

反跳粒子検出法を用いたリチウム酸化物水素吸蔵貯蔵材料中の水素輸送機構評価手法の確立

土 屋 文*

Establishment on Estimation Method of Hydrogen Migration Process in Hydrogen-absorbed and -stored Lithium Oxide Materials Using Elastic Recoil Detection Technique

Bun Tsuchiya*

Hydrogen (H)- and water (H₂O)-storage and desorption characteristics of Li₂ZrO₃ materials with various densities of 2.53~3.78 g/cm³, exposed to normal air at room temperature, have been investigated by means of weight gain (WG) measurement, elastic recoil detection (ERD), and thermal desorption spectroscopy (TDS) techniques. The fraction of WG gradually increased with an increase of air exposure time and subsequently reached to saturation. The increasing rate and saturation WG were the highest values for the lowest density. In particular, the largest fraction of WG for Li₂ZrO₃ with 2.53 g/cm³ was approximately 24 wt% at the air exposure time of 1500 hrs. It was confirmed using ERD and TDS that the H was absorbed into Li₂ZrO₃ in air at room temperature and some gases such as H₂ and CO₂ as well as H₂O were desorbed from it in vacuum at much low temperatures less than approximately 373 K, respectively. These results indicate that oxygen vacancies may play an important role for the water dissociation, H storage, absorption and desorption characters of H into the Li₂ZrO₃ bulk.

1. 諸言

現在、自動車用燃料電池の水素(H)供給源に求められるH貯蔵材料のH吸収、貯蔵および放出特性は、常温貯蔵、5wt%以上のHの重量貯蔵容量および150℃以下の放出温度である¹⁻³⁾。本研究室では、これまで、常温および大気中において安定でHの拡散係数の高いリチウムチタネート(Li₂TiO₃)、リチウムジルコネート(Li₂ZrO₃)、リチウムシリケート(Li₄SiO₄)セラミックス材料のH吸蔵特性を調べた結果、Li₂ZrO₃およびLi₄SiO₄の材料において、材料の重量が室温において空気に曝すだけで時間とともに増加することを発見した^{4, 5)}。この重量の増加は、空気中の水蒸気が材料中に取り込まれ、Hとして貯蔵されていることを意味しており、常温水分解を利用した新規な燃料電池用H供給源の開発へと繋がる可能性がある。しかしながら、リチウム酸化物セラミックス材料中のHを直接観測する手法がないため、このリチウム酸化物セラミックス材料中のH吸収、貯蔵および放出に関するメカニズムについては明らかにされていない。このH吸蔵貯蔵機構の解明およびH吸収、貯蔵および放出に関する素過程の反応定数を求めることは燃料電池のH供給源の開発において極めて重要である。

本研究では、反跳粒子検出(ERD)法および熱脱離(TDS)法を用いて、室温で空気に曝されたLi₂ZrO₃試料中のH濃度、真空雰囲気において加熱された試料からのH₂放出量をその場で測定し、H吸蔵貯蔵材料のH吸収、貯蔵および放出機構のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

1373~1673 Kの各温度で焼結された寸法φ8.0x1.0 mm³、2.53~3.78 g/cm³の密度、単斜晶(蛍石型構造)のLi₂ZrO₃試料を使用した。これらの試料を約1x10⁻⁵ Pa以下の真空雰囲気中で623 Kまで加熱して残留Hを取り除いた後、約286~297 Kの室温および約30~55%R.H.の相対湿度において約1x10⁵ Pa(1気圧)の空気に曝しながら、精密電子天秤を用いた重量増加(WG)法により各空気暴露時間に対する各密度の試料の重量を測定した。また、1.7 MVタンデム型加速器からの2.8 MeVHe²⁺イオンをプローブビームとしたERD法を用いて、試料中のH濃度を測定した。さらに、重量が一定になった後、これら

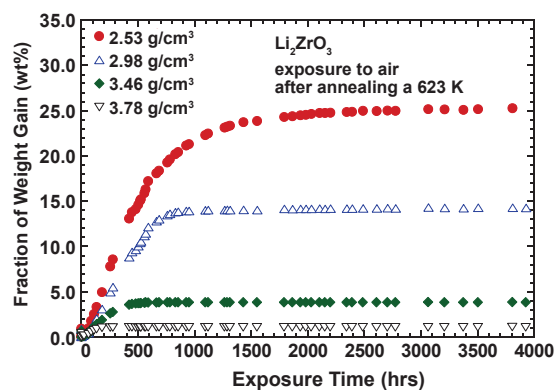


図1. 室温で空気に曝されたLi₂ZrO₃の重量変化

2016年3月8日受理

*豊田理研スカラー

名城大学理工学部教養教育

の試料を真空雰囲気中で室温から約 673~773 K の各温度において 10 分間の等時加熱 (isochronal annealing) を行い、ERD 法を用いて、各温度における試料中の H 濃度の変化について調べた。また、四重極型質量分析計 (Q-mass) を用いた TDS 法により、試料から放出されるガス種を判別するとともに、H の解離温度を決定した。

3. 結果

真空内で残留 H を取り除いた Li_2ZrO_3 試料を室温において大気中に曝した。空気暴露時間に対する試料の重量増加の割合 (wt%) を図 1 に示す。試料の重量増加の割合は、どの密度に対しても急激に増加した後、ある時間で一定に達した。その到達重量増加の値は密度の減少 (即ち、表面積の増加) とともに増加した。特に最も密度 (2.53 g/cm^3) の低い試料の重量増加は、約 1500 hrs (約 2 ヶ月) で約 24 wt% まで達した。次に、 2.53 g/cm^3 の Li_2ZrO_3 試料を空気に曝しながらその場で測定して得られた ERD スペクトルを図 2 に示す。横軸は反跳された H⁺ イオンのエネルギーに相当し、試料表面からの深さの情報を与える (測定限界深さ: 約 400 nm)。縦軸は反跳された H⁺ イオンの個数であり、 Li_2ZrO_3 試料中のある深さに対する H 濃度を表す。各密度の Li_2ZrO_3 試料中の H 濃度は、500~3523 hrs の空気暴露時間の増加とともにどの深さに対してもほぼ一様に増加した。図 3 は、空気暴露時間に対する各密度の Li_2ZrO_3 試料中の H 濃度変化を示す。縦軸は、図 2 中の各 ERD スペクトルからの全カウント数を表す。図 3 中の H 濃度の空気暴露時間依存性の結果は、図 1 の重量増加の結果に対応することがわかる。従って、重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであることが判明した。次に、空気暴露により重量変化がほぼ一定になった

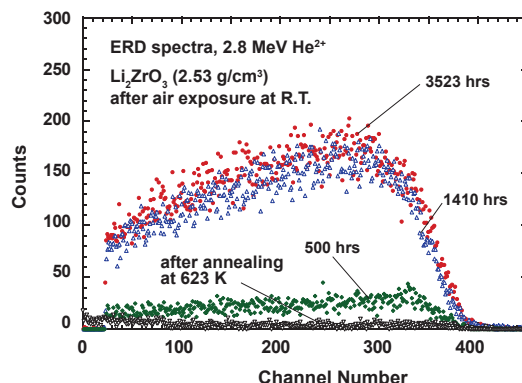


図 2. 室温で空気に曝された Li_2ZrO_3 の ERD スペクトル

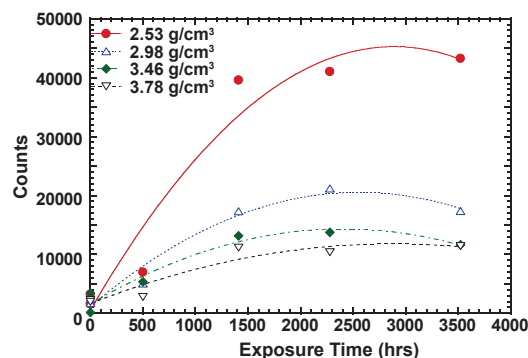


図 3. Li_2ZrO_3 中の H 濃度の空気暴露時間依存性

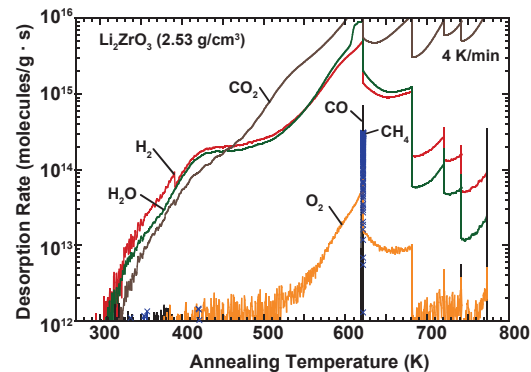


図 4. 空気暴露された Li_2ZrO_3 における TDS スペクトル

4. まとめ

真空内で 623 K まで加熱して残留 H を取り除いた Li_2ZrO_3 を室温で空気中に放置した。WG 法および ERD 法により、 2.53 g/cm^3 の Li_2ZrO_3 の重量が約 1500 hrs の空気暴露時間で約 24 wt% まで増加し、飽和捕捉 H 濃度は密度の減少 (即ち、表面積および 0 空孔の増加) とともに増加することがわかった。また、ERD 法および TDS 法により、 H_2 が約 373 K 以下の低温で放出されることが判明した。 Li_2ZrO_3 中に存在する 0 空孔が水分解、H 吸蔵、貯蔵および放出過程に大きく関わると考えられる。

REFERENCES

- (1) C.C. Folonari, G. Lemmi, F. Manfredi, and A. Rolle, *J. Less-Common Met.* 74 (1980) 371.
- (2) B. Tsuchiya, T. Ishigami, S. Nagata, and T. Shikama, *J. Phys. Conf. Ser.* 417 (2013) 012027.
- (3) J. Yang, A. Sudik, D.J. Siegel, D. Halliday, A. Drews, R.O. Carter III, C. Wolverton, G.J. Lewis, J.W.A. Sachtler, J.J. Low, S.A. Faheem, D.A. Lesch, and V. Ozolins, *J. Alloys Compd.* 253-254 (1984) 345.
- (4) B. Tsuchiya, S. Nagata, and K. Morita, *Solid State Ionics* 192 (2011) 30.
- (5) B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga, and K. Morita, *Physics Procedia* 66 (2015) 287.