

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820402

研究課題名(和文)ベリリウム金属間化合物による高性能化水素同位体吸蔵合金の創製技術に関する研究

研究課題名(英文)Research on fabrication of high-performance hydrogen isotope storage alloy by beryllium intermetallic compounds

研究代表者

金 宰煥 (KIM, JAEHWAN)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門 六ヶ所核融合研究所・研究員

研究者番号：80613611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：高性能化水素吸蔵合金の創製技術に関する研究として、新たな手法でBe₂Ti、Be₂V、Be₂Zr単相試料の合成に成功した。更に、Be₂Ti単相試料における触媒効果を調べた結果、BeやTiとの化合物を形成し、水素吸蔵能を劣化させることを明らかにした。または、合成法の検討と並行し、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、第一原理計算によるシミュレーション計算を行い、2種類の水素の安定状態を発見し、それぞれ-0.52eVと-0.05eVの溶解エネルギーを有しており、その計算結果から水素吸蔵量は全質量の約5.4%の水素が吸蔵可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：For a research of fabrication technology on high performance hydrogen isotope storage alloys, Be₂Ti, Be₂V, and Be₂Zr single phase materials were successfully fabricated using by new process. In addition, as a result of a catalyst effect on hydrogen storage capacity in the beryllides, it was obvious that catalysts addition deteriorated the capacity since those formed Be or Ti compounds. In parallel to surveying fabrication technologies, simulation has been carried out with regards to stability of hydrogen atom with an evaluation of its solution energy. A simulation based on first-principles calculation indicated the presence of two hydrogen trap sites, tetrahedral and center of triangle with solution energies of -0.52 and -0.05 eV, respectively, implying that the maximum trap site of hydrogen with 5.4 wt.%

研究分野：核融合炉・機能材、材料合成

キーワード：水素吸蔵合金 ベリライド 第一原理計算 プラズマ焼結法

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、核融合炉の燃料循環システムにおける水素同位体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、Be系合金は(1)H/M比が約2~4程度と高いこと、(2)非常に軽量の材料であること、(3)高融点材料であり、安定した金属構造体を維持できること、(4)高熱伝導性の物質であることから、水素吸蔵合金の軽量化及び高熱伝導性が図られ、輸送や加熱等の消費エネルギーコスト低減が期待される。しかしながら、Be系合金は室温での平衡解離圧が大きく、高圧でないと水素を吸蔵しないという問題を有するとともに、Be系合金の合成法が確立されておらず、またその取扱いに係る安全性の観点から、Be系合金に関する研究が極めて少ないのが現状である。

日本原子力研究開発機構では、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(ベリライド)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ベリライドに対して、新たにプラズマ焼結法によって簡便、かつ廉価に Be-Ti系ベリライドを合成することに成功し、このプラズマ焼結ベリライドの Be_{12}Ti がBeよりも高温下において化学的安定性に優れていることを明らかにした。この合成技術に関する研究活動の中で、 Be_{12}Ti には見られない、水素吸蔵特性を有する Be_2Ti のベリライドを合成することにも成功した。

そこで、原子力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ベリライドの合成条件の探索

(2)水素吸蔵試験によるベリライド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、ベ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の創製を目指す。

2. 研究の目的

新たな手法であるプラズマ焼結法を用い、新たな合金を創製し、水素同位体吸蔵(貯蔵)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、常温付近で低平衡解離圧が低く、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的とする。

3. 研究の方法

本研究では、まず Be_2Ti 合成法として、プラズマ焼結法を用い、焼結温度、時間、圧力等の各合成条件が材料組成比などに与える影響を評価し、それらの材料の水素同位体吸蔵特性との相関を評価する。次に、 Be_2M (V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn等)の合成及び水素同位体吸蔵特性の評価の一環として、原子密度、原子半径及び電気陰性度等と水素同位体吸蔵特性との相関の解明を行う。また Be_2Ti において第2元素の一部を他の元素で置換し、低平衡解離で高水素吸蔵特性を有するベリライド水素同位体吸蔵合金を創製する。

4. 研究成果

高性能化水素同位体吸蔵合金の創製技術に関する研究として、新たな手法であるプラズマ焼結法を用いてベリリウム金属化合物である Be_2Ti 合成試験を実施した。種々の合成条件の最適化研究を試行した結果、最初に混合粉末を焼成処理することによって混合粉末を合金化し、その合金化粉末を原料としてプラズマ焼結することによって、目標であ

る Be₂Ti 単相試料の試作に成功した。更に、Be₂Ti 合成条件の最適化研究結果をフィードバックし、Be₂V、Be₂Zr 単相試料の合成にも成功した。また、Be₂Ti 単相試料における触媒効果を調べるため、各金属元素における水素の固溶エネルギーの計算結果では Sc>Ti>V>Ni 順に水素を固溶しやすくなることを明らかにし、Be₂Ti 単相試料の Ti の一部を Ni、V、Ti、Sc で置換することによる水素吸蔵能力に与える触媒の効果について調査した。しかしながら、置換することによって Be や Ti との化合物を形成することにより、Be₂Ti の水素吸蔵能を低下させることを明らかにした。水素吸蔵能における触媒としてのいい効果を期待したが、化合物を形成しない製造プロセスの更なる最適化研究が必要であることを確認した。

Be₂Ti 合成法の検討と並行し、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、第一原理計算によるシミュレーション計算を行い、2種類 (Site-1、Site-2) の安定状態を発見し、それぞれ -0.52eV と -0.05eV の溶解エネルギーを有しており、水素吸蔵量は全質量の約 5.4% を占める結果が得られた。

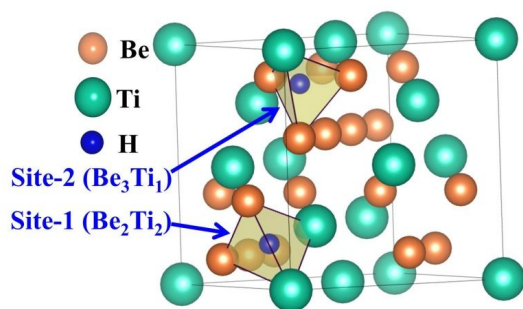


図1. Be₂Ti のトラップサイト (1と2)

また、Be₂Ti 試料の特性評価の一環として安全性評価を実施し、高温水蒸気下雰囲気での水素生成量を調べた結果、1273K で 1% H₂O と反応した場合、 5.27×10^{-3} L/cm² の水素が生成されることを明らかにした。また、各温度における水素圧力変化に伴う試料の組

成変化を調べる PCT (圧力-組成-温度) 特性評価を行った結果、測定前の初期活性化処理が不十分であったか、酸化しやすい Be 材料の持つ特性上、水素解離平衡圧が高い可能性があることから水素圧力 13MPa でも約 0.5% という結果が得られた。

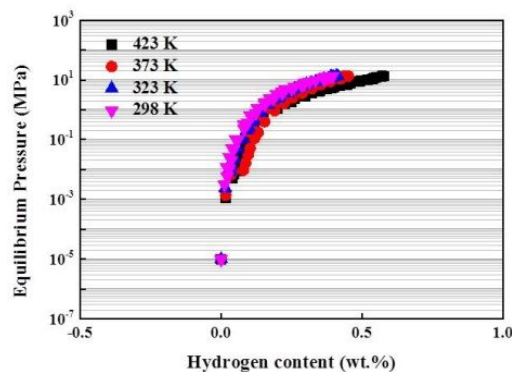


図2. Be₂Ti 化合物の PCT 曲線

今後水素吸蔵量が最も大きかった Be-Zr 系吸蔵合金の合成条件の最適化研究や触媒効果や理論計算等の研究を進める予定である。

この研究成果は国際会議にて発表2件、国内学会にて発表2件、その内、優秀ポスター賞1件の成果を得た。

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)

[雑誌論文](計1件)

(1) Reactivity with water vapor and hydrogen storage capacity of Be₂Ti compound, Jae-Hwan Kim, Hiroto Iwakiri, Masaru Nakamichi, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 8893-8899
DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.02.131.

[学会発表](計4件)

(1) Hydrogen properties and solution energy of hydrogen in beryllium intermetallic compounds, Jae-Hwan Kim, Hiroto Iwakiri, Masaru Nakamichi, 5th

European PEFC & H₂ Forum 2015, Kultur-und Kongresszentrum, Lucerne, Swiss

2015年6月30日～7月3日

(2) ベリリウム金属間化合物を用いた軽量化水素吸蔵合金の合成技術開発, 金 宰煥, 中道 勝, 岩切 宏友, 日本金属学会, 2015年3月19日、東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)

(3) Synthesis and hydrogen properties of beryllium intermetallic compound, Jae-Hwan Kim, Hiroto Iwakiri, Masaru Nakamichi, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf2014) 2014年12月7日～12日, Kohala Coast, HI, USA

(4)ベリリウム金属間化合物を用いた軽量化水素吸蔵合金の合成技術開発, 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1回研究会, 2014年10月22日、東北大学・金属材料研究所(宮城県仙台市)(優秀ポスター賞受賞)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 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 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, 日本原子力研究開発機構,
核融合研究開発部門 六ヶ所核融合研究所,
研究員

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: