

令和 6 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14453

研究課題名（和文）水素吸蔵金属へのレーザードーピングによる選択的水素透過能の付与

研究課題名（英文）Laser doping effects of hydrogen storage metals for selective hydrogen permeation

研究代表者

中川 祐貴（NAKAGAWA, Yuki）

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00787153

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水素吸蔵金属のチタンをアセトン中や窒素ガス中でナノ秒パルスレーザーにより照射することで炭素、窒素や酸素などの元素種をチタンへ添加し、水素吸蔵温度がどのように変化するかを評価した。その結果、炭化チタンや酸化チタン膜の形成により水素吸蔵温度が高温になることが分かり、水素バリア効果があることが示唆された。また、表界面を改質した水素化物の分析研究として、炭素や水蒸気との反応に敏感な錯体水素化物の元素分布を透過電子顕微鏡による分析より明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アセトン中でチタン粉末やチタン板にナノ秒パルスレーザーを照射することで炭化チタンや酸化チタンを形成させることができた。低フルーエンスでは酸化チタンが、高フルーエンスでは炭化チタンが形成しやすい結果となり、粉末の水素吸蔵温度や板材の吸蔵量に違いが生じた。以上の結果は、チタンの水素吸蔵機構の解明に繋がるとともに、パルスレーザーを用いた水素バリアコーティングの基礎的な設計指針となる。水素バリアコーティングは、構造材料としてのチタンの水素脆化を防ぐために有用である。

研究成果の概要（英文）： Titanium (Ti) is a typical hydrogen storage metal. In this study, carbon, nitrogen, and oxygen species are doped into Ti by nanosecond pulsed laser irradiation in acetone or nitrogen atmosphere and their hydrogen storage temperatures were evaluated. As a result, hydrogen absorption temperatures of Ti shifted to high temperature by the formation of titanium carbide or titanium oxide films. Thus, these species would have the effects of hydrogen barrier. In addition, element distribution of complex hydrides, which easily reacts with carbon or water vapor, was clarified by TEM analysis.

研究分野：表面改質

キーワード：レーザードーピング レーザーアブレーション ナノ秒パルスレーザー 水素吸蔵金属 チタン 表面改質 水素バリア 透過電子顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵金属や合金において、その表面状態は重要である。一般に、合金の表面上には酸化被膜が形成され、水素分子の解離活性が著しく阻害されたり被膜中の水素の拡散速度が著しく低下するため、水素の吸蔵速度が低下することが知られている。そのため、平衡条件での吸蔵・放出を達成するためには、高温・水素圧下での熱的な活性化が必要になる。金属単体のチタン(Ti)は、水素捕集材料や化学蓄熱材料としての可能性を有しているが、その水素吸蔵速度は極めて遅い。その原因として、粒子表面上の酸化被膜が Ti と水素との反応を阻害していると考えられる。先行研究では、アセトンや層状物質(グラファイト、窒化ホウ素)とのミリングにより表面改質したチタンは室温でも水素を吸蔵できる活性な状態となることが判明した[1,2]。本研究ではミリングとは異なる手法でチタンの表面改質を試みるべく、パルスレーザーを用いた手法に着目した。レーザードーピングは、ドーブする元素を含む溶媒やガス中で固体材料にレーザーを照射することで表面直下に他元素を導入することができる手法である。また、高フルーエンスの照射では、レーザーアブレーションが生じて、チタン表面の酸化被膜を蒸発し除去できると考えられる。よって、このようなレーザードーピングやアブレーションを利用することで、チタンの水素吸蔵温度を制御できると考えた。レーザー照射による表面改質により吸蔵温度が低下する場合は水素との高い反応性を有する水素の選択的透過膜コーティングとして、吸蔵温度が上昇する場合は水素バリアのコーティングとして使用できる可能性がある。

2. 研究の目的

以上より、本研究では水素吸蔵金属のチタンにアセトン中や窒素ガス中でナノ秒パルス YAG レーザーによる照射を行い、その水素吸蔵温度と表面構造を評価することで、表面被膜のナノ構造や化学結合状態の違いが水素吸蔵温度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、チタン粉末(ニラコ製または Sigma Aldrich 製)、チタン板(ニラコ製、厚さ 0.3mm)とアセトン(富士フィルム和光純薬製、超脱水溶媒)、窒素ガス(エア・ウォーター製)を用いた。パルスレーザーは、波長 532nm の Nd:YAG レーザー(Inlite, Continuum 製、パルス幅 5-7 ns、ビーム径 6mm)を用いた。まず、アセトン中でのチタン粉末への照射では、SiO₂ 製バイアルにアルゴン雰囲気グローブボックス中で粉末と攪拌子を入れてアセトンで満たした後、密閉した状態でグローブボックスから取り出し、その後大気中で密閉した状態でスターラー攪拌しながら YAG レーザーを照射した。照射後にグローブボックスでアセトンを揮発させ、その後水素吸蔵実験を行った。アセトン中でのチタン板への照射では、水素吸蔵実験以外の工程を全て大気曝露下で行った。まず、4mm×4mm×0.3mm のチタン板を準備し、SiO₂ 製バイアルに入れてアセトンで満たした後に、大気中での照射を行った。一部のチタン板は照射前に耐水研磨紙を用いての研磨も行った。窒素ガス中でのチタンへの照射では、チタン粉末をペレットに成型し、その後自作のガス環境チャンバーにペレットをセットして、窒素ガスを導入して照射を行った。水素吸蔵実験では、PCT 特性測定装置(鈴木商館製)を用いて、室温での水素圧を 0.3MPa とし、その後 580 までの昇温による水素吸蔵を試みた。粉末試料では活性化のため、580 までの吸蔵後に同温度で真空引きしながら 4 時間保持することで脱水素化処理を行い、その後室温まで冷却後に再度 1 回目の吸蔵と同様の条件で 2 回目の水素吸蔵実験も行った。

4. 研究成果

アセトン中でチタン粉末へ非集光の照射を行った。レーザーフルーエンスを 0.36 J/cm² とし、6,000 または 54,000 パルスの照射を行い、走査電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、チタンが溶けたような跡が観られ、また EDS による組成分析からチタン表面への炭素の導入が確認された。X 線回折(XRD)測定からも、54,000 パルス照射試料で少量の炭化チタン(TiC)に相当する回折ピークが観られた。以上より、上記フルーエンスでは TiC が生成されることが分かった。

また、水素吸蔵温度はレーザー照射により高温側にシフトした。未照射のチタンは、活性化後の2回目の水素吸蔵温度は170以下であり、これは先行研究の結果から酸化被膜の還元によるものと考えられる[3]。しかし、レーザー照射した試料はともに250以上での水素吸蔵を示した。以上のように、レーザー照射により水素吸蔵温度が高温側にシフトしたことから、TiC膜による水素バリア効果が発現したと考えられ、次にチタン板材への照射を行った。

アセトン中でのチタン板材への照射を行う前に、まずは未研磨のTi板と研磨したTi板の水素吸蔵を行ったところ、研磨したTiは550付近で水素を吸蔵し、また未研磨のTiよりも多量の水素を吸蔵した。研磨材で吸蔵量が多いのは、酸化被膜が薄いためであると推測される。よって、水素吸蔵量が少ない未研磨のTi板に0.17 J/cm²または0.36 J/cm²のフルーエンスで非集光照射を行った。表裏面にそれぞれのフルーエンスで、18,000パルスずつ照射を行った。水素吸蔵特性を評価したところ、未照射・未研磨のTiと比べて、0.36 J/cm²照射材の水素吸蔵量は増加し、0.17 J/cm²照射材の吸蔵量は低下する結果となった。それぞれのチタン板の微細構造をXRD、SEM、ラマン分光により評価したところ、0.17 J/cm²ではTiO₂膜が、0.36 J/cm²ではTiC膜が形成されていた。つまり、フルーエンスにより膜の組成を制御できることが分かった。0.36 J/cm²照射材の水素バリア特性が0.17 J/cm²照射材の特性よりも悪化した原因としては、膜の組成の違いに加えて、微細組織の違いが考えられる。0.36 J/cm²照射材の組織を観察したところ、板表面の粒子化が進行し空隙が多く存在することや下地への亀裂が多く形成していることが分かった。このような微細組織になったことから、水素が容易に侵入・拡散し、吸蔵しやすくなったことが原因の1つであると考えられる。

窒素ガス中でのチタンペレットへの照射では集光照射を行った。そのフルーエンスは1.87 J/cm²であった。7mmのペレットに3600パルス1点照射すると、金色に変色した照射痕が見られた。照射痕付近のSEM像を図1に示す。照射部で元の形状の粒子が無くなり、溶けたような跡や亀裂の生成が観られ、アブレーションが生じたと考えられる。X線光電子分光測定より、照射部ではTiNに相当する光電子ピークが見られた。以上より、チタンペレットへの集光照射により、選択的な窒化反応を生じさせることができた。他の照射条件で照射した試料や未照射の試料も含めて水素吸蔵温度を評価したところ1段階での水素吸蔵を示した。しかし、レーザー窒化が水素吸蔵特性に及ぼす影響については今後更なる検討が必要であることが分かった。

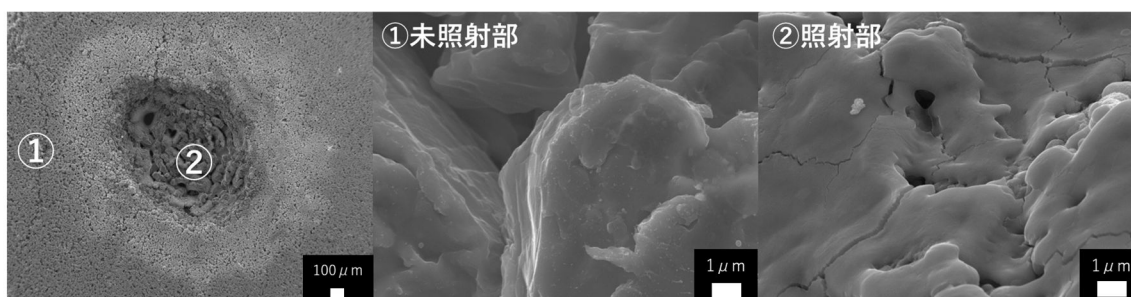


図1. チタンペレットへN₂ガス雰囲気中で3600パルス集光照射した試料のSEM像。

以上から、アセトン中でチタンにナノ秒パルスレーザーを照射することで、水素の選択的な透過能ではなく、水素バリア効果を有するTiCやTiO₂膜が形成されることが分かった。一方で、先行研究[1,2]のように、ミリングによる手法ではある種の水素の選択的透過能の付与が達成されたと考えられる。このような差異が現れた原因としては、ミリングとパルスレーザー照射では形成した相が違うという可能性がある。例えば、ミリングではメカノケミカル法により非平衡相を形成することができる。先行研究[1]でも、アセトンとミリングしたチタンは、合成直後は室温で水素を吸蔵するものの、グローブボックスで数日間保管するうちに失活し、室温での吸蔵が不可能になってしまう。つまり、ある種の非平衡な相が水素透過能を有していると考えられる。一方で、ナノ秒パルスレーザー照射は熱的な加工であるため、ミリングとは異なる相が形成され、水素バリア能を有する結果になったと考える。

この他に、水素化物へのパルスレーザーによる少量の他元素ドーピングを評価する手法として、透過電子顕微鏡(TEM)による顕微解析がある。それに関連する成果として、カーボンのコンタミネーションや水蒸気と反応しやすい錯体水素化物であるリチウムボロハイドライド(LiBH₄)をジルコニアと複合化した物質について、その元素分布をエネルギーフィルターTEMやEDS分析

より明らかにすることができた[4]。さらに、表面改質手法の1つであるイオン照射を純銅に適用してSiやCを含むコーティングをすることで、銅の低温熱酸化の速度を低減することができた[5]。

参考文献

1. K. Shinzato, Y. Nakagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 7237.
2. K. Shinzato, Y. Nakagawa *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 951-957.
3. K. Shinzato *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 19269-19274.
4. Y. Nakagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, 2023, 59, 10912-10915.
5. S. Yang, Y. Nakagawa *et al.*, *Vacuum*, 2024, 220, 112864.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yang Subing, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki	4. 巻 220
2. 論文標題 Antioxidation effect of coatings prepared by helium-ion implantation of copper surfaces	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 112864 ~ 112864
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2023.112864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakagawa Yuki, Sendo Tsubasa, Shibayama Tamaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Enhanced Li-ion conductivity in LiBH ₄ -ZrO ₂ nanocomposites and nanoscale Li imaging by energy-filtered transmission electron microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10912 ~ 10915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CC02860G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中川祐貴、千藤翼、柴山環樹
2. 発表標題 エネルギーフィルターTEMによるLiBH ₄ /ZrO ₂ 複合物質中のリチウムの可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石垣みずほ、中川祐貴、柴山環樹
2. 発表標題 窒素ガス中のナノ秒パルスレーザー照射によるチタンの水素吸蔵温度改善
3. 学会等名 2023年度日本鉄鋼協会・日本金属学会北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Nakagawa, Tsubasa Sendo, Tamaki Shibayama
2. 発表標題 Visualization of lithium in LiBH ₄ -metal oxide nanocomposites by energy-filtered transmission electron microscopy
3. 学会等名 20th International Microscopy Congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉本元樹、中川祐貴、柴山環樹
2. 発表標題 有機溶媒中のナノ秒パルスYAGレーザー照射によるTiの水素吸蔵速度の制御
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石垣みずほ、中川祐貴、柴山環樹
2. 発表標題 ナノ秒パルスレーザーを用いて表面改質した純チタンの水素吸蔵特性の評価
3. 学会等名 第一回日本金属学会「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉本元樹、中川祐貴、柴山環樹
2. 発表標題 アセトン中のナノ秒パルスYAGレーザー照射によるチタンの水素吸蔵特性の制御
3. 学会等名 2022年度日本金属学会 北海道支部冬季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川祐貴、杉本元樹、石垣みずほ、柴山環樹
2. 発表標題 ナノ秒パルスレーザーによる水素吸蔵金属チタンへの炭素・窒素ドーピング
3. 学会等名 日本金属学会 2023年春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤田渉, 中川祐貴, 柴山環樹
2. 発表標題 グラフェン上金属クラスターのTEMによる微視的観察とその水素吸蔵手法の検討
3. 学会等名 令和3年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	柴山 環樹 (Shibayama Tamaki)	北海道大学・工学研究院 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	Jiangsu University		