

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760586

研究課題名(和文) BCC型Ti合金の超高濃度水素化

研究課題名(英文) Synthesis of novel Ti-alloy hydrides with high hydrogen content

研究代表者

遠藤 成輝 (ENDO, Naruki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・博士研究員

研究者番号：40611893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：体心立方晶(BCC)に類似したCsCl型構造を有するTiFe合金を、GPa級の超高压・高温下で水素を吸蔵させて高水素濃度を有する新規金属水素化物の合成を試みた。5 GPa, 600 Kの条件で水素吸蔵すると、常圧近傍とは異なる反応プロセスを経てBCC構造を有する新規な水素化物が形成することを見出した。高温高压下ではTiとFe原子が定まったサイトのCsCl型構造の規則相から各原子がランダムに配置したBCC構造へ、規則 - 不規則変態を生じたことが分かった。水素吸蔵量は常圧近傍で調製される水素化物と同一であると見積もられ、高水素濃度の水素化物は合成されなかった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the hydrogenation of a CsCl-type TiFe alloy at 5 GPa and 873 K by in situ synchrotron radiation X-ray diffraction measurements. After formation of a solid solution of hydrogen in TiFe, an order-disorder phase transition in the metal lattice of TiFe occurred, which yielded a BCC TiFe hydride. The unit cell volume of the BCC hydride increased by 21.0% after the hydrogenation reaction. The volume expansion was larger than that of a gamma hydride TiFeH_x (x = 1.9) prepared by hydrogenation near ambient conditions.

In order to estimate the hydrogen content of BCC hydride, we compared its lattice volume with the lattice volume of the gamma hydride at same high pressure and high temperature conditions. As a result, the lattice volume of BCC phase was almost equal to that of the gamma hydride, therefore, the hydrogen content of BCC hydride was almost equal to the gamma hydride.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素貯蔵材料 高压合成 放射光 その場観察 TiFe BCC 規則 - 不規則変態

1. 研究開始当初の背景

体心立方晶(BCC)構造は原子の充填率が低く(68%)、金属原子 1 個当たりの水素侵入サイトは八面体位置(O サイト)が 3 個、四面体位置(T サイト)が 6 個で合計 9 個と多い。そのため多くの BCC 型構造を有する合金が水素貯蔵材料として研究されてきている。中でも TiFe などの Ti 合金は軽量・安価かつ資源量が豊富で実用化に有利である¹⁾。BCC 型構造の Ti 合金は常圧近傍で水素化するため、その研究のほとんどが常圧近傍の水素化に限られている。

本研究において申請者は TiFe 合金に着目した。この合金は BCC 類似構造である CsCl 型構造を有している(図 1)。TiFe 合金の場合、

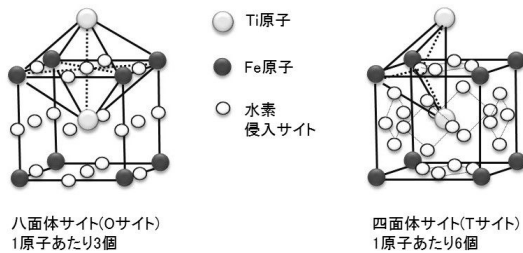


図 1. TiFe 合金の結晶構造(CsCl 型)と水素侵入サイト。

常圧近傍の水素化によって水素は選択的にごく一部の O サイトを占有する。水素吸蔵量は $H/M = 1$ 程度であり、結晶構造は立方晶から格子を歪ませた構造(単斜晶 or 斜方晶)の γ 相水素化物を形成する¹⁾。選択的に O サイトに水素が侵入するため、空席の水素侵入サイトは多く残存する。そのため外部から強制的に水素を吸蔵させることができれば、多量の水素が TiFe 合金中へ侵入すると考えられる。

常圧下の水素化では空席の侵入サイトへ、強制的に水素を吸蔵させるための最も効果的な方法は、超高压下における水素化反応であると申請者は考えた。1 GPa を越える圧力領域において水素の化学ポテンシャルは大幅に増加し、水素は極めて活性な水素流体となる²⁾。また高压高温下では固体の水素固溶度も増加する。そのため、Ti 合金と水素流体を直接反応させることで新奇な水素化反応を発現し、 $H/M = 2$ を凌駕する超高濃度水素化物が合成される可能性がある。実際、これまでに Ti 合金以外の系で高温高压水素化反応により常温常圧下では実現されない新奇金属水素化物の合成が多数報告されている³⁾。

高压による金属水素化物の合成はマルチアンビルプレスがよく用いられている。本装置を用いると試料容量を比較的多く確保できるメリットがある。一方で、試料周囲が様々な高压セルパーツで覆われてしまい、実験室レベルでは高温高压下の試料の状態を迅速に観察できないというデメリットがあ

る。これは高輝度放射光を用いることで解決することが可能である。透過能力の高い放射光白色 X 線を照射し、セルパーツと試料を透過してきた回折線を測定することで、高温高压下の試料の構造をその場で測定することができる(図 2)。申請者の所属するグループ

