

[20018]

イオンビーム分析法を用いたリチウム酸化物セラミックスの 水分解による水素吸収特性評価

Estimation of Hydrogen Absorbed into Lithium-oxide Ceramics Due to Water Dissociation
by Ion Beam Analysis

土屋文^{#A)}, 山本春也^{B)}, 高廣克己^{C)}

Bun Tsuchiya^{#A)}, Shunya Yamamoto^{B)}, Katsumi Takahiro^{C)}

^{A)} Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University

^{B)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

Abstract

The hydrogen (H)-absorption characteristics of air-exposed Li_2ZrO_3 sample with a density of 1.30 g/cm^3 at room temperature of 293 K and a relative humidity of 80%R.H. were investigated using weight gain measurement (WGM) and elastic recoil detection (ERD). The WGM and ERD spectra revealed that the H concentration in the air-exposed Li_2ZrO_3 as well as the weight increased with increasing air exposure time by splitting water (H_2O), even if the temperature was 293 K. As the hydrophilic property of the Li_2ZrO_3 sample surface was clearly confirmed using a water-drop contact angle measurement, it was concluded that the H dissociated from H_2O was accumulated into the bulk and led to the increase of the weight gain.

Keyword: Water splitting, Lithium oxide, Hydrogen, Elastic recoil detection, Rutherford backscattering spectrometry,

1. はじめに

CO_2 を排出しない地球環境に調和した水素エネルギー社会の実現に向けて多くの研究が進められている。現在の水素生成の手法は、LP ガス、石油および天然ガスといった化石燃料の分解が主流である。しかしながら、水素を生成する過程で発生する CO_2 が温暖化防止対策に反するとして問題視されている。また、水素生成において最も理想的な手法は、地球上に無尽蔵に存在する水を分解し、水素を取り出すことであるが、水を水素と酸素に分解するには、大きなエネルギーを必要とする[1]。この課題を解決するための方法の一つには、常温水分解により水素を製造し、その水素を直接貯蔵する技術確立することにある。

これまで本研究室では、リチウム-ジルコニウム酸化物(Li_2ZrO_3)セラミックス試料を常温および大気中に放置したところ、 Li_2ZrO_3 試料の重量が時間とともに増加することを発見した[2]。この重量の増加は、空気中の水蒸気(H_2O)が材料中に取り込まれ、水素(H)として貯蔵されていることを意味しており、新規な燃料電池用の水素供給源として利用される可能性がある。

本研究では、重量増加法(WG)法およびタンデム加速器を利用した反跳粒子検出(ERD)法を用いて、室温(20°C)および 80%R.H.の相対湿度における空気雰囲気中に曝された Li_2ZrO_3 試料の空気暴露時間に対する重量および吸収された H 濃度を測定し、水分解-水素の吸収・蓄積過程のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

電気炉を用いて、1 気圧の空気雰囲気および 1200°Cで Li_2CO_3 および ZrO_2 粉末を焼結することで、直径 8 mm、厚さ 1 mm のディスク状の Li_2ZrO_3 試料を作製した。その体積密度は 1.30 g/cm^3 であった。作製された Li_2ZrO_3 試料中の残留ガス(水、水素および二酸化炭素等)を取り除くため、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空内において 350°Cで 10 分間の加熱処理を行った。次に、恒温恒湿器を用いて、試料を温度 20°C、相対湿度

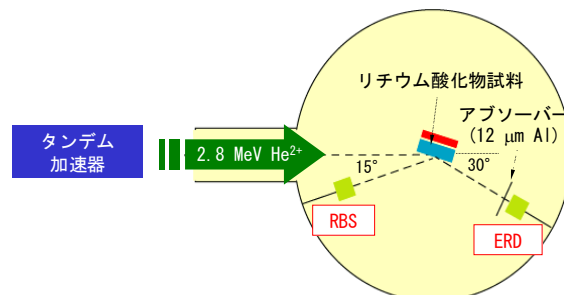


Figure 1. Schematic diagram of an ion beam analysis by combining ERD with RBS measurements using 2.8-MeV He^{2+} ion-probe beams from a tandem accelerator.

