

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可能性があるため、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 μ_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 Φ_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、 ω 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 Φ_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 Φ_2 の位相と、励磁コイルにより発生する磁束 Φ_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、 Φ_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、 Φ_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

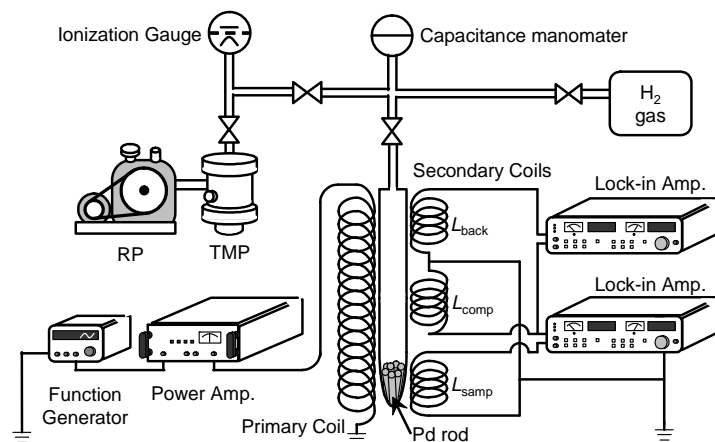


Figure 1. Schematic diagram of alternating-current magnetometer combined with pressure-composition isotherm measurement system.

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 4ϕ) 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 5×10^{-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

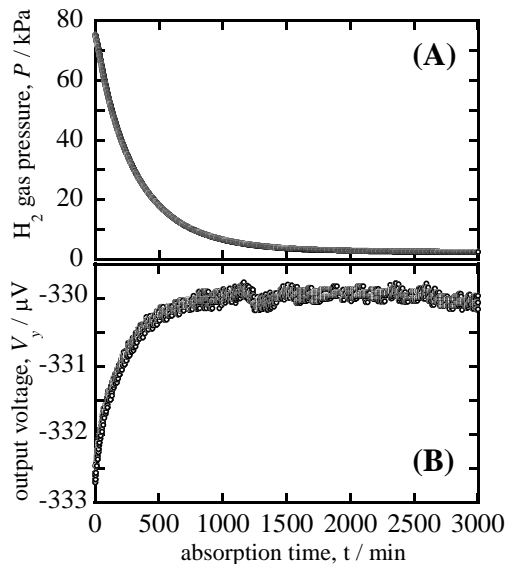


Figure 2. Time dependence of (A) hydrogen gas pressure in quartz tube and (B) out-of-phase induced voltage for Pd rod sample.

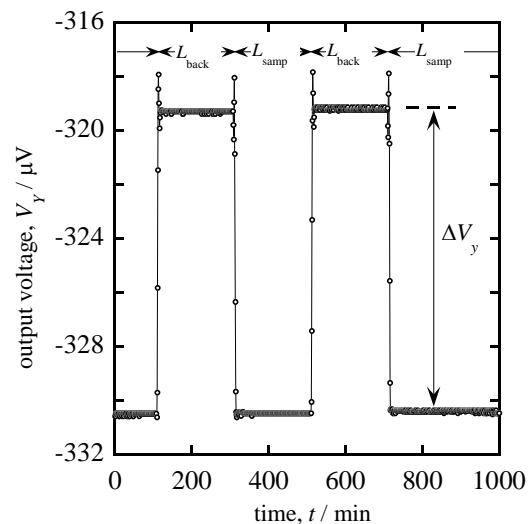


Figure 3. Typical example of the measurement of the absolute value of the out-of-phase induced voltage for Pd rod sample.

の加熱排気を行うことでPd中の水素をすべて排気した。H₂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H₂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V₀ = 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_{samp}とL_{back})を接続し、片方(L_{samp})に試料を挿入し、もう片方(L_{back})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_yは、

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

とかける。ここでV_{Pd}はL_{samp}内にPdを配置した際に、Pd内に発生した渦電流によりL_{samp}に発生する誘導起電力であり、V_{samp}は空のL_{samp}の誘導起電力、V_{back}は空のL_{back}の誘導起電力を示す。この式の中の、V_{samp} - V_{back}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_{samp})からもう一方のコイル(L_{back})に移動すると、出力が変化する。その出力V_y'は、

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

となる。ここでV_{Pd}'はL_{back} Pdを配置した際に、Pd内に発生した渦電流によりL_{back}に発生する誘導起電力である。このV_y'とV_y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_{samp}及びL_{back}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_{samp}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_{back}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 μV 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 (ΔV_y) を白丸で、 ΔV_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 ΔV_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 ΔV_y は 14.8 μV 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 μV 以内であり、この値を本測定での測定誤差とみなした。 ΔV_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 ΔV_y は、 $[\text{H}]/[\text{Pd}] = 0$ での ΔV_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 μV 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 ΔV_y の変化を十分測定可能であるといえる。得られた ΔV_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

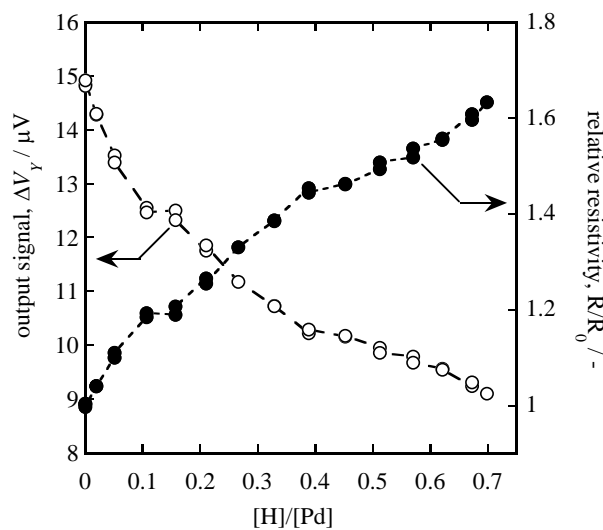


Figure 4. Hydrogen concentration dependence on the output voltage generated from eddy current in Pd rods and relative electrical resistivity calculated from output voltages.

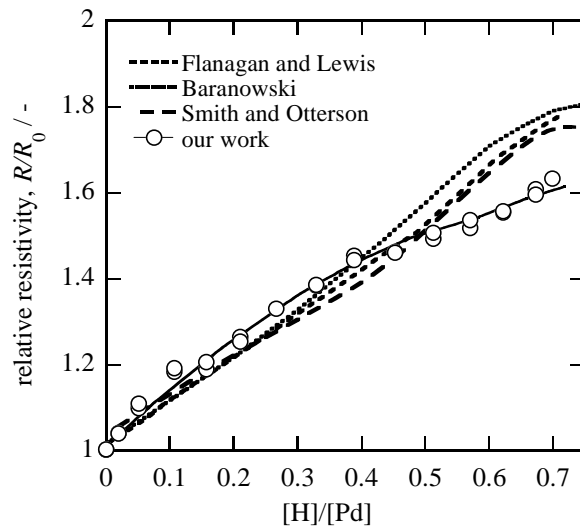


Figure 5. The relative electrical resistivity of Pd-H system reported from several researchers. Long-dashed, short-dashed and dotted lines indicate the result of the relative resistivity measured perviously by other researcher. Solid line is the eye guide

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 ΔV_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 ΔV_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.