

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18343

研究課題名(和文) Zr系ベリライド合金による高性能化水素同位体貯蔵材料の創製技術に関する研究

研究課題名(英文) Research on fabrication technology and characterizations of Zr beryllide compounds as advanced hydrogen isotope storage materials

研究代表者

金 宰煥 (Kim, Jae-Hwan)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所 ブランケット研究開発部・主任研究員(定常)

研究者番号：80613611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：高性能のBe₂Zr混合粉末を焼成することによって合金化し、目標であるBe₂Zr単相試料の試作に成功した。水素吸蔵量は、水素圧力13Mpaで約0.41wt%という結果が得られた。しかしながら、表面に酸化膜が形成されていることから、水素吸蔵能が低下されることが確認された。水素吸蔵特性の改善のため、Zrの一部をCoに置換し、同等な条件で試料を合成し、水素吸蔵量を測定した。しかしながら、Co添加量が増加することにより、Co₂Zr及びCoZr化合物の形成されるとともに水素吸蔵特性が低下することを明らかにした。この低下は、低水素吸蔵能の有すると知られているCo₂Zrの増加に起因すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Be₂Zr compounds have been successfully fabricated by a homogenization treatment of the mixed powders with stoichiometric value of Be₂Zr under a controlled gas glove box. As a result of hydrogen storage capacity measurement by pressure of 13 MPa, hydrogen amount reached to 0.41%. Due to surface oxide layer, however, it was clear that the hydrogen capacity deteriorated. In order to improve this capacity, Co partially added to Be₂Zr to replace to some of Zr, such as Be₂Zr_{0.9}Co_{0.1} and BeZr_{0.7}Co_{0.3}. As Co amount increased, Co₂Zr and CoZr compounds increased. By these formations, accordingly, it was thought that hydrogen capacity obviously deteriorated.

研究分野：化合物合成、機能材料開発

キーワード：水素吸蔵合金

1. 研究開始当初の背景

水素同位体吸蔵合金の高吸蔵性能化、軽量化、材料安定化による先進材料開発は、新たな水素吸蔵合金として材料開発研究及び核融合炉の燃料循環システムにおける水素同位体貯蔵・分離システムの高性能化を図る上で不可欠なものである。その中、ウランは、水素吸蔵性能を示す水素/金属原子比(H/M比)が3程度と高いが、核燃料物質としての規制を受けることや高コストや水素と反応して微粉化すると大気中で激しく燃焼する危険性などが懸念される。Zr-Co合金は、平衡解離圧や水素吸蔵能などの条件を満たしているが、高温で水素化物が不安定になる不均化反応が懸念される。そして、Zr-Ni合金は、平衡解離圧が高く、かつ反応が遅い課題がある。

そこで、研究代表者は新水素同位体吸蔵合金として、新たに提案した手法で $\text{Be}_2(\text{Ti}_{0.9}\text{M}_{0.1})$ 試料(M: Ni, V, Sc)を合成し、その水素吸蔵性能評価を14MPaで室温から150度まで実施した結果、(1)平衡解離圧に達しないこと、(2)常圧に戻すと水素が放出されること、(3)水素化物が不安定であること、(4)Tiを3d転移金属(Ni, V, Sc等)の置換による水素吸蔵能への効果が認められないこと、(5)試料中に酸素が混入し、この酸素が水素吸蔵性を劣化させているなどを明らかにした。

この研究成果を踏まえ、新たな軽量水素同位体吸蔵合金として、4d転移金属の水素固溶エネルギーを調べた結果(図1)から、Zrが水素固溶エネルギーが一番低く、反応性の高いことからZrを原料とするBe-Zr系ペリライドの創製を目指すことにした。

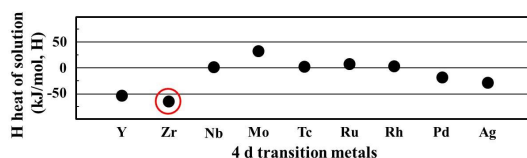


図1. 4d元素の水素固溶エネルギー

先進中性子増倍材研究の成果から、大気中で取扱いができないZr原料を新たな設備整備によって完全不活性雰囲気下での取扱いを可能にし(図2)、Be-Zr系ペリライド(Be_{13}Zr や $\text{Be}_{17}\text{Zr}_2$ など)の合成及び造粒にも成功した。また、文献調査からもBe-Zr系ペリライド、特に Be_2Zr は、より安定な化合物を形成することが明らかになった。

本研究では、水素吸蔵性を有する Be_2Zr の組成を基本とし、Be-Zr組成の一部を他の元素などに置換、または既存材のZrCo合金などとの比較評価を行い、これら組成比が水素吸蔵特性及び耐久性(不均化反応)等に与える影響を調べ、最適条件を見出すことにより、水素を回収・分離・吸蔵できる高吸蔵能を有する新水素同位体吸蔵合金の創製を目指す。

量子科学技術研究開発機構(以下、量研機構)では、研究機関としては唯一のBeの取扱施設を有し、先進的な中性子増倍材としてのベリリウム金属間化合物(ペリライド)の研究開発を実施している。また、本施設を活用して、従来技術では合成が非常に困難であったペリライドに対して、新たにプラズマ焼結法によって簡便、かつ廉価にBe-Ti系やBe-V系やBe-Zr系ペリライドなどを合成することに成功した。

