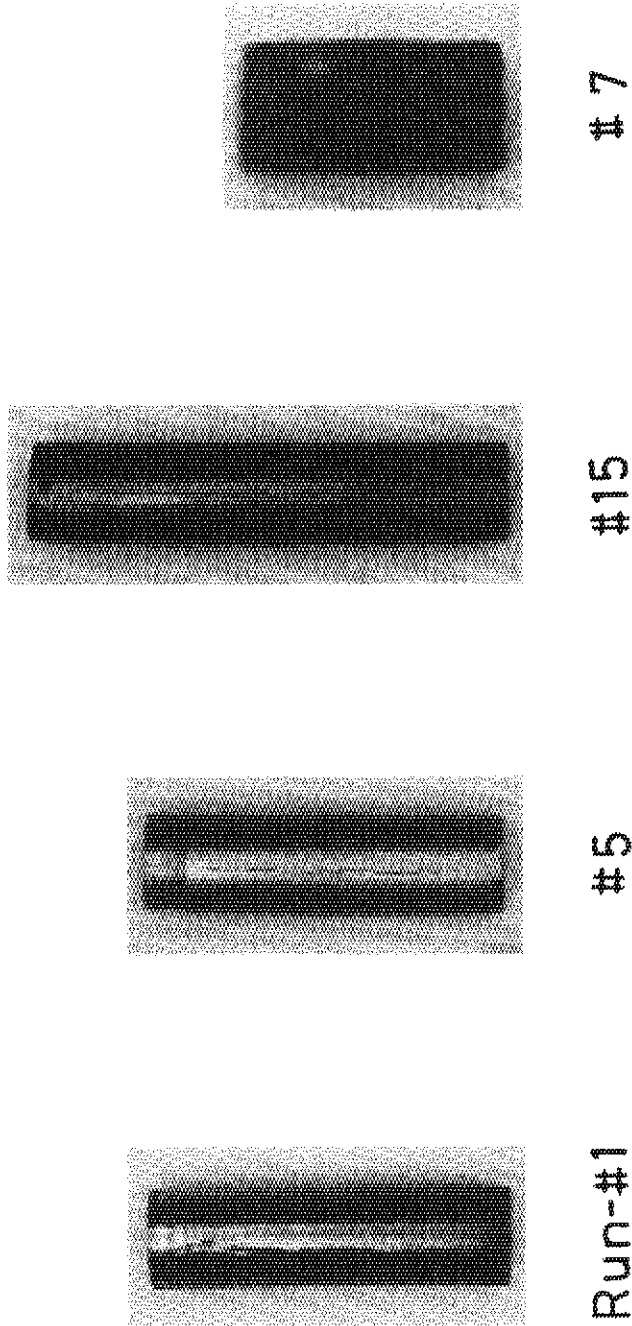


Fig. 24 Appearance of Palladium after the Electrolysis in D₂O Solution

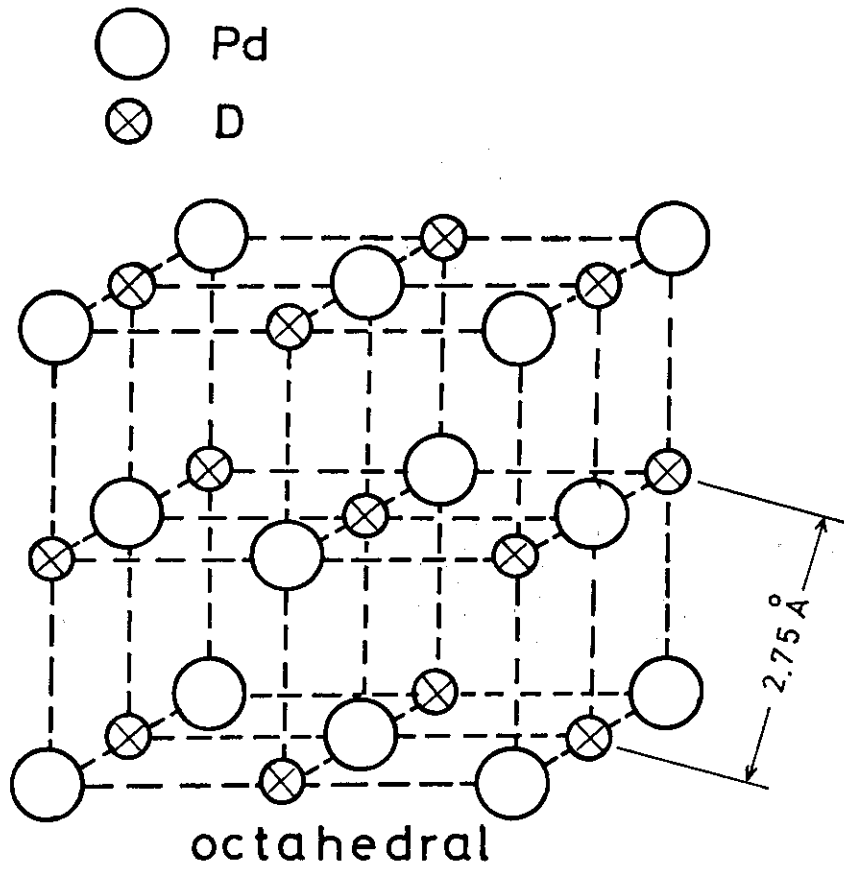


Fig. 25 Crystal Structure of Pd/D