



課題番号： 2008I006
研究責任者： 山崎紀子
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A
利用期間： 2009年1月～2009年12月

ナノ構造多層膜の元素変換反応における Ca 添加効果の XAFS 解析 Local structure analysis of Ca in Pd complex in element transmutation reactions by XAFS

山崎紀子¹、岩村康弘¹、伊藤岳彦¹
Noriko Yamazaki¹, Yasuhiro Iwamura¹, Takehiko Ito¹

¹三菱重工業株式会社 先進技術研究センター
Advanced technology research Center, Mitsubishi Heavy Industries, LTD

アブストラクト： Pd 基板上に作成した Pd-CaO 多層膜の表面に特定の元素を添加して重水素ガスを透過すると添加した元素に換わって新たな元素が生成するという現象（元素変換反応）が確認されている。この現象のメカニズムを解明する手がかりを得るため、反応に重要な役割を果たしていると考えられる Ca について、Ca K-edge の XAFS 分析を実施した。得られた XANES スペクトルより、膜中の Ca は当初予想していた CaO とは著しく異なることが判明した。また、反応の前後で Ca の 1s から 3d への遷移を示す Pre-edge に違いが見られ、反応によって Ca 周りの原子の対称性が変化していることが示唆された。

Anomalous low energy nuclear transmutation reactions, for example transmutation of Cs into Pr, have been observed on the Pd complexes, which are composed of Pd and CaO thin film and Pd substrate, after subjecting the Pd complexes to D2 gas permeation. We assume that structure of Ca is important factor for this phenomenon. For clarification of this assumption, we analyzed XAFS of Ca K-edge. It turned out that structure of Ca in Pd complexes was remarkably different from CaO. We found pre-edge that meant the transition from Ca-1 to Ca-3d to be different before and after the reaction by XANES spectra. This suggests the change of the symmetry of the atom around Ca.

キーワード：

XANES, Ca K-edge, Pd, 重水素透過

1. はじめに：

Pd 基板上に作成した Pd-Ca 多層膜の表面に Cs 元素を添加して重水素ガスを透過すると、Cs が減少し新たに Pr が出現、増加してゆく現象が XPS により確認されている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

これは、常温・常圧での重水素透過というシンプルな手法による元素変換を示しており学術的に新しい分野を創出する可能性が考えられるばかりでなく、昨今のエネルギー環境問題解決の視点からも、新エネルギー発生源、付加価値元素の生成、放射性元素の処理といった多くの応用が期待できるものである。

以上のような応用展開のためには、現時点で確認しているナノグラムオーダーという収量を大幅に増加させることが必須である。しかしながら、これまで主として、研究の重点を現象の確認（計測の信頼性向上）に向けてきたため、パラメーターサーベイ（材料条件・

温度圧力条件等）が十分とは言えず、反応メカニズムについて解明が進んでいない状況である。そこで、生成量を増大させるためにも、早急に反応メカニズムを解明する必要があり、それには、反応場である Pd 多層膜の微細構造分析からのアプローチがキーになると考えた。

これまでの実験で、Pd 多層膜に CaO 層を挿入した場合にのみ元素変換反応が起こることがわかり、その再現性も確認されている。CaO が反応場である Pd の電子状態に何らかの変化を与えていると推測しているが、膜中の Ca が微量であること、また、多層膜が基板である Pd 表面の形状を反映して凹凸形状を持つことなどから分析が困難で、詳細は不明であった。

そこで、軽元素の分析に実績のある KEK-PF の光で XAFS 分析をすることにより、反応前後の膜で Ca の状態変化を捉え、元素変換反応における Ca の寄与を明らかにするところから、

反応メカニズム解明に繋がる手がかりを得る目的で本研究を実施した。

2. 実験：

アニール処理及びエッチング処理を行ったPd基板 (25mm×25mm×0.1mm) をイオンビームスパッタ装置のチャンバ内に設置し、膜厚をモニターしつつPdとCaOのターゲットの切り替えを行って積層膜を成膜している。得られた膜の積層構造はTEM (及びEDS) によりほぼ狙い通りであることが確認されている。(図1)