[20018]

80%R.H.の1気圧の大気雰囲気置き、電子天秤を用いたWG法により、空気暴露時間に対して試料の重量を測定した。さらに、タンデム加速器からの He^{2+} イオンをプローブビームとしたERD法によるイオンビーム分析装置を用いて、各空気暴露後の Li_2ZrO_3 試料表面の水素濃度を測定した。その装置をFig. 1に示す。ERD法では、入射エネルギー2.8 MeVの He^{2+} イオンを Li_2ZrO_3 試料表面に入射し、入射方向に対して 30° 前方に弾性散乱された H^+ イオンの運動エネルギーとその個数を検出することによって、深さに対する水素濃度分布を測定する手法である[3]。また、水素濃度測定と同時にRBS法による Li_2ZrO_3 試料表面の元素分析も行った。Fig. 1に示すように、RBS法は入射方向に対して 165° 後方に散乱された He^+ イオンの運動エネルギーとその個数を検出することで、構成元素とその深さに対する濃度分布を測定する手法である。

また、接触角計を用いて、真空内において 350°C で10分間の加熱処理を行った Li_2ZrO_3 試料に1滴8.15mgの精製水を1滴ずつ滴下し、水滴の弧と試料表面を計測することで、試料表面の濡れ性を評価した。

3. 結果および考察

真空内において 350°C で10分間の加熱処理により残留ガスを取り除いた Li_2ZrO_3 試料を温度 20°C 、相対湿度80%R.H.の条件下に放置した。この条件において、各空気暴露時間後に測定した試料の重量変化をFig. 2に示す。横軸は空気暴露時間[hour]、縦軸は試料の重量増加の割合[wt%]を表す。Fig. 2より、 Li_2ZrO_3 試料の重量増加の割合は約2500時間までは時間に比例して増加し、その後はゆるやかな増加となり、約5500時間ではほぼ一定の値(約30%)に達することがわかった。この結果から、分子が試料内部に吸収された後、放出されるモデルを用いると、吸収速度と放出速度の一致が考えられる。例えば、大気中の水分子(H_2O)が試料表面に吸着および解離し、生成された水素(H)および水酸基(OH)が格子間等のトラップサイトに蓄積および試料表面で結合された後、放出されると考えられる。また、水分子以外にも、大気中の二酸化炭素や窒素なども吸収および放出されることが考えられるが、この測定方法においては、大気中の分子の種類を判別することはできない。

次に、真空内において 350°C で10分間の加熱処理直後および2100、4100および6400時間の空気暴露後に得られた Li_2ZrO_3 試料のERDスペクトルをFig. 3に示す。横軸はチャンネル数(ch)であり、反跳された H^+ イオンのエネルギーに相当し、 Li_2ZrO_3 試料表面からの深さの情報を与える(測定深さ: 約400 nm)。縦軸は反跳された H^+ イオンの個数であり、 Li_2ZrO_3 試料内のある深さに対する水素濃度を表す。Fig. 3より、試料表面のH濃度は真空加熱により極めて低いが、2100、4100および6400時間の空気暴露により増加することがわかった。さらに、低チャンネル数に

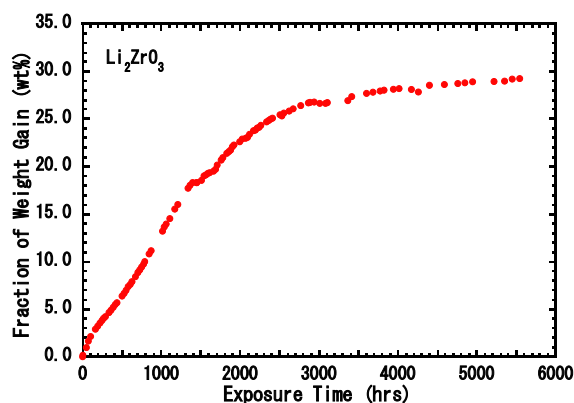


Figure 2. Change in the fraction of weight gain for the air-exposed Li_2ZrO_3 at 293 K and 80%R.H. as a function of the air exposure time.

おけるカウント数が高いことから、吸着した水分子が試料表面で解離され、水素が試料内部のトラップサイトへ蓄積されたことを示すと考えられる。

各空気暴露時間における Li_2ZrO_3 試料中の水素濃度変化をFig. 4に示す。横軸は空気暴露時間[hour]、縦軸はFig. 3の各暴露時間におけるERDスペクトルにおける200~300 chの全カウント数の積分値を表す。Fig. 4より、 Li_2ZrO_3 試料内の水素濃度が空気暴露時間の増加により増加し、2000時間以上の空気暴露後ではほとんど変化しないことがわかった。この結果は、Fig. 2の重量増加の空気暴露時間依存性と似た結果を示す。これより、試料内部へのHの貯蔵が Li_2ZrO_3 試料の重量増加の要因の1つであることが明らかとなった。しかしながら、ERD法を用いて、空気暴露された Li_2ZrO_3 試料内の水素濃度を測定することができたが、 Li_2ZrO_3 試料内の水素が、原子(H)

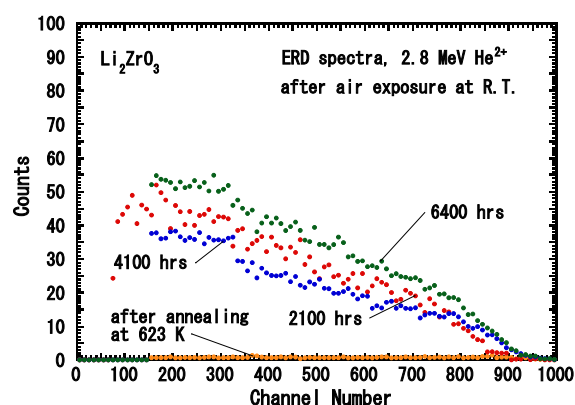


Figure 3. Typical ERD spectra of recoiled H^+ ions from Li_2ZrO_3 after exposure several times to normal air at 293 K and 80%R.H. measured using 2.8-MeV He^{2+} ion-probe beams.

