

3. 解 説

常温核融合と電気化学

横浜国立大学工学部 太田 健一郎

1. はじめに

本年3月23日に記者会見を通じて英国 Southampton 大の Fleischmann ならびに米国 Utah 大の Pons が手の中に入るような試験管の中で、しかも電気分解という簡単な実験装置の中で核融合反応が起こる可能性のあることを発表して以来、世の中は科学者に限らず経済界も含めて大騒ぎとなった。当初は信ずるものが少なかったが、3月31日になり同じく米国ユタ州にある Brigham Young 大の Jones が程度の差はあるが、電気分解により核融合が起こることを確認したと発表し、世界中の物理学者、化学者が一斉に追試を始めた。以来4カ月、米国に於いては物理学会、化学会、電気化学会で特別シンポジウムが開催され、さらには Santa Fe で特別の常温核融合の国際会議までもたれた。わが国に於いても原子力学会、電気化学協会大会、原子力研究所でシンポジウムが開催されてきた。これらの場所では肯定、否定の意見がたたかわされ、学会誌でも、関連した論文が行き交うようになってきた。しかし、未だにことの真偽ははっきりしていない。ないしは肯定派にとって、万人が納得できるだけの十分な実験事実が出せないというのが今の状態と言える。このような状況の中で実験事実、反応理論いずれでも、断定的なこと言えない。本稿ではこれまでに発表されてきた常温核融合に関する実験結果について、主に電気化学の立場より解説を試みることにする。

2. 常温核融合とは

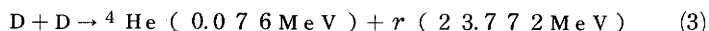
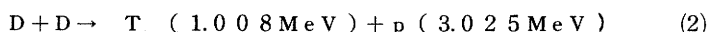
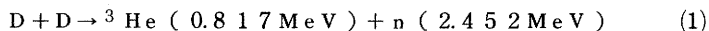
Fleischmann と Pons は 0.1 M ($\text{M} = \text{mol}/\text{cm}^3$) の LiOD を電解質として用い、パラジウムをカソード(陰極)、白金をアノード(陽極)として用いた重水電解の際に核融合としか説明できないような現象を見いだしたと発表した¹⁾。ここで、彼らの観測したのは中性子、トリチウム、ガンマ線、それに大量の熱の発生である。特に、入力に対し8倍から12倍の熱の発生する可能性のあることを示唆したので、エネルギー問題解消の面からも注目された。しかし、その後の議論で中性子、ガンマ線の測定の不備が指摘され、さらに発熱量の効率の計算にも問題があるとされている。データの詳細が発表されていないので、はっきりしないが過剰熱が発生していても10~20%程度と推測される。いずれにしても、彼ら自身この過剰熱を、測定した放射線量からは説明できなかった。

Jones らはパラジウムあるいはチタンをカソードにし金をアノードにした電解セルを用い、発生する中性子を計測した²⁾。電解質は火山活動を模擬して、数種類の試薬を用いているが、筆者には電解質として用いるには疑問点の多いように思える。(但し最近の講演では単純化して硫酸リチウム、塩化パラジウムを用いているとのことである。) Fleischmann らと異なるのは酸性電解質である点である。

Jones らの報告の特徴は中性子計測法にある。液体シンチレーターを用いた特殊な装置により低レベルの中性子計測を可能にし、数秒に1回しか発生しない中性子が測定できたとしている。この中性子発生量は Fleischmann の値と比較すると 10^5 分の 1 となる。

表1には Fleischmann らと Jones らの報告をその相違点を中心にしてまとめてみた。

ここで、重水素の核融合反応とその検証法について振り返ってみることにする。重水素の起こす核融合反応は現在のところ、つぎの三種が考えられている。



従来の高温で起こる核融合反応に於いては(1)と(2)の反応はほぼ同一の確率で起こり、(3)の反応の起こる確率はこれに比べて1万~10万分の一になるとされている。核融合反応が起こっているのを実証するためには、これらの反応の生成物、中性子(n)、トリチウム(T)、それにヘリウム (${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$) の生成を確認する必要がある。

重水中に存在しない中性子の検出は直接的な証明になり、各所で最も精力的に測定されている。核融合で発生する速中性子をポリエチレン、パラフィンを用いて減速して熱化し、 ${}^3\text{He}$ か BF_3 を封入した検出器に導入してその数を測るか、NE213等の液体シンチレーターが用いられる。後者は中性子のエネルギーレベルを測定できるが、ガンマ線との分離が必要なため測定回路が複雑となり、その安定性が要求される。いずれにしても、通常の空気中には多くの中性子が存在しており、低レベルの中性子を測定するためにはこれをいかに取り除くかが問題となっている。測定器に工夫を凝らし、最も進んだところでは百ないし千秒に一回の中性子発生が確認できるとされているが、常温核融合で現在報告されている中性子発生速度は数秒ないし百秒に一回のレベルであり、ほぼ計器の測定限界であることは注意を要する。

トリチウムは半減期が12.26年と比較的長く、計測も液体シンチレーターを用いれば中性子より簡単に測定できる。しかし、現在一般に市販されている重水は原子炉で使用された後に精製した物であるので、 10^9 個/m³程度のトリチウムが含まれており、核融合の回数がそれ以上に多くないとこ

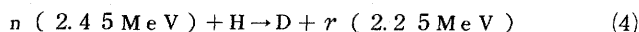
表1 FLEISCHMANN & PONS と JONES の結果の比較

	FLEISCHMANN & PONS	JONES
電極 電解質	Pd 1~4mmφ (rod) 0.1MLiOD (アルカリ性)	Pd-Ti系棒 Li ₂ SO ₄ , PdCl ₂ (酸性)
測定	過剰熱(10W/cm ³ Pd) 10 ¹¹ ~10 ¹⁴ n/s 中性子(BGの3倍) 4x10 ⁴ n/s トリチウム 1~2x10 ⁴ n/s γ線(2.25MeV) 4x10 ⁴ n/s	中性子 0.4n/s
核反応	電極中 pre-chargeが必要	電極表面 電解開始時より

の測定は意味をなさない。但し、過剰熱に相当するくらいの核融合反応が起こっているとすると、測定しておかなければいけないポイントとなろう。

ヘリウム (^3He または ^4He) は質量分析器を用いて測ることになるが、微量分析の点では放射線の計測に比べて、感度が劣ることになる。また、天然に存在することも忘れてはならない。これもかなりの頻度で核融合反応が起こる場合に限られそうである。

Fleischmann らの測定したガンマ線は核融合により生じた中性子が水素と反応して生成した物とされている。



ガンマ線は通常の室内にはかなり存在するが鉛等を用いて、かなりのレベルまで低減できる。しかし、本来が二次反応であるので、測定感度が悪くなるのは避けられない。

核融合反応により、過剰な熱が発生していれば、工学的にみて非常に興味がある。これが Fleischmann らの発表がセンセーショナルに取り上げられた点である。しかし、後で示すとおり、電気分解に於いては通常投入した電気エネルギーの大半はジュール熱に転化する。従って微量な発熱は促えにくい。さらに、発生ガスの逸散、再結合等、評価しなければいけない項目も多く、正確な過剰熱を測定するにはかなりの技術を要する。また、発熱を見ただけでは、核融合の直接的な証明にならない。

以上がこれまでに言われている核融合の証明方法である。今回の常温核融合実験では金属の重水素化物を用いているのがもう一つの特徴である。ここではプラズマ中に比べてかなりの重水素が濃縮されており、しかも常温で安定な物も多い。金属の重水素化物は金属水素化物と化学的な性質、物性等であり変わらないと言われている。金属水素化物は種類により常温でも固体の状態でも量の水素を含有することができる。表2にはいくつかの化合物の単位体積中に含まれる重水素の原子数を示す。プラズマ中に少ないのは当然である。重水素化物中には固体重水素と同程度の重水素が含まれることになり、気体と比べるとその貯蔵量は多い。しかし、その量は重水と同程度であり、格段に濃度が高くなるわけでもない。さらに、重水素原子(イオン)間の距離も 2 \AA 程度であり、このままの状態では核融合の起こる確率は非常に小さい。