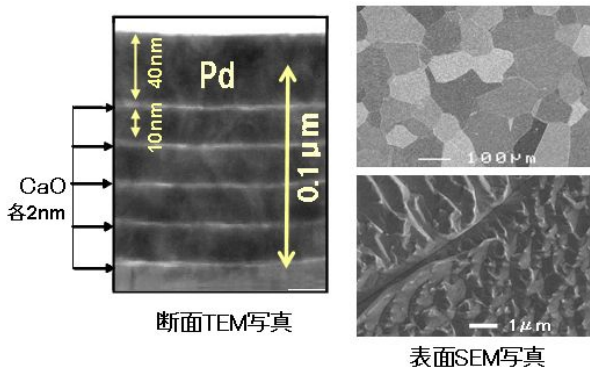


図1 Pd-CaO 多層構造観察結果

この膜の表面に電気化学的にCsを添加した後、図2のような実験装置にセットして重水素透過試験を行う。

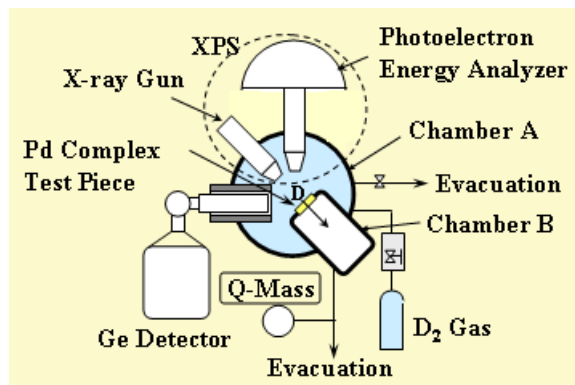


図2. 重水素透過実験装置

この試験の前後の試料についてCaK-edgeのXAFS分析を行い、Caの局所構造変化と元素変換量との相関を調べることにした。なお、比較のため数種のCa粉末試薬を用意し、同様にXAFSデータを取得した。

XAFS実験はKEK-PFのBL9Aにて行った。Ca K-edge (4038eV付近) を蛍光法 (19素子SSD使用) により室温下で測定した。得られたデータの積算を解析ソフトREX2000で行い、詳細の解析にはAthena, Artemisを使用した。エネルギーキャリブレーション

はCa(OH)₂試薬のWhite-Lineを4038.5eVとした。

膜中のCa濃度が微量であることから、Pdの影響を最小限に留め、かつCaの信号強度を確保するため、SSDの設定には詳細な調整を要した。また、Pd基板に由来する回折線の影響を回避するためたびたび試料設置のやり直しを行うことになったが、最表層のPdの影響を考慮して、斜入射試料台は使用せず、通常45度入射よりやや浅い角度で測定を行った。

3. 結果および考察：

まず、同じ成膜装置を使用してPd-CaOの積層条件を変えた膜を作成し、(重水素透過試験はせず) XAFS分析を行った。また、同時にCaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaMoO₄の粉末試薬についても分析を行った。得られたXANESスペクトルを図3に示す。これより、膜中のCa構造は積層条件によらずほぼ一定であるものの、CaO試薬に存在する4031eV付近のピークが見えておらず、CaOとは著しく異なるものであることが分かった。膜のスペクトルの特徴は4028eV付近にPre-edgeが存在していることにある。これは、Caの1sから3d電子への遷移を示しており、Caの周囲の原子の何らかの対称性を持っていることを示している。(Ca1sから3dの遷移は本来禁制だが、Ca周囲の対称性によって許容遷移となるということでCaの局所構造を知る目安とされている。) 次に、このスペクトルより導いた $k^2 \chi(k)$ 及び動径構造関数を図4,5に示した。積層条件を多少変えても、高エネルギー側の信号のS/Nには向上が見られず、この試料でのCa-Oの距離の議論は難しいと判断した。

我々がCaOに注目して膜中に挿入してきた目論見のひとつには、CaOのwork functionが小さく電子を放出しやすいことがあった。例えばCa(OH)₂になるとCaOに比べwork functionが、大きくなることから、この分析によって初めて挿入したCaがCaOと著しく異なるという結果を得たことは、反応メカニズムの仮説を検討する上で非常に重要と考えられた。

そこで、詳細を確認するため、スパッタ環境の異なる成膜装置 (A: イオンビームスパッタ装置従来使用機種、B: Aと機種が異なるイオンスパッタ装置、C: マグネトロンスパッタ装置) で膜を作成し、それらを用いて重水素透過試験を実施した試料についてのXAFS分析を行った。図6にXANESスペクトルを示す。試料の評価に先立ち、成膜に使用しているCaOターゲットの確認を行なったところ、4031eV付近にCaO構造に特徴的なピークが観とめられ、ほぼ変質がないことを確かめられた。

試料 A1,B1,C1 のスペクトルから、スパッタ装置を変えても作成される膜は同じ種類のものになり、CaO とは異なることがわかった。

ここで、A1 と A2,A3、B1 と B2、C1 と C2 を比較すると、重水素透過試験後に元素変換率の高かった膜のスペクトルは、試験前のスペクトルに存在する 4028eV 付近の Pre-edge ピークが消滅しており、元素変換反応の前後で Ca 周りの原子の対称性が変化していることがわかる。これは元素変換反応における Ca の何らかの寄与を示唆するものであると考えるが、詳細はまだ考察中である。図 3 で、この Pre-edge と同じものが CaMoO₄ 試薬のスペクトルで観測されていることから、CaMoO₄ のクラスター計算も検討中で、こうした結果も含めて考察を深めていく。

4. まとめ:

元素変換反応で重要な役割を果たしている Ca について、XAFS 分析を行うことにより、反応前後の Ca の局所構造変化を初めて実分析データとして捉えることができた。本実験の結果は反応メカニズムの仮説を再検討する上で大きな手がかりとなる。

