

[22006]

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 2.54 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、反跳粒子検出(ERD)法、ラザフォード後方散乱法(RBS)、重量増加(WG)法および X 線回折(XRD)を用いて、 20°C の室温、80%R.H.の相対湿度および 1 atm の空気雰囲気中に曝された Li_2ZrO_3 の空気暴露時間に対する重量、元素濃度、組成および結晶構造を測定し、 Li_2ZrO_3 表面における H_2O の吸収過程について調べた。さらに、ガスクロマトグラフィー(GC)法により、上記の環境条件で約 200 日間まで空気暴露された Li_2ZrO_3 を加熱して放出されるガス種の判

別および各ガス種における放出温度を測定し、 Li_2ZrO_3 からの H_2 の放出過程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、 1×10^{-6} Torr の真空内

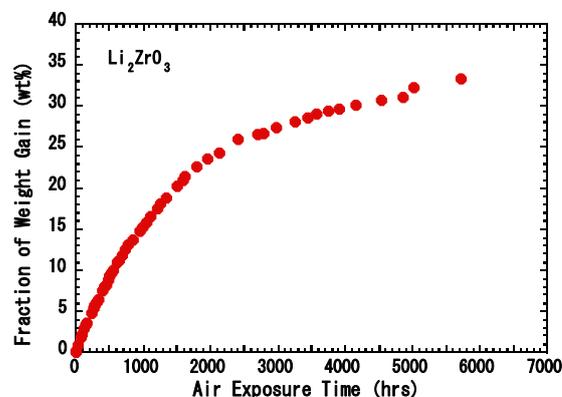


Figure 1. Change in the fraction of weight gain for the air-exposed Li_2ZrO_3 at 293 K and 80%R.H. as a function of the air exposure time.

[22006]

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 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 He²⁺ 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 Li₂ZrO₃ 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 He²⁺ イオンを Li₂ZrO₃ 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 Li₂ZrO₃ 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⁺ 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 Li₂ZrO₃ 試料を Ar 雰囲気中でマントルヒーターを用いて約 4 K/min の昇温速度で 623 K までの各温度で加熱した後、GC 法を用いて、試料から放出されるガス種の判別および各放出ガスの放出温度を測定した。

3. 結果および考察

真空において 350°C で 10 分間の加熱処理により残留ガスを取り除いた Li₂ZrO₃ 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. 1 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、Li₂ZrO₃ 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(H₂O)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 528、2100、4100 および 6400 時間の空気暴露後に得られた Li₂ZrO₃ 試料の ERD スペクトルを Fig. 2 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、Li₂ZrO₃ 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、Li₂ZrO₃ 試料内のある深さに対する水素濃度を表す。Fig. 2 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 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 Li₂ZrO₃ 試料中の水素濃度変化を Fig. 3 に示す。横軸は空気暴露時間[hour]、縦軸は Fig. 2 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. 3 より、Li₂ZrO₃ 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. 3 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 Li₂ZrO₃ 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 Li₂ZrO₃ 試料内の水素濃度を測定することができたが、Li₂ZrO₃ 試料内の水素

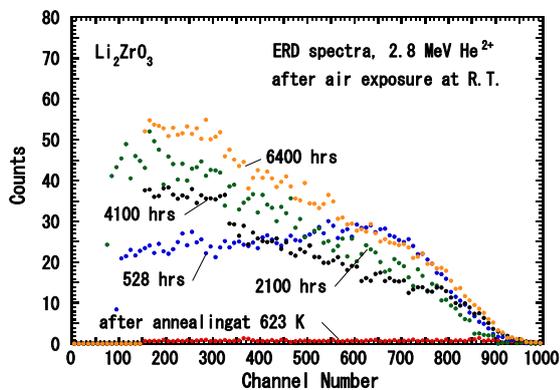


Figure 2. Typical ERD spectra of recoiled H⁺ ions from Li₂ZrO₃ after exposure several times to normal air at 293 K and 80% R.H. measured using 2.8-MeV He²⁺ ion-probe beams.

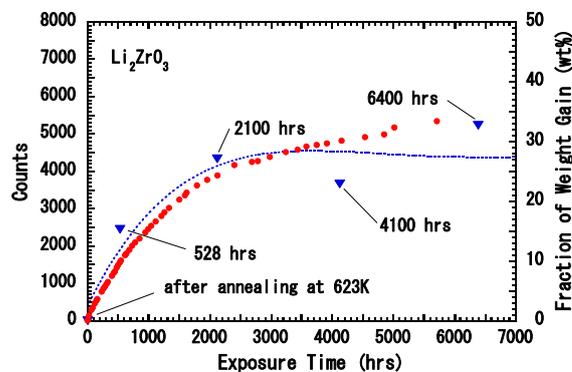


Figure 3. Change in the H concentration retained in the air-exposed Li₂ZrO₃ at 293 K and 80% R.H. as a function of the air exposure time, obtained from the ERD spectra of Fig. 3.