そこで、量研機構におけるこれらの材料合成技術を活かし、

- (1)水素吸蔵合金として適した Be_2Zr 化合物の合成条件の探索
- (2)水素吸蔵試験による Be_2Zr 化合物の水素吸蔵挙動の評価
- (3)熱力学的な安定性を数値解析によって評価し、ペリライド中の水素吸蔵機構の解明
- (4)試験及び解析評価結果に基づく合成条件へのフィードバックによる合成最適化条件の確立などの研究を進め、新たな先進的水素吸蔵合金を創製する。

2. 研究の目的

新水素同位体吸蔵合金として Be_2Zr 系ベリライド及び Co 置換型 ($\text{Be}_{2-x}\text{Co}_x$)Zr ベリライドを創製し、水素同位体吸蔵特性に及ぼすベリリウム合金の焼結条件の影響を評価するとともに最適条件を見出す。また、合金への水素移動量と速度を数値解析に基づき、定量的に評価することにより、水素同位体の吸蔵・放出に関する活性化のメカニズムを明らかにする。この結果から、常温付近で平衡解離圧が低く、水素同位体を吸蔵でき、不純物を含んだ雰囲気でも水素を回収・分離・吸蔵できる高吸蔵能を有する新水素同位体吸蔵合金の創製を目指す。

3. 研究の方法

量研機構は、国内でも有数の研究開発を目的としたベリリウム取扱い施設を含む実験施設も有しており、本施設において材料の焼結、溶融及び加工が可能であり、効率的かつ効果的な研究遂行が可能にした上で、さらに、反応性が非常に高い Zr を取扱える雰囲気制御システムを構築し、実験を実施した。本研究では、 Be_2Zr 化合物合成法として、雰囲気制御が可能なフード内で調整した粉末を用い、均質化処理を行う上でプラズマ焼結による試料の合成を行う。均質化条件である焼成条件や溶融条件等による材料の水素同位体貯蔵特性との相関を評価した。また、第一原理計算による水素同位体の固溶エネルギーを計算し、実験値と比較することにより、最適化した水素同位体貯蔵合金を創製する。



図2. 不活性雰囲気での取扱い

4. 研究成果

化学組成比が $\text{Be}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Co}_x$ に対して、 $x = 0, 0.1, 0.3$ と組成比をパラメータして、グローブボックス中で電動乳鉢で混合した。その後、雰囲気置換炉で還元雰囲気中で 1200 度 5 時間の均質化処理を行った。X 線回折 (図3) や EPMA 分析 (図4) の結果から Be_2Zr 単相試料の合成に成功した。しかし、Co の添加量が増加するとともに、 CoZr および CoZr_2 相の面積率が増えることが明らかになった。

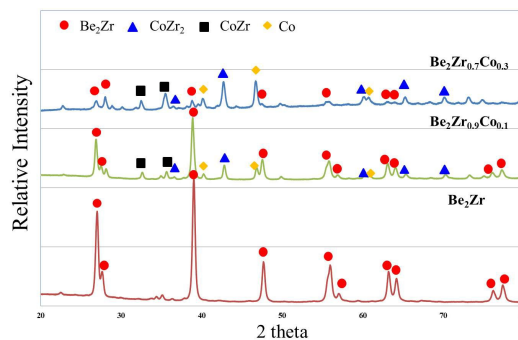


図3. 合成した試料の X 線回折パターン

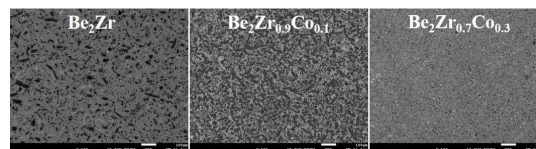


図4. 合成試料の表面 SEM 写真

また、この試料を用い、150 度、100 度、50 度、25 度での最大 10MPa までの PCT 圧力-濃度-温度 (PCT 曲線) 測定を行ったが、この試料における水素吸蔵に要する圧力が高いことから最大吸蔵量を表すプラット領域まで測れ切れなかった (図5)。また、PCT 試験後の試料を用い、ガスクロマトグラフィー分析装置を用いた昇温脱離法で水素吸蔵量及び放出挙動について調べた。水素吸蔵量が一番大きかった測定結果では 150 度、12MPa で約 0.4% を占めることを明らかにした。この結果は前回の Be_2Ti 結果とも一致している。

