

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560872

研究課題名（和文） ハフニウム水素化物の相転移を利用した同位体分離法の開発

研究課題名（英文） Development of an isotope separation using a phase transition of hafnium hydride.

研究代表者

有田 裕二 (ARITA YUJI)

福井大学・附属国際原子力工学研究所・教授

研究者番号：50262879

研究成果の概要（和文）：ハフニウム水素化物において新たに見つかった 400K 付近での相転移では水素吸脱着による同位体分離は困難であることがわかった。一方、900K からの水素脱着を使うことで、軽水素ガス(H₂)、重水素ガス(D₂)、軽水素-重水素ガス(HD)の生成が出来ることがわかった。その際に用いるハフニウムの形状としては薄板状のものがよいこともわかった。

研究成果の概要（英文）：At the phase transition around the 400K which was newly found for hafnium hydride, it turned out that the isotope separation by hydrogen absorption and desorption is difficult. On the other hand, it turned out by using the hydrogen desorption above 900K that desorption of hydrogen gas (H₂), deuterium gas (D₂), and hydrogen-deuterium gas (HD) was observed. It also turned out that a plate form of hafnium is good for hydrogen absorption and desorption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体・放射線化学

1. 研究開始当初の背景

水素同位体分離法は、核融合炉における軽水素、重水素および三重水素の分離と再利用への応用や、原子力発電再処理等における、水からの放射性三重水素の分離などへの応用が期待され、様々な方式で研究がなされている。

水素同位体分離には、気体と液体間における置換反応の差を利用した方法、気体または液体と樹脂などとの吸着・脱着の差を利用したもの、水素イオン導電体中や水素吸蔵合金

中を拡散する速度差を利用するもの、水素吸蔵合金に吸着・脱着される際の差を利用したものなどが研究されている。我々は、近年高速炉用制御棒としての使用が検討されているハフニウム水素化物の熱物性研究を実施し、これまで状態図等に記載されていない相転移を発見した(図-1) (Y.Arita, T.Ogawa, B.Tsuchiya, T.Matsui, "Heat capacity measurement and DSC study of hafnium hydrides.", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92, 403, 2008.)。この相転移は、

ハフニウム中に吸蔵された水素原子の規則-不規則転移であると考えられる。また、この現象は、ジルコニウム、チタン、パラジウムなど、同じ結晶構造を持つ他の水素吸蔵金属では見つかっていないものである。さらに図-2に示すように、その相転移温度は軽水素と重水素で異なるという同位体効果もみられた(T.Ogawa, **Y.Arita**, T.Matsui, “Isotope effect for phase transition of hafnium hydrides.”, 2nd Int. Symp. on Isotope Science and Engineering from Basics to Applications, ISE 2007, P23, 2007.)。規則-不規則転移によって、あるサイトに規則的に位置していた水素原子が自由な位置を占めることができるようになるこの現象を用いることで、単純に、金属中の水素/重水素拡散速度の差以上の効率で水素同位体分離ができる可能性がある。しかもその相転移温度は100°C付近であり、通常水素吸蔵合金に水素を吸蔵させるために必要な数百°Cよりもかなり低温で動作することが期待される。このことにより、少ないエネルギーで同位体分離を行えるものと考えられた。

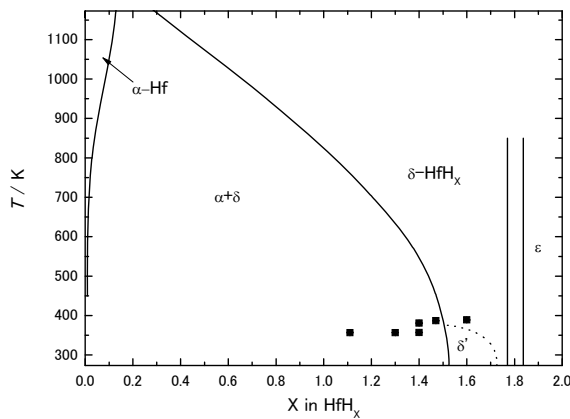


図1 Hf-H系状態図(黒点が新たに見つかった相転移温度)

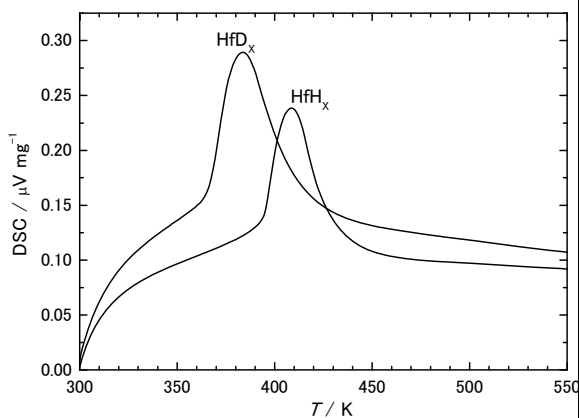


図2 DSCカーブにおける水素と重水素試料の相転移温度の違い

2. 研究の目的

本提案では、ハフニウム水素化物で発見された相転移現象と、その同位体効果を用いた同位体分離法の実現性について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