従って、固体内で核融合が起こるとすると、何かの要因で固体内に変化が起こるか、重水素が部分的に集中する等の、非定常な状態が実現して起こると考えられる。

金属水素化物はガス圧により水素の貯蔵量が増える。図1にはパラジウム重水素化物の組成と重水素圧力の関

表2 単位体積中に含まれる重水素の原子数

物質	原子数 / 10^{22} cm^{-3}
プラズマ (10^7 K)	10^{-8}
D_2 ガス (25°C , 1 atm)	5.4×10^{-3}
D_2 (20.4 K , 液体)	5.0
D_2O (15°C , 液体)	6.7
PdD	< 6.2
TiD_2	9
VD_2	10.3

係を示す³⁾。重水素量の小さい領域は α 相、大きい領域は β 相でその間に両相の混合領域がある。この混合領域では平衡重水素圧は一定である。室温付近で1 atmではPd/Dは0.6から0.7に成ることが判る。電解により吸蔵される重水素の量は軽水中での値から類推して、条件にもよるが0.9程度にまでなると思われる。

イタリアのフラスカッチ研究所では低温で高圧の重水素ガスを用いてチタンに重水素を吸わせ、その温度が上昇する際に多量の中性子のバースト状の発生を見たと発表した。その現象が米国ロスアラモス国立研究所でも確認されたと発表され、その信憑性が増した。この現象も固体中に多量の重水素を入れることにより起こるのであるから、Fleischmannらの提案している、固体内部での核融合現象と基本的には同類であるかもしれない。

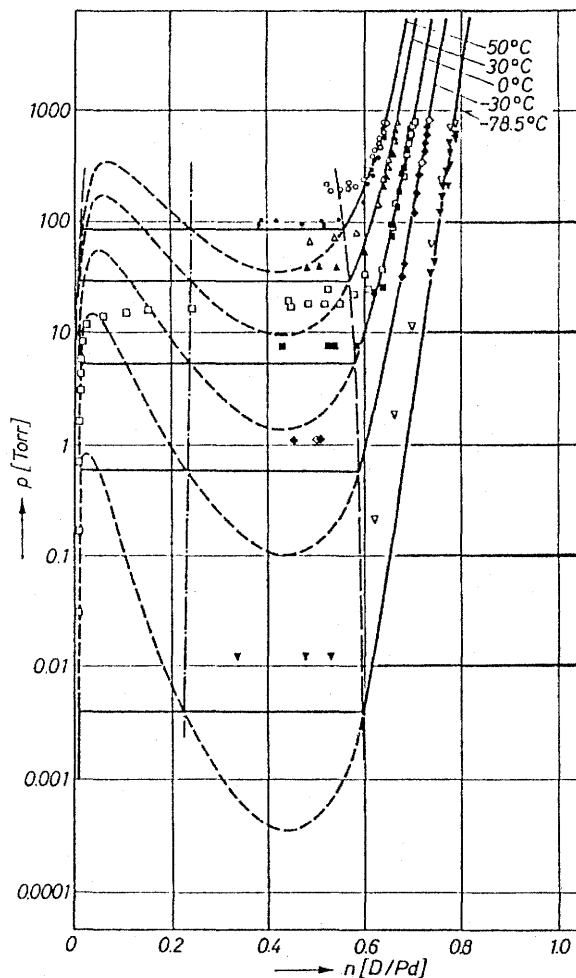
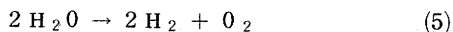


図1 パラジウム-重水素系の組成と重水素圧の関係

3. 電解とパラジウムカソード

水(重水)を適当な電解質を用いて電解するとカソードより水素(重水素)、アノードより酸素が生成する。



この反応を起こすためには電気エネルギーと熱が必要になる。図2には理論的に必要なエネルギーの温度依存性を示す。エネルギーは電圧換算してある。25°Cでは全エネルギー(ΔH 基準, 理論稼働電圧)として1.48V, 電気エネルギー(ΔG , 理論分解電圧)として1.23V必要である。重水電解では理論稼働電圧が1.53V, 理論分解電圧が1.26Vとなるが温度依存については確立したデータは報告されていない。実際に電解反応を起こすためには余計な電圧が必要になる。この原因は、アノード, カソードの反応抵抗(過電圧), 電解質溶液の抵抗, 電極自体のオーミックな抵抗があるためである。図3にはアルカリ水電解の工業電解槽の電圧分割の一例を示す。水電解では電流密度200から300 mA/cm², 電圧2V程度で運転されるのが普通である。常温核融合実験で電圧5~20Vで

電解を行なう場合、1.2 Vを除く大部分は熱エネルギーとなって放散することは念頭にいれなければならない。

パラジウムをはじめウラン、ニッケルなどいくつかの金属は水溶液電解でカソードとして用いると水素を吸蔵し水素化物を作ることには知られている。パラジウムは電解による水素発生反応に対し触媒活性が最も高い物の一つに上げられているが、この水素吸蔵により水素過電圧は大きく上昇する。図4にはいくつかの溶液中での水素を吸蔵した状態のパラジウム水素過電圧を示す。(可逆水素電極基準なので電位が直接水素過電圧となる。) これは軽水中の値であるが、重水中でも大きな変化はないものと思われる。硫酸中で過電圧が低く、中性、アルカリ性と過電圧は上昇する。リチウム、カリウム、ナトリウムの三種のアルカリの中での過電圧はこの溶液濃度では大きな差はない。ナトリウム、カリウムにおいては、パラジウムの水素過電圧のアルカリ濃度依存が見られなかったが、リチウムにおいては依存があった。図5にその依存性を示す。ここで注目すべきは水酸化リチウム濃度が増すと、過電圧が上昇することである。アルカリ濃度が上がると、反応種濃度が上がるので反応抵抗は小さくなり、過電圧は減少するはずで