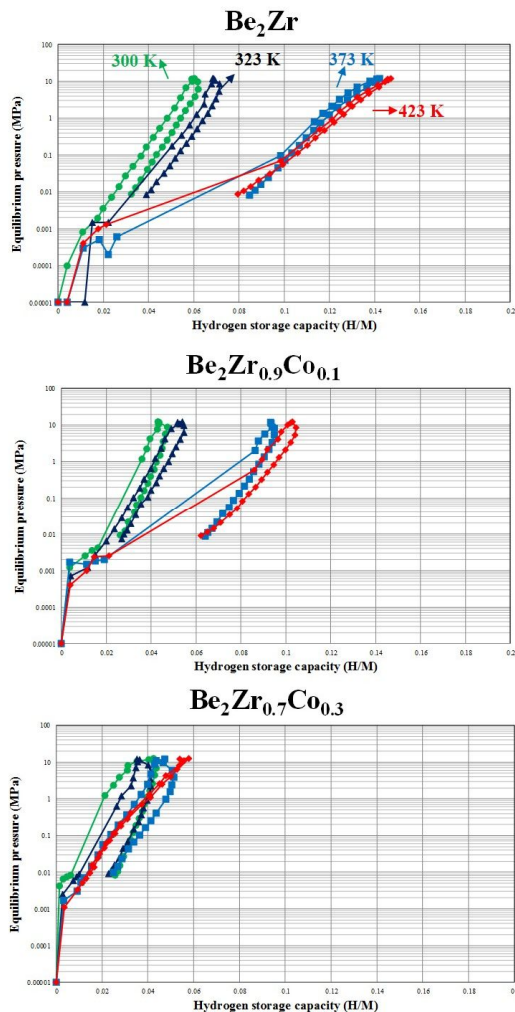


図5 . PCT 特性評価結果

ただし、この結果から、 Be_2Zr の合金においては、最大に約 0.4%の水素が吸蔵することを示した。

この実験からのアプローチに平行して、ベリライド中における水素の原子レベルの挙動に関して、第一原理電子状態法によるシミュレーション計算を行った。

Be_2Zr は比較的単純な構造ではあるが、水素に対して6種類の存在可能サイト(位置)が発見された。最も安定なサイトは、2個のBeと3個のZrが形作る6面体(三方両錐体)の中心である。 Be_2Zr は水素に対して発熱型の合金であり、大量の水素を固溶しうることが第一原理計算により示された。すなわち、水素吸蔵合金としての基本的な性質は有していることが分かった。

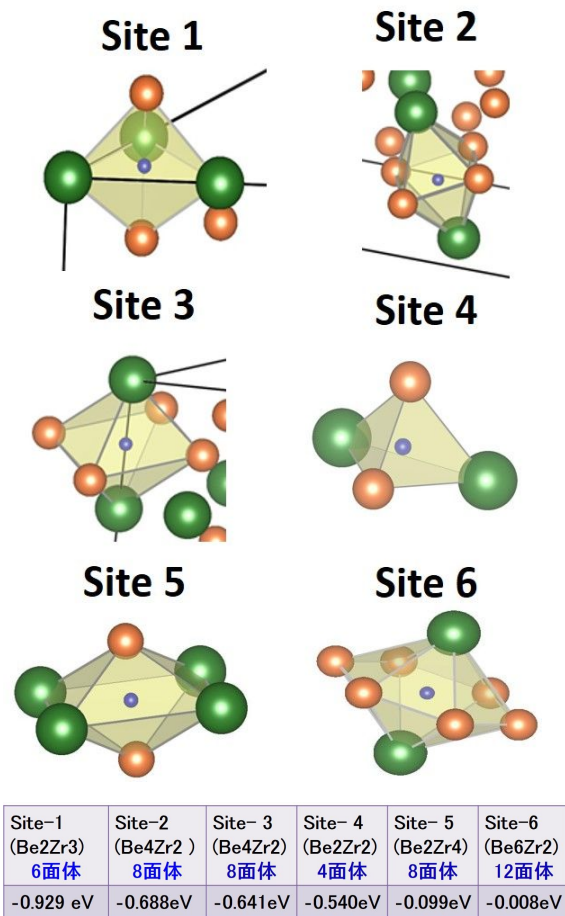


図6 . 水素位置及び固溶エネルギー

しかしながら、 Be_2Ti と同等に表面に形成されている酸化膜の影響で、水素吸蔵量の実験値は、計算理論値(3.53%)より、非常に少ないことを明らかにした。この結果をフィードバックし、酸化膜の影響が少ない製造法である真空溶融法での Be_2Zr 製造も実施し、特性評価を実施中である。この全体結果をまとめ、論文を作成中である。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計3件)

(1) Effect of Co dopant of hydrogen properties of beryllium intermetallic compound, J.-H.Kim, H.Iwakiri, M.Miyamoto, M.Nakamichi, European Fuel Cell Technology & Applications

Conference, Naples, Italy, 2017年12月
12日～12月15日

(2) 水素吸蔵材料のZr系ベリリウム金属
間化合物の創製技術開発、金宰煥、中道勝、
「水素化物に関わる次世代学術・応用展開
研究会」第4回研究会、2017年11月15日
～11月18日

(3) Effect of dopant addition on hydrogen
storage of beryllide compounds, Jae-Hwan
Kim, Masaru Nakamichi, 1st International
Conference on Advanced Energy Materials
(AEM2016), University of Surrey,
Guildford, England, 2016年9月12日～9
月15日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 宰煥 (KIM Jae-Hwan)

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構
六ヶ所核融合研究所 ブランケット研究開発部
主任研究員(定常)

研究者番号：80613611

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：