水素・重水素の吸・脱着挙動を調べるため、示差走査熱重量分析装置(TG-DSC)を用いて、水素化(重水素化)ハフニウム試料のTG-DSC試験を行い、相転移と脱水素挙動の関連について調査した。また、四重極質量分析装置(Q-mass)を用いて、ガス放出における温度依存性と放出ガスの組成についても測定を行った。

また、チタン、ジルコニウムといったハフニウムと同族の金属の水素化物についてもTG-DSC測定を実施し、ハフニウムと同様な挙動を示すかどうか調べた。

4. 研究成果

水素放出による重量減少とその際の熱の出入り同時に測定したTG-DSC測定結果を図3及び4に示す。ガス放出を促進するため、測定は真空中で実施した。

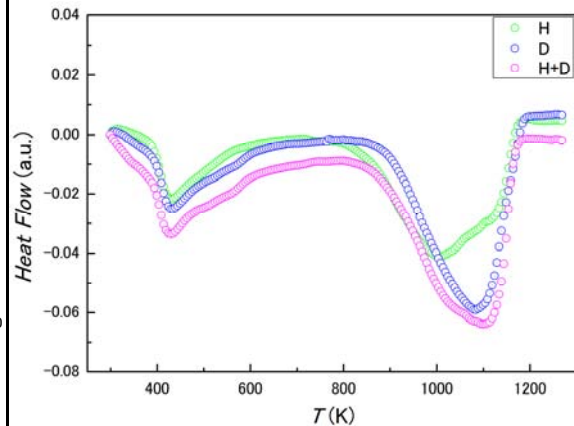


図3 DSCカーブ

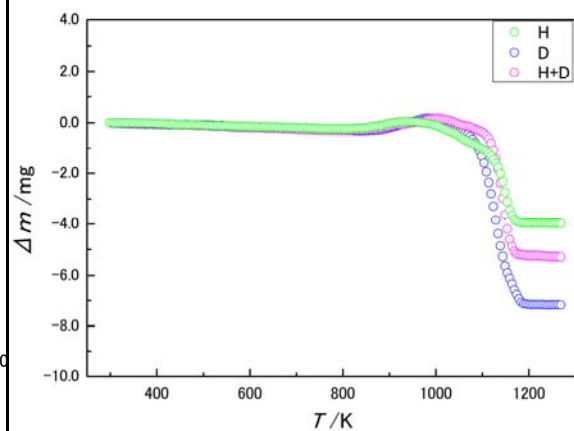


図4 TGカーブ

新たに見つかった 400K 付近の相転移においては水素吸蔵試料(H)、重水素吸蔵試料(D)及び軽水素-重水素吸蔵試料(H+D)いずれにおいても水素の放出による重量減少は見られなかった。一方、900K 付近からは水素放出による吸熱及び重量減少が見られた。DSC カーブより、水素吸蔵試料からの水素放出が最も低い温度から始まっており同位体効果が見られた。

同様の試験を試料の形状を変えて実施したが、板状のものが最も水素吸蔵性能がよかった。粉末の場合、高温において、雰囲気中の微量酸素によって速やかに酸化され水素吸蔵が阻害される。また、バルクでは水素の拡散速度に依存して吸・脱着に時間がかかるため水素の分離性がよくなかった。以上のことから、比表面積が比較的大きく、表面酸化も少ない薄板が最も分離性能がよい結果となった。

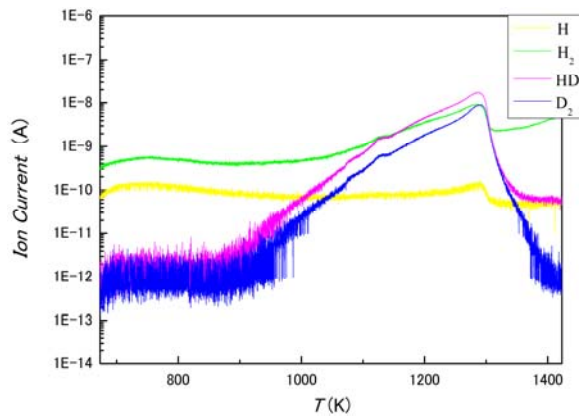


図5 Q-mass による放出ガス分析結果

水素-重水素吸蔵試料については、放出されるガスの組成及び分圧を Q-mass で測定した。その結果を図 5 に示す。定温においては雰囲気中にある程度含まれる水素ガス(H₂)が多く検出(10⁻⁹ 程度)され、一部原子化した水素も検出された。900K 以上の温度で徐々に重水素ガス(D₂)及び軽水素-重水素ガス(HD)が放出されることがわかった。1300K 付近のピーク放出温度では、HD が最も多く検出され、H₂と D₂は同程度の濃度であった。その比はおおよそ HD:H₂:D₂=2:1:1 となった。