[ここに入力]

[22006]

が、原子(H)および分子(H₂)状、水(H₂O)、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°C で 10 分間の加熱処理直後および 528、2100、4100 および 6400 時間の空気暴露後に得られた RBS スペクトルを Fig. 4 に示す。横軸は Fig. 2 の ERD スペクトルと同じくチャンネル数(ch)であるが、後方散乱された He²⁺イオンのエネルギーに相当し、Li₂ZrO₃ 表面からの深さの情報を与える。縦軸は後方散乱された He²⁺イオンの個数であり、Li₂ZrO₃ を構成する Zr(約 1780 ch)および O(約 740 ch)の深さに対する濃度を表す。Fig. 4 より、Zr のピーク強度は空気暴露時間の増加により減少することがわかった。これは、Zr が表面に存在しないことを示し、何らかの析出物が Li₂ZrO₃ 表面を覆っていることを示す。その析出物の厚さは、RBS スペクトル中の約 1000~1780 ch までの領域から約 0.6 μm と評価された。さらに、約 350~740 ch までの領域の O ピーク強度は、空気暴露時間に対して僅かに増加していることから、Li₂ZrO₃ 表面に形成された析出物は LiOH あるいは Li₂CO₃ であると予測される。これらの実験事実を明らかにするために、XRD 法を用いて空気暴露された Li₂ZrO₃ 表面に形成された析出物の判別を行った結果、Li₂CO₃ が大気からの CO₂ 吸収によって Li₂ZrO₃ 料表面上に形成されたことが判明された。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、水分解および H 吸収を抑制すると考えられる。

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 Li₂ZrO₃ 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、H₂、O₂、N₂ および CH₄ のピークがそれぞれ 20~21、27~29、33~40 および 44~49 秒後に現れた。H₂ ピークの強度は約 300°C 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、H₂ が加熱された Li₂ZrO₃ 試料からの放出ガス中に含まれることが確認され、その H₂ 量は加熱温度の上昇により増加することがわかった。

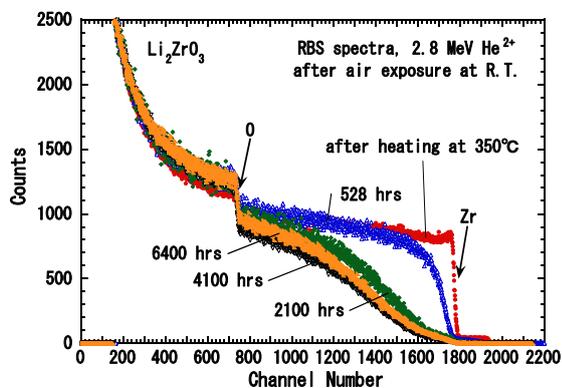


Figure 4. Typical RBS spectra of backscattered He⁺ ions from Li₂ZrO₃ after exposure several times to normal air at 293 K and 80%R.H. measured using 2.8-MeV He²⁺ ion-probe beams..

[ここに入力]

また、より高感度の GC 法により、H₂ の放出は 90°C および 170°C 付近から観測された。従って、H₂ の放出過程において、(1)約 90°C 付近(step1)および(2)約 170°C 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 H₂ 放出量は温度上昇に伴い指数関数的に増加し、358°C 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°C) および相対湿度 80%R.H. の大気雰囲気曝された Li₂ZrO₃ 試料の重量および H 濃度変化を測定し、常温 H₂O 分解および H 蓄積過程について調べた。Li₂ZrO₃ 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、Li₂CO₃ が大気からの CO₂ 吸収によって形成されるため、水分解および 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 Li₂ZrO₃ 試料からの放出ガス分析を行った。H₂ が 90°C(step1)および 170°C(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、Li₂ZrO₃ 試料を用いた常温 H₂O 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.

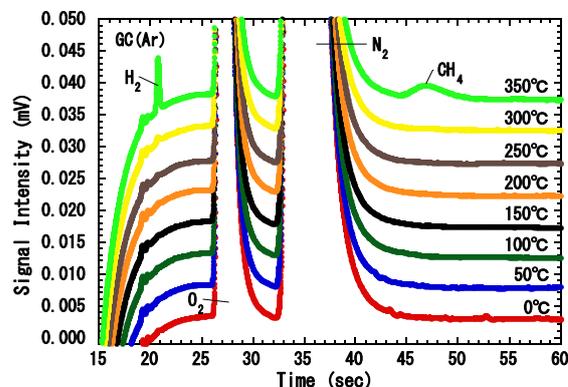


Figure 5. GC spectra from the air-exposed Li₂ZrO₃ by heating up to 623 K in Ar gas with atmospheric pressure of 1.0 atm.