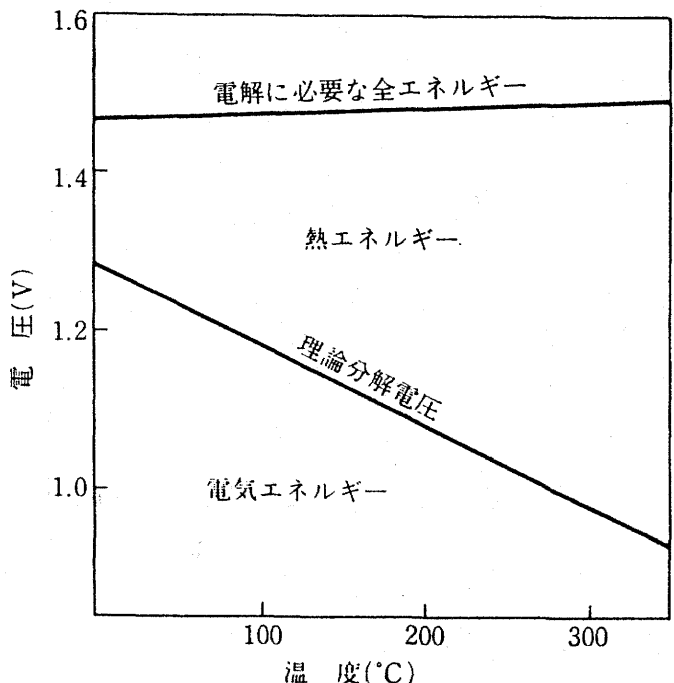


図2 水電解に必要なエネルギー

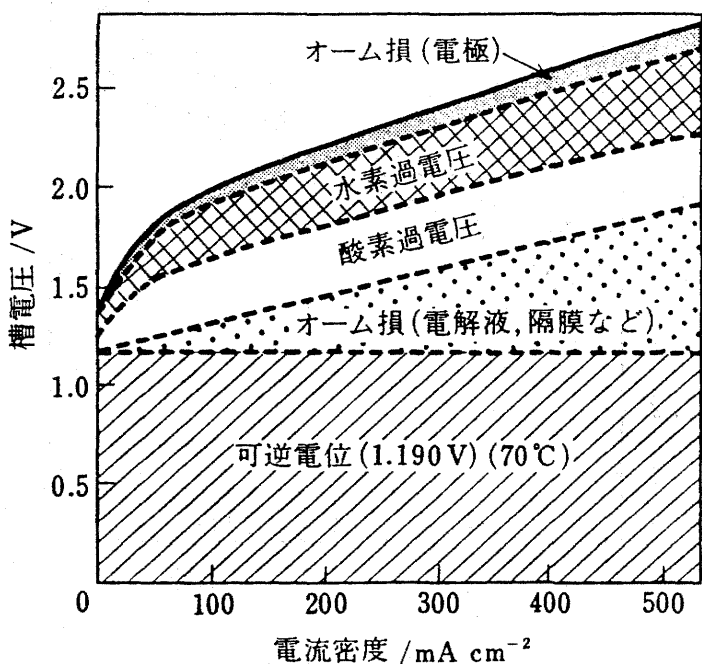


図3 アルカリ水電解における槽電圧の内訳

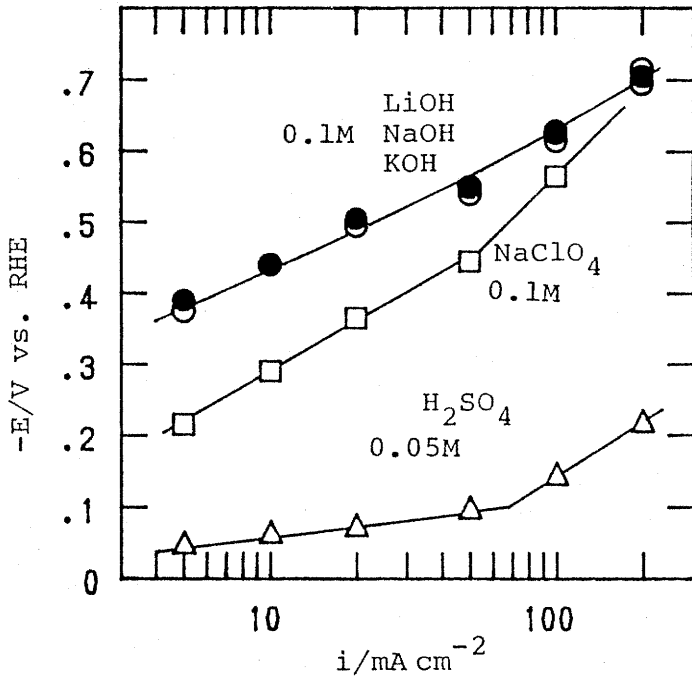


図4 水溶液中でのパラジウムカソードの水素発生電位(25°C)