[20018]

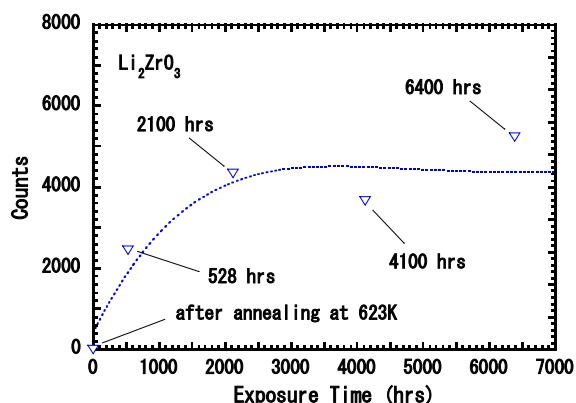


Figure 4. Change in the H concentration retained in the air-exposed Li_2ZrO_3 at 293 K and 80%R.H. as a function of the air exposure time, obtained from the ERD spectra of Fig. 3.

および分子(H_2)状、水(H_2O)、水酸基(OH)等の、どの形状で存在しているかは判別できない。

次に、真空中において 350°C で 10 分間の加熱処理直後の Li_2ZrO_3 試料表面に、1 滴あたりの重量が 8.15 mg である精製水を滴下する前、および 1~8 滴滴下したときの試料断面像を Fig. 5(a)~(i)に示す。Fig. 5(a)~(d)より、 Li_2ZrO_3 試料に 1~3 滴の精製水を滴下した場合、精製水を滴下する前とほとんど同じであることがわかった。これは、精製水が全て吸収されたと考えられる。Fig. 5(e)に示すように、4 滴の精製水が滴下されると、水滴が試料表面にはっきりと現れた。その後も滴下し続けると、水滴の高さが少しずつ高くなることが確認されたが、水滴がディスク状の試料からこぼれ落ちることはなかった。これより、試料は極めて高い親水性を有しており、Figs. 2 および 4 に示した空気暴露された試料の重量および H 量の増加は水の吸収に大きく起因することを実証した。

4. まとめ

本研究では、WG 法および ERD 法を用いて、室温 (20°C) および相対湿度 80%R.H. の大気雰囲気曝された Li_2ZrO_3 試料の重量および H 濃度変化を測定し、常温水分分解および水素蓄積過程について調べた。 Li_2ZrO_3 試料の重量は空気暴露時間の増加とともに増加し、約 30 wt% まで達することがわかった。また、H 濃度も空気暴露時間の増加とともに増加した。さらに、接触角計により、 Li_2ZrO_3 試料表面は親水性を有することを確認したことから、大気中の水蒸気が Li_2ZrO_3 試料表面において常温で解離し、H がバルク内に吸収されることが判明された。

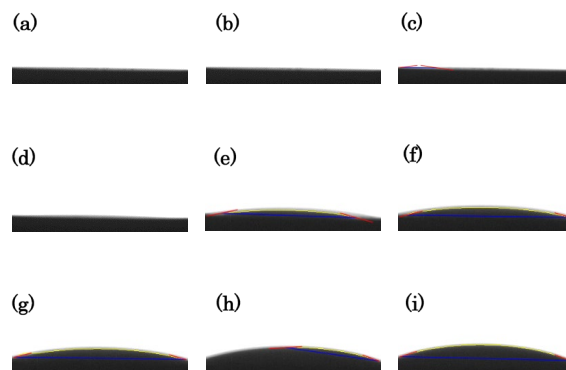


Figure 5. Images of H_2O droplets with various amounts of H_2O using the contact angle measurement.

参考文献

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353-358.
- [2] B. Tsuchiya, S. Nagata, Y. Mizoguchi, Y. Takagi, M. Ito, Y. Oya, K. Okuno, K. Morita, "Dependence of Hydrogen-absorption and -desorption Characteristics on Density of Lithium - zirconium Oxides Exposed in Air at Room Temperature", *Acta Materialia* 148 (2018) 185-192.
- [3] B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima, H. Tsuchida, "ERD Measurement of Depth Profiles of H and Li in Pt-coated LiCoO_2 Thin Films", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 315 (2013) 341-344.

[ここを入力]