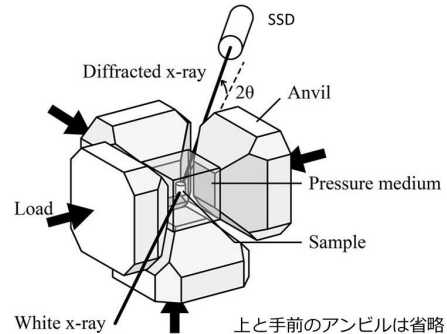


図 2. マルチアンビルプレスを用いた放射光その場観察の模式図。

では大型放射光施設 SPring-8 にマルチアンビルプレスを導入した専用ビームラインを保有しているため、本研究を遂行するに適した環境を整備している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高温高压水素化反応により常圧近傍で空席の水素侵入サイトへ強制的に水素を吸蔵させ、CsCl 型 TiFe 合金の高濃度水素化を実現することである。併せて、TiFe 合金の高温高压水素化反応プロセスを解明することも目的とした。高温高压下で新規水素化物が合成された場合には、その水素吸蔵量を評価する。新規水素化物が常温常圧下へ回収することが不可能である場合、水素吸蔵量を直接的に評価することは困難である。その場合には、間接的な評価ではあるが以下の方法で水素吸蔵量を見積もることとした。常圧近傍で調製される水素吸蔵量が既知の γ 相水素化物の格子体積と新規水素化物の格子体積を同一の高温高压条件下で比較し、その大小から水素吸蔵量を評価した。

3. 研究の方法

試料には市販の TiFe 合金プレートを粉碎したものを用いた。粉末 X 線回折法(XRD)を用い、試料の単相および不純物がほとんど無いことを確認した。

高温高压水素化反応における試料の構造変化は、SPring-8 の放射光を用いた高温高压その場観察実験によって行った。SPring-8 原子力機構専用ビームライン BL14B1 に設置されている 180ton マルチアンビルプレスで実施した。高温高压発生は、まず室温で所定

の圧力まで加圧した後、目的の温度まで昇温した。

プレス装置を用いた高温高压水素化反応は Fukai 等⁴⁾によって開発された手法を適宜改良して用いた。水素化反応条件は、圧力 4-10 GPa、温度は 300-800°C の範囲で行った。測定は白色 X 線によるエネルギー分散型の粉末 XRD で行った。本手法では高温高压状態における試料の構造情報を 30-60 秒ほどで得ること可能である。

4. 研究成果

TiFe 合金を 5 GPa、600°C の条件で水素化させると常圧近傍とは異なる水素化反応を生じ、新規な水素化物が形成することを発見した。図 3 に 5 GPa、600°C の水素流体中に保持した TiFe 合金から得られる方射光その場 XRD プロファイルを示す。この図を見ると、

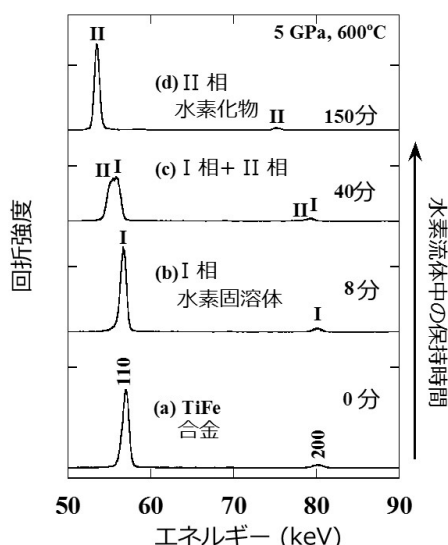


図 3. 5 GPa、600°C 水素流体中の TiFe 合金から得られる方射光その場 XRD プロファイル。

水素流体中に保持後、8 分でピークがわずかに低エネルギー側にシフトしたことが分かる(I 相)。これは水素吸蔵に伴う格子膨張が生じ、水素固溶体を形成したことを示している。40 分ほど水素流体中に保持すると、新しい相(II 相)の水素化物出現に伴い Bragg ピークが出現した。この Bragg ピークも立方晶構造の指数付けが可能であった。その後、Bragg ピークは水素流体中の保持時間と共に低エネルギー側へシフトした。常圧近傍の水素化では立方晶から結晶格子が歪んでいくため、このようなピークシフトは観測されない。

次に、I 相から II 相へ変化する過程を詳細に見てみる。図 4(a)に図 3 の拡大図を示す。この図より I 相のピーク強度が減少するに伴い、II 相の 110 および 200 のピーク強度は増加したことが確認できる。一方、CsCl 型構造