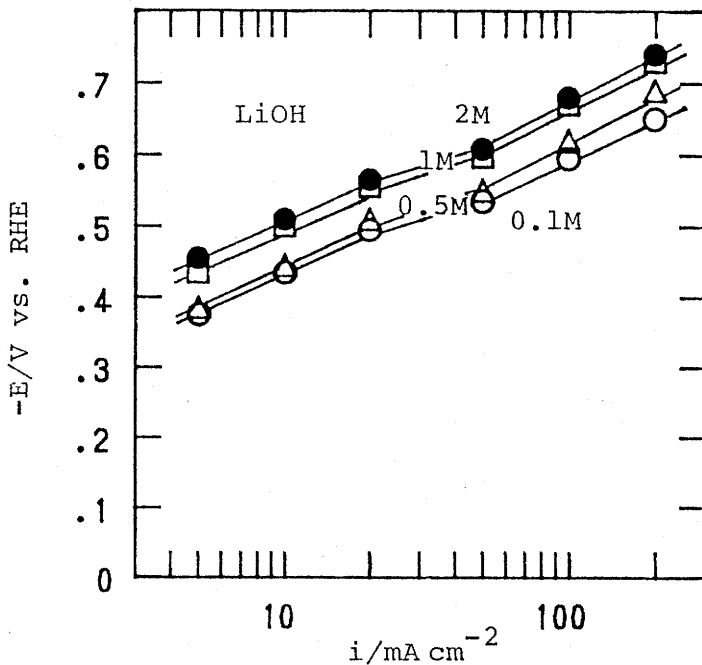


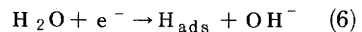
図5 水酸化リチウム水溶液中でのパラジウムカソードの水素発生電位(25°C)

ある。液抵抗を考えてもアルカリ濃度が増すと抵抗は小さくなり、その誤差も小さいはずである。こう見てくると、パラジウムの水酸化リチウム中での水素過電圧の濃度依存性は簡単には説明できない。パラジウムカソードにリチウムが吸蔵され、電極表面の性質が大きく変わるためとも考えられる。常温核融合でリチウム溶液が必要であるとすると、このリチウム吸蔵現象と関係があるかもしれない。

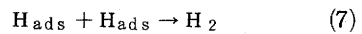
電解と生成金属水素化物の関係でもう一つ興味深いのは、常圧での電解なのに、パラジウム中に吸蔵される水素の量が、1気圧水素ガス中ではPd/Hの比は0.69であるが、電解により0.9程度まで上昇する。これは水素過電圧との関係で次のようにして説明されている⁴⁾。

パラジウムカソード上の水素発生反応は次のVolmer-Tafel機構で進むとされている。

Volmer過程



Tafel過程



ここで、パラジウム上に吸着した水素(H_{ads})の再結合過程であるTafel過程を進みにくくする(これはTafel過程の水素過電圧を高めることと等しい)と電極表面の水素の活量が増大し、パラジウム中により多くの水素が吸蔵されることになる。このTafel過程

の水素過電圧 (η_2) に相当する水素圧 (P_{H_2}/atm) は次式で計算される。

$$\eta_2 = - (RT/2F) \ln (P_{H_2}) \quad (8)$$

ここで R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー定数である。この式より, 30 mV 過電圧が増すと, 相当する水素圧が一桁増すことになる。 120 mV の過電圧で水素 1 気圧相当にもなり, Pd/H 比が 0.9 にまでなる。

単位体積中により多くの重水素が吸蔵されれば核融合が加速されるとすると, 電気化学的手法は有効な手段の一つと言える。しかし, これまでパラジウム中の水素吸蔵に関しては軽水中で, しかも酸性溶液中で調べられたのがほとんどであり, アルカリ中特に重水中の反応機構についてはほとんど調べられていない。核融合反応の検証と共に, 電解反応についても基礎的な研究の積み重ねが必要である。

4. おわりに

常温核融合に関しては, 当初の発表以来数多くのグループが追試を行なったが, 未だに実証されているとは言えない。従って, 否定的な意見も多い。しかし, 実際に実験を進めてみると, まだまだやるべき事が多くありそうである。これから国内外で常温核融合に関して, いくつかの研究発表会が予定されている。研究が, ここに記載したのとは異なった方向に進むのではないかと危惧しながら筆を置くことにする。

参 照 文 献

- 1) M. Fleischmann and S. Pons, J. Electroanal. Chem., 261, 301 (1989)
- 2) S. E. Jones et al, Nature, 338, 737 (1989)
- 3) H. Brodowsky, Z. Phys. Chem. N. F., 44, 129 (1965)
- 4) M. Enyo, "Hydrogen Electrode Reaction on Electrocatalytically Active Metals" in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7, Plenum Press (1983)