以上の結果から、水素同位体分離装置としてハフニウムを使用する際には、700 から 800K での水素吸蔵及び 900 から 1000K での水素放出によって、ガス中の重水素濃度を高めることが可能であり、重水素を濃縮する際のプレ濃縮材として利用できると考えられる。ガスタービン廃熱や核融合炉外壁等の高温廃熱が発生する場所での使用が想定される。

一方、図 3 の 900 から 1200K での吸熱ピークにおいて、水素試料及び水素-重水素試料のピークは単純ではなく、谷が二つあるよ

うな形状を示している。これは、2 個以上の水素放出過程が存在することを示唆している。状態図との比較から、700K で発生する水素化ハフニウムの α 相 + δ 相混合領域から δ 相単相領域への相境界に近いことから、α 相が δ 相に相変化する際に一部水素が放出され、その後 δ 相が高温で分解して水素を放出するという機構が推定される。重水素ではその相境界が軽水素より高い温度であり、δ 相の分解温度と近いために一つのピークとして観測されたことも考えられる。これについては今後のさらなる検討が必要である。

ハフニウム以外の水素吸蔵金属における可能性を調べるため、ハフニウムと同族で、水素吸蔵金属として知られているジルコニウム及びチタンについて DSC を用いて水素化物の相転移の有無についても調べた。その結果、チタン水素化物については、測定温度域で特に変化は見られなかった。一方、ジルコニウム水素化物については熱異常による熱容量カーブの変化が見られたが(図 6)、これまでジルコニウム-水素系の状態図で示されていた相境界以外のものは見られなかった。

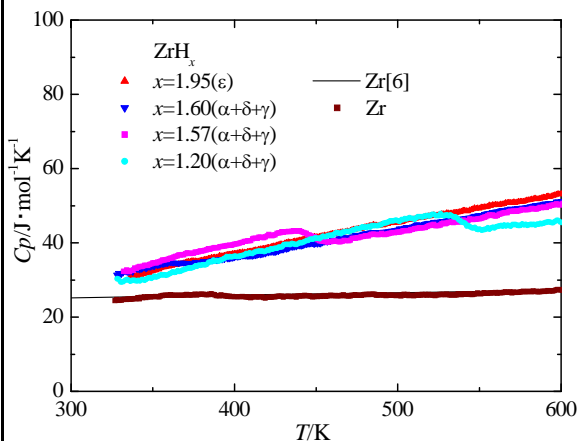


図6 水素化ジルコニウムの熱容量

以上、水素化ハフニウムを用いた水素同位体分離に関する知見が得られ、400K 付近での相変態はハフニウムに特有であることがわかった。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 有田裕二、塩濱保貴、城下明之、「水素化ハフニウムの相変態(Ⅱ)」、日本原子力学会 2011 年秋の大会、2011 年 9 月 20 日、北九州国際会議場(北九州市)、D06
- ② 有田裕二、塩濱保貴、城下明之、小川剛司、松井恒雄、「水素化ハフニウムの相変態(Ⅰ)」、日本原子力学会 2011 年春の年会、2011 年 3 月 29 日、福井大学(福井市)、

A37

- ③ Y.Arita, T.Ogawa, T.Matsui, Metastable Phase in Hafnium Hydride, ICCT-2010, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, IM-3P-28, Tsukuba, Japan (2010.8.1-6).
- ④ 小川剛司、有田裕二、松井恒雄、「水素化ハフニウムの熱容量測定とその同位体効果」、第45回熱測定討論会、2009年9月28-30日、首都大学東京(東京都八王子市)、3C0930
- ⑤ S.Nakamura, Y.Arita, H.Ito, K.Hayashi, Environmental impact assessment of Hydrogen Production System, R'09 Twin World Congress, Resource Management and Technology for Material and Energy Efficiency, Nagoya, Japan (2009.9.14-16).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 裕二 (ARITA YUJI)

福井大学・附属国際原子力工学研究所・教授

研究者番号：50262879