

(様式第4号)

水素吸放出後の $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料中の化学結合状態 Chemical bonding state in $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ system after hydrogen absorption /desorption

青木正和¹⁾、高橋直子¹⁾、野中敬正¹⁾、則竹達夫¹⁾、砥綿真一¹⁾、李海文²⁾、折茂慎一²⁾
Masakazu Aoki¹⁾, Naoko Takahashi¹⁾, Takamasa Nonaka¹⁾, Tatsuo Noritake¹⁾,
Shin-ichi Towata¹⁾, Hai-Wen Li²⁾, Shin-ichi Orimo²⁾

1)株式会社豊田中央研究所 2)東北大学金属材料研究所

1)Toyota Central R&D Labs., Inc.

2)Institute for Materials Research, Tohoku University

1. 概要

$\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料は高い水素貯蔵量を持つ有望な水素貯蔵材料である。その再水素吸蔵メカニズムを明らかにするため、水素放出後・再吸蔵後の X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定を実施した。得られたスペクトルから、再吸蔵後は非晶質相中の水素量が増加していることが示唆された。

The $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ system is a promising hydrogen storage material with high hydrogen capacity. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements of the $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ system after dehydrogenation/rehydrogenation were carried out in order to clarify its rehydrogenation mechanism. The obtained spectra suggest that the hydrogen content in the amorphous phase increases after rehydrogenation.

2. 背景と研究目的

地球温暖化といった環境問題やエネルギー問題を解決するため、 CO_2 排出量を大幅に低減した次世代自動車の開発が求められている。水素を利用し CO_2 を排出しない燃料電池車は次世代自動車の有望な候補として期待されているが、実用化には安全で効率的な水素貯蔵技術の開発が必須である。水素貯蔵材料はそのキーマテリアルであり、軽量で水素貯蔵密度が高い材料の開発が強く求められている。車載可能な高機能水素貯蔵材料の開発に向けて、我々はこれまで物質合成、評価解析、理論計算の技術を総合して研究を進めてきた。その中で、10mass%以上の水素貯蔵密度を持つ $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料が室温付近で水素を吸放出することが理論計算から予測された[1]。理論予測より高い水素放出温度が実験では観測されたが、 CoCl_2 のような添加物を加えることで放出温度低下に成功し、現在は再水素吸蔵特性の向上に取り組んでいる。しかしながら、X 線回折(XRD)測定では同定が困難な非晶質相が再吸蔵前後に生成するため、再水素吸蔵メカニズムの解明には至っていない。

本研究では、再吸蔵前後の $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料中のホウ素(B)と窒素(N)の化学結合状態をそれぞれ明らかにし、再水素吸蔵メカニズムの解明に繋げることを目的として NEXAFS 測定を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

図1に試料作製フローを示す。市販の LiBH_4 (純度 95%)、 LiNH_2 (純度 95%)、 CoCl_2 (純度 97%) を出発原料に用いた。 LiBH_4 と LiNH_2 を 1:1 のモル比で混合し、さらにその混合体に 5mass% の CoCl_2

を加えて遊星ボールミル装置で2時間ミリング処理した。その後、水素圧力 0.1MPa, 200°Cの条件で水素を放出させ(水素放出後試料)、さらに 200°Cで 50MPaの水素圧力を加えて再度水素を吸蔵させた(再吸蔵後試料)。得られた試料のBとNそれぞれのK吸収端(K-edge)近傍のNEXAFS測定をBL12で実施した。検出方法は電子収量法および蛍光収量法の2種類を用いた。なお、試料の大気被毒を防ぐためハンドリングは全てArで満たされたグローブボックス中で行い、測定装置への試料の移動は乾燥窒素で満たされたグローブバッグ中で実施した。

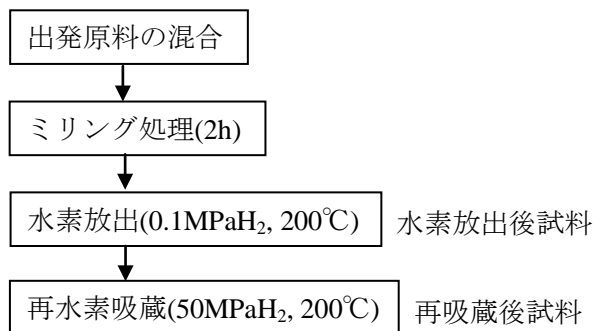


図 1. 試料作製フロー

4. 実験結果と考察

図 2 と図 3 にそれぞれ電子収量法と蛍光収量法で測定した $\text{LiBH}_4+\text{LiNH}_2+5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ の B K-edge NEXAFS スペクトルを示す。図 2 において、水素放出後試料では 192.3eV と 193.8eV 付近にそれぞれ

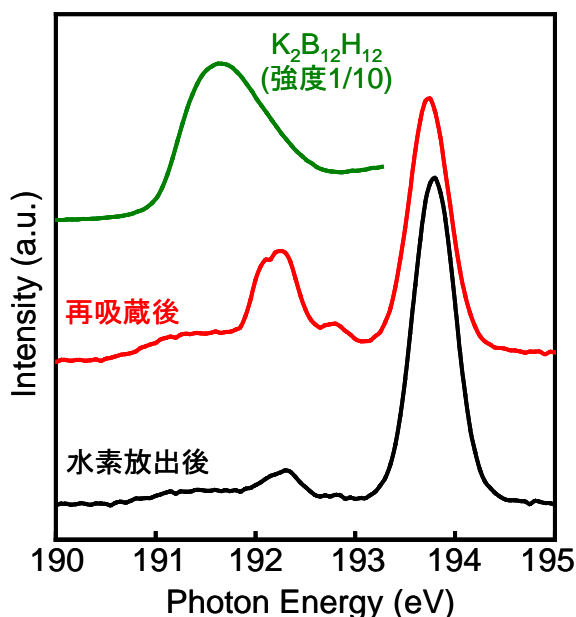


図 2. $\text{LiBH}_4+\text{LiNH}_2+5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ の B K-edge NEXAFS スペクトル(電子収量法)

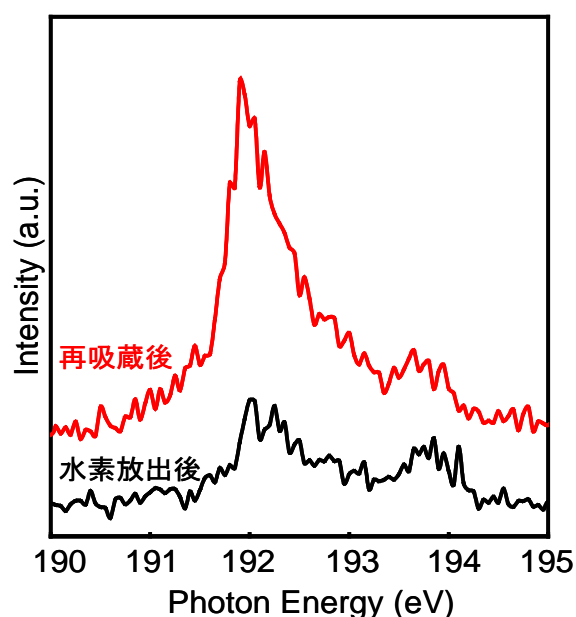


図 3. $\text{LiBH}_4+\text{LiNH}_2+5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ の B K-edge NEXAFS スペクトル(蛍光収量法)

ピークが観測された。一方、再吸蔵後試料では、192.3eV, 193.8eV 付近に加えて 192.8eV 付近にも小さなピークが観測された。両試料ともに 193.8eV 付近のピークが最も高い強度を示したが、蛍光収量法で観測された 193.8eV 付近のピーク強度は極めて低かった(図 3)。このため 193.8eV 付近のピークは試料表面に生成した大気被毒相に由来し、その他が試料由来のピークと考えられる。水素放出後試料については、XRD 測定から B を含む、または含む可能性がある化合物相が複数(Li_3BN_2 相、未同定非晶質相など)観測されたが、NEXAFS 測定で観測された明瞭な試料由来ピークは 1 つだけであった。この要因として各相のピーク位置が非常に近い、あるいは著しくピーク強度が低い相が存在することなどが考えられるが、今回は十分な測定時間が得られず相同定に必要な標準サンプル測定ができな

ったため、このピークを示す相の同定には至らなかった。再吸蔵後試料については、図2において試料由来のピークが2つ(192.3eVと192.8eV付近)観測され、一方でXRD測定では非晶質相と結晶相の2相(いずれも未同定)が観測されている。各ピークを帰属する段階には至っていないが、水素放出後、再吸蔵後共に観測される192.3eV付近のピークは、XRD測定結果との対応を考えると未同定非晶質相に由来している可能性が高いと思われる。またこのピークの強度は再吸蔵後に大幅に増加したが、この結果は再吸蔵に伴う非晶質相、あるいは非晶質相中の水素量の増加を示唆していると考えられる。ただし、図2に示すように $K_2B_{12}H_{12}$ [2]とはピーク位置が異なるため、この相は $B_{12}H_{12}$ とは異なるB-H結合を有していると考えられる。

図4に電子収量法で測定した $LiBH_4+LiNH_2+5\text{mass}\%CoCl_2$ のN K-edge NEXAFSスペクトルを示す。水素放出後試料、再吸蔵後試料ともに401.5eV, 402.8eV, 409.0eV, 415.1eV付近にそれぞれピークが観測された。両試料ともに401.5eV付近のピークが最も高い強度を示したが、蛍光収量法で測定するとピーク強度が著しく低下するため、このピークは試料表面に生成した大気被毒相に由来し、その他が試料由来のピークと考えられる。再吸蔵に伴うピーク位置の変化は観測されなかったが、再吸蔵後試料の方が試料由来ピーク強度が一樣に高かった。このためXRD測定結果との対応を考えると、これらのピークは未同定非晶質相に由来し、再吸蔵に伴い非晶質相、あるいは非晶質相中の水素量が増加することが推察される。

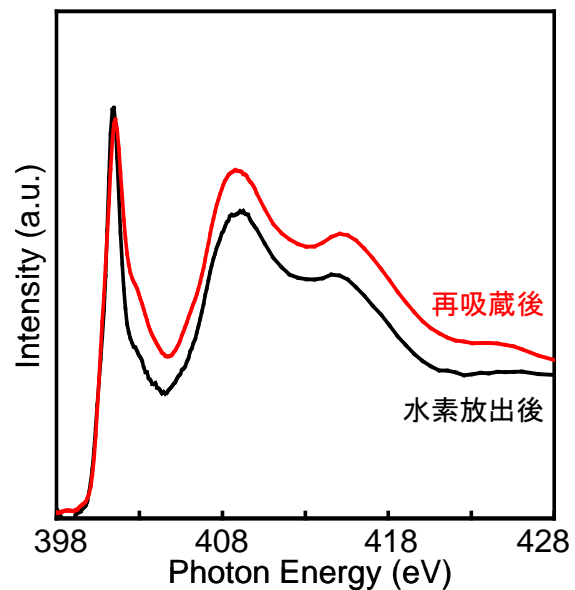


図4. $LiBH_4+LiNH_2+5\text{mass}\%CoCl_2$ のN K-edge NEXAFS スペクトル(電子収量法)

5. 今後の課題

標準サンプル測定や理論計算との連携により今回得られたスペクトルの帰属を行い、水素放出後、再吸蔵後に生成する非晶質相を同定する。得られた結果をもとに再水素吸蔵メカニズムを解明する。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

[1] Destabilization of $LiBH_4$ by mixing with $LiNH_2$, M. Aoki, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, Applied Physics A 80, 1409 (2005)

[2] 水素放出に伴う $Mg(BH_4)_2$ 中の B の化学結合状態変化、青木正和、高橋直子、野中敬正、野崎洋、松本満、李海文、折茂慎一、九州シンクロトロン光研究センター県有ビームライン利用報告書(課題番号: 090434N)

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・水素貯蔵材料

所定の水素圧力、温度条件下で水素を吸放出する材料。合金系、無機錯体系、炭素系など様々な種類の材料が知られている。実用例としてはニッケル-水素二次電池の負極活物質があり、現在燃料電池車用の水素貯蔵媒体として研究が進められている。

・ミリング

試料と所定の大きさ、数量のボールを充填した処理容器を回転、または振動させることで試料を粉碎、微粉化させる手法。材料の混合にも用いられ、溶解法などでは得られない合金や化合物が生成する場合もある。

謝辞

本研究の一部はNEDO「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」プロジェクトの助成の下に行われた。