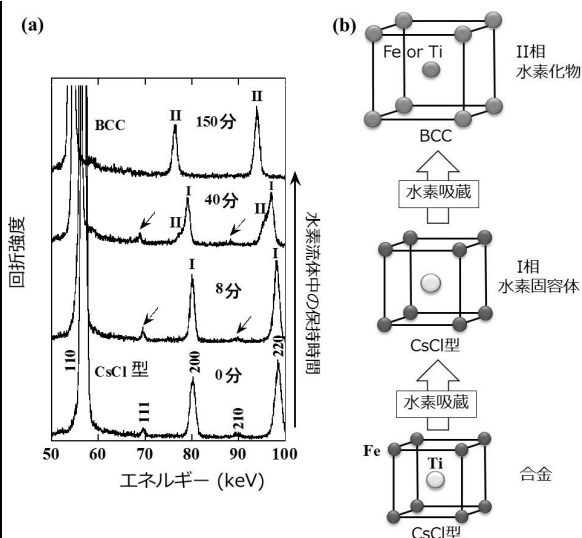


図 4(a) 図 3 の拡大図。水素流体中の保持時間と共に CsCl 型構造由来の Bragg ピークが消失している様子が確認できる。(b) CsCl 型構造から BCC 構造への規則 - 不規則変態の模式図。

由来の 111 および 210 ピーク強度は、図 4(a) 矢印で示したように徐々に減少し、図 4 (a) 上段の 150 分経過後ではほとんど消失した。これは II 相では 111 および 210 ピークが禁制反射となる BCC 構造に変化し、回折ピークが測定されなくなるためと説明できる。つまり Ti と Fe 原子が定まったサイトに配置している規則相の CsCl 型構造から、各原子がランダムに配置した不規則相の BCC 構造へ規則 - 不規則変態を生じた。この変態の模式図を図 4 (b) に示した。これは水素流体中でなければ高温高压下であっても合金単体では観測されない現象であり、水素化物特有の構造相転移である。規則 - 不規則変態は圧力を上げた 10 GPa、600°C の条件でも同様に観測された。

新規 BCC 水素化物は常温常圧近傍で調製される γ 相水素化物(18%)よりも体積を大きく膨張させた(~21%)。格子間サイトに水素が侵入する侵入型水素化物は一般に、水素吸蔵量に比例して体積を膨張する²⁾。そのためこの結果から水素吸蔵量の増加が示唆される。これまで報告されている常圧近傍の水素化で最大水素量を有する水素吸蔵合金は、BCC 型 Ti 基合金であるため、TiFe 合金も BCC 構造になることで高濃度水素化したと考えられる。しかしながら、BCC 水素化物は高温高压下でのみ存在し、常温常圧下に回収して定量的に水素吸蔵量を評価することが不可能であった。そこで、 γ 相水素化物と BCC 相水素化物の格子体積を、同一の高温高压の条件下で比較して水素量を見積もることにした⁵⁾。その結果、高温高压下の両相の格子体積に有意な差は見られず、同一であることが分かった。これにより BCC 相は γ 相と同一の水素吸

蔵量であると示された。つまり、本研究で行った水素化条件(≤ 10 GPa, $\leq 800^\circ\text{C}$)では、TiFe合金の水素吸蔵量を増加させることが不可能であることが明らかとなった。

(参考文献)

- ¹⁾ L. Schlapbach, editor: Hydrogen in intermetallic Compounds I, Springer, (1998) 63-82.
- ²⁾ Y. Fukai: The Metal Hydrogen System, 2nd Edition Springer, Berlin, (2005).
- ³⁾ A. Kamegawa, Y. Goto, R. Kataoka, H. Takamura and M. Okada: Renew. Energy, **33** (2008), 221-225 など.
- ⁴⁾ Y. Fukai and N. Okuma, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1256.
- ⁵⁾ N. Endo, I. Matsumoto, H. Saitoh, A. Machida, Y. Nakamura and Y. Katayama: Int. J. Hydrogen Energy, 投稿中.

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 3件)

遠藤成輝、齋藤寛之、町田晃彦、片山芳則、放射光その場観察と高温高压技術を組み合わせたTi系合金水素化物に関する研究、*まてりあ*、53(3)(2014) 96-99. 査読有 . DOI:10.2320/materia.53.94

N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, Formation of BCC TiFe hydride under high hydrogen pressure, Int. J. Hydrogen Energy, **38** (2013) 6726-6729. 査読有 . DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.120

N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki, Phase diagram and equation of state of TiH_2 at high pressures and high temperatures, J. Alloys Compd., 546 (2013) 270-274. 査読有 . DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.08.083

[学会発表](計 8件)

N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, *In situ* observation of hydrogenation of a CsCl-type TiFe alloy at high pressure and high temperature, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012), Kyoto, Japan (2012. 10).

N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki, Determination of a phase diagram of TiH_2 at high pressures and high temperatures for development of novel Ti-based hydrides, IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting IUCrHP2012/QuBS2012, Mito, Japan (2012. 9).

[その他]

EXCELLENT POSTER AWARD, MH2012 International Symposium on Metal-Hydrogen systems –Fundamentals and Applications–, 21-26 Oct., 2012, Kyoto, Japan.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

遠藤 成輝 (ENDO, Naruki)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・博士研究員
研究者番号：40611893

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし