

[21044]

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 Absorption Characteristics in Lithium-oxide Ceramics

Due to Water Splitting Using 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. The H_2 release from the air-exposed Li_2ZrO_3 sample was also clearly observed at low temperatures less than 363 K using a gas chromatography (GC) measurement.

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を確認することにある。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℃)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℃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、 1×10^{-6} Torr の真空内において 350℃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℃、相対湿度

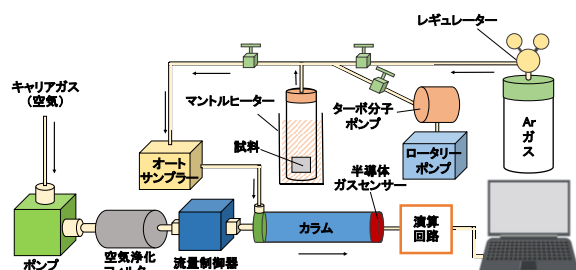


Figure 1. Schematic diagram of gas chromatography (GC) using Ar gas with an atmospheric pressure of 1.0 atm.

[21044]

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。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[2]。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。RBS法は入射方向に対して165°後方に散乱された He^{2+} 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。

次に、重量増加量がほぼ一定になった Li_2ZrO_3 試料をAr雰囲気中で623 Kまでの各温度で加熱した後、Fig. 1に示すNISSHA エフアイエス株式会社製のガスクロマトグラフィを用いて、試料から放出されるガス種の判別を行った。 Li_2ZrO_3 試料を試験管内側にセットし、試験管内を真空あるいは8 ml/minの流量で導入したArガスで充填した後、マントルヒーターを用いて約4 K/minの昇温速度で加熱し、試料からガスを放出させる。放出されたガスは、導入されるArガスによってオートサンプラーへ送り込まれ、1 mlのガスが3分間隔でカラムへ送り出される。さらにそのガスは、流量制御気を用いて、ポンプにより取り込まれ、空気浄化フィルターを透過して水素および水が除去された空気(キャリアーガス)によりカラム内へ導入され、終端の半導体ガスセンサーによって感知される。

3. 結果および考察

真空において350℃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℃、相対

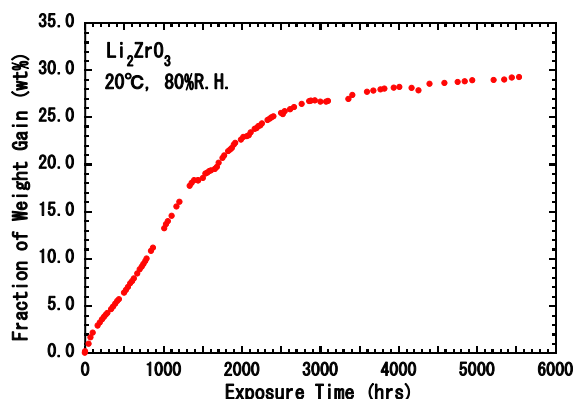


Figure 2. Change in the fraction of weight gain for the air-exposed Li_2ZrO_3 at 293 K and 80%R.H. as a function of the air exposure time.

[ここに入力]

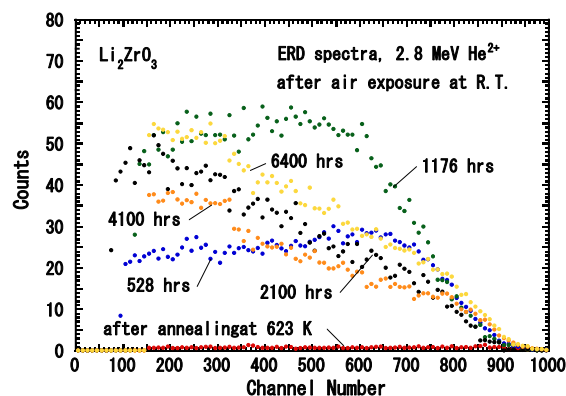


Figure 3. Typical ERD spectra of recoiled H^+ ions from Li_2ZrO_3 after exposure several times to normal air at 293 K and 80%R.H. measured using 2.8-MeV He^{2+} ion-probe beams.

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℃で10分間の加熱処理直後および528、1176、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、528および1176時間の空気暴露により急激に増加することがわかった。その後、2100、4100および6400時間の空気暴露により、試料表面側のH濃度が減少することがわかった。さらに、低チャンネル数におけるカウント数が高いことから、吸着し

[21044]

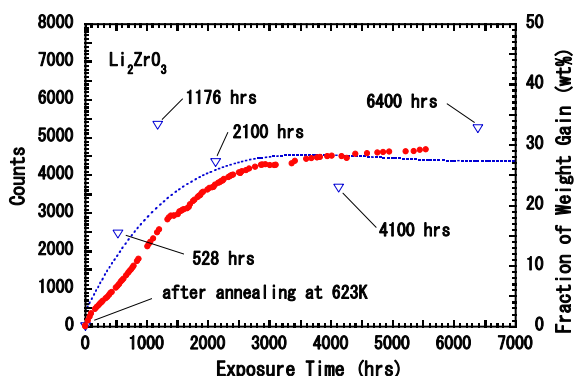


Figure 4. Change in the H concentration retained in the air-exposed Li_2ZrO_3 at 293 K and 80%R.H. as a function of the air exposure time, obtained from the ERD spectra of Fig. 3.

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. 4 中に示すように、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)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。ERD 法と同様に、真空内において 350℃で 10 分間の加熱処理直後および 528、1176、2100、4100 および 6400 時間の空気暴露後に得られた RBS スペクトルより、真空加熱直後の Li_2ZrO_3 試料からは Zr のピークがはっきりと確認されるが、Zr のピーク強度は空気暴露時間の増加により減少し、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。従って、 Li_2CO_3 が大気からの CO_2 吸収によって Li_2ZrO_3 料表面上に形成されたと考えられる。この現象は重量増加の空気暴露時間依存性にも関わっており、さらに、水分分解および H 吸収を抑制すると考えられる。

NISSHA エフアイエス製の GC を用いて、Ar 雰囲気において約 4 K/min の昇温速度で加熱された Li_2ZrO_3 試料における GC 分析の結果を Fig. 5 に示す。横軸は計測時間[s]、縦軸は信号強度[mV]を表す。Fig. 5 より、 H_2 、 N_2 および CO のピークがそれぞれ 20~40、45~85 および 90~120 秒後に現れた。 H_2 ピークの強度は約 200℃付近から加熱温度の増加とともに高くなることがわかった。これより、 H_2 が加熱された [ここに入力]

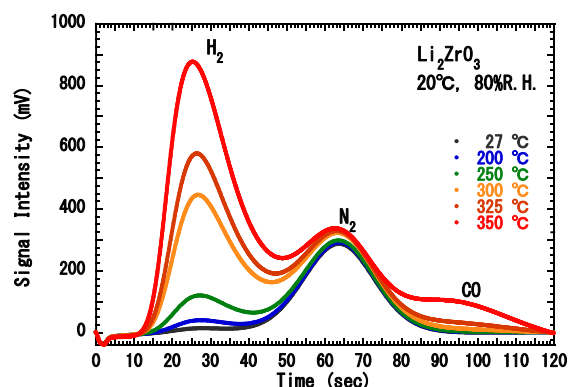


Figure 5. GC spectra from the air-exposed Li_2ZrO_3 by heating up to 623 K in Ar gas with atmospheric pressure of 1.0 atm.

Li_2ZrO_3 試料からの放出ガス中に含まれることが確認され、その H_2 量は加熱温度の上昇により増加することがわかった。 H_2 の放出は Li_2ZrO_3 試料を徐々に加熱していくと、90℃および 170℃付近から観測された。従って、 H_2 の放出過程において、(1)約 90℃付近(step1)および(2)約 170℃付近(step2)からの 2 段階の放出があることが判明された。また、それら 2 種の H_2 放出量は温度上昇に伴い指数関数的に増加し、358℃までの加熱による水素放出量は 28.7×10^{-6} ml/g であると評価された。

4. まとめ

本研究では、WG 法および ERD 法を用いて、室温 (20℃)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 H_2O 分解および H 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が、 Li_2CO_3 が大気からの CO_2 吸収によって形成されるため、水分分解および H 吸収が抑制されることがわかった。次に、GC 法を用いて、Ar 雰囲気において加熱された Li_2ZrO_3 試料からの放出ガス分析を行った。 H_2 が 90℃(step1)および 170℃(step2)付近の 2 段階で加熱温度に対して指数関数的に放出されることが判明され、 Li_2ZrO_3 試料を用いた常温 H_2O 分解による H 生成が示唆された。

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.