今後は計算的な検討も含め、収量増大につながる多層膜の構造適正化を目指したい。

参考文献

[1] “Elemental Analysis of Pd Complexes: Effects of D2 Gas Permeation” Y. Iwamura, M. Sakano and T. Itoh, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 41, pp. 4642-4650, 2002.
 [2] 重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換の観測”, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 坂野充, 栗林志頭真, *固体物理* Vol. 39, pp. 203-210, 2004.
 [3] Y. Iwamura, T. Itoh, M. Sakano, N. Yamazaki, S. Kuribayashi, Y. Terada and T. Ishikawa, “Observation of Surface Distribution of Products by X-ray Fluorescence Spectrometry during D2 gas permeation through Pd Complexes”, Proc of 12th Int. Conf.on Condensed Matter Nuclear Science, Nov.27-Dec. 2, 2005, Yokohama, Japan, World Scientific, pp.178-187, 2006.

成果発表状況:
未定

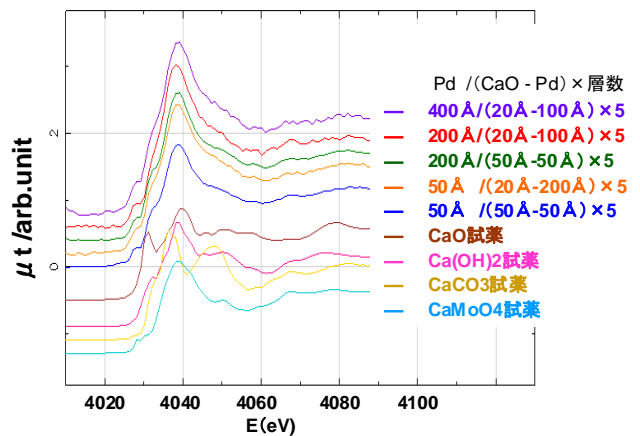


図 3 積層膜及び Ca 系試薬の Ca K-edge XANES

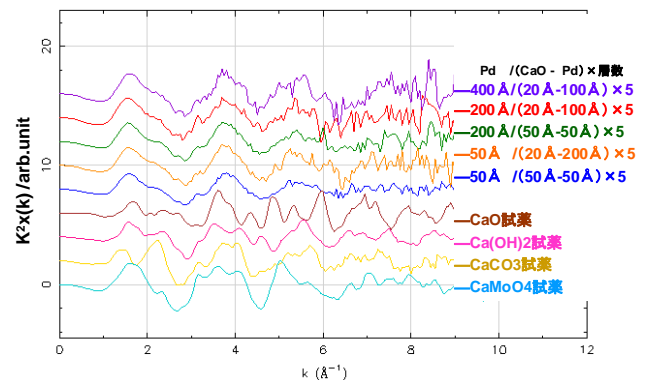


図 4 積層膜及び Ca 試薬の EXAFS 振動 k²χ(k)

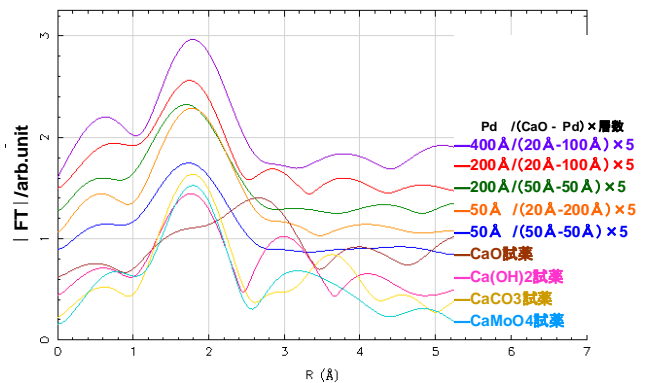


図 5 積層膜及び Ca 試薬の Ca 周りの動径構造関数

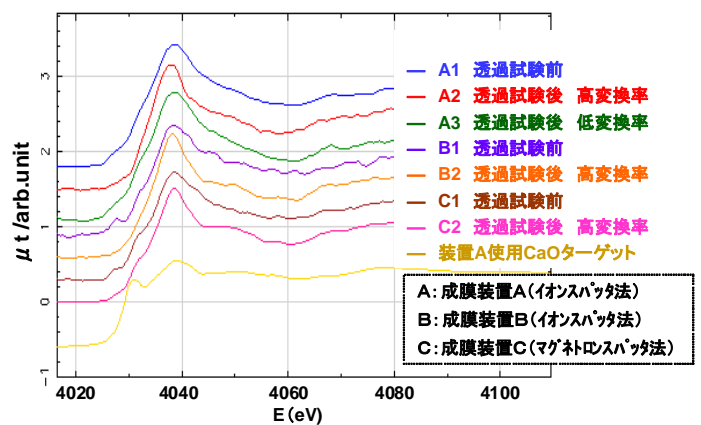


図 6 重水素透過試験前後の Ca K-edge XANES