

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：83401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04948

研究課題名(和文) 大気ERDAを用いたセラミック水素吸蔵材の原理解明

研究課題名(英文) Elucidation of the mechanism for hydrogen storage ceramics using in-air ERDA

研究代表者

鈴木 耕拓 (Suzuki, Kohtaku)

公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター・研究開発部・主任研究員

研究者番号：40705612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムジルコネート等のセラミックは、大気中の水蒸気および二酸化炭素を吸収し、加熱により水素ガスを生成することが知られている。このメカニズムを解明するため、イオンビーム分析により、表面から内部への元素分布および元素量を測定した。リチウムジルコネート内部まで水素が存在していることが測定され、またリチウムが表面付近で凝集していることも判明した。イオンビーム分析やX線回折等の結果から、セラミック表面で水素・リチウム置換による水酸化リチウムの生成、そして水酸化リチウムと二酸化炭素の反応により炭酸リチウム層が生成されることを示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムジルコネートは水を分解・吸収し、加熱により水素ガスを発生することができるため、クリーンな水素製造に利用できる可能性がある。近年の持続可能なエネルギー社会を構築するためには、二酸化炭素等を排出しないエネルギー循環構造が必要であり、水素はその一つの選択肢となるが、現状ではクリーンな水素製造が課題である。リチウムジルコネートでは数百とそれほど高くない温度領域で水素が発生するため、自然エネルギーや工場排熱等の利用による水素製造を見込むことができる。本研究が進展し、水素発生量等の改善により実用化が期待される。

研究成果の概要(英文)：Ceramics such as lithium zirconate absorb water vapor and carbon dioxide in air, and desorb hydrogen gas when heated. To elucidate the mechanism, we measured element distributions in lithium zirconate from the surface using ion beam analysis. Hydrogens exist in the lithium zirconate, and lithium condenses near the surface. From these results and X-ray diffraction, we suggest a absorption scenario. A lithium hydroxide is created when water adheres at the surface by hydrogen/lithium exchange, and the lithium hydroxide absorbs carbon dioxide, then a lithium carbonate is created.

研究分野：イオンビーム応用

キーワード：イオンビーム分析 水素 リチウム化合物 X線回折 ガス分析

1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能な社会基盤を構築する必要性が叫ばれ、クリーンエネルギーに注目が集まっている。特に水素は燃焼や燃料電池等によるエネルギー利用で、二酸化炭素等の環境影響物質の排出がほぼ無いため、今後の新エネルギー源として考えられている。しかしながら、水素製造においては、現状ではクリーンな工程であるとは言えない。

リチウムジルコネート等のある種のセラミックは、大気中に放置しておくと水蒸気および二酸化炭素を吸収し重量が増加することが知られている。さらに、数百℃に加熱することにより水蒸気と共に水素ガスが発生することが示唆された。このことから、セラミックが水を吸収する際に分解して内部に保管し、放出する際には内部の分子が再結合するというモデルが提唱されたが¹、このメカニズムについてはどのような過程をたどっているか未確認であり、種々の分析により解明していく必要があった。

単に大気中に放置するだけで水を分解吸収し、加熱により水素ガスが発生することから、水素製造に利用できると考えられる。また数百℃というそれほど高温ではない領域で発生するため、太陽光や工場排熱といったエネルギー源を利用することにより、クリーンな水素製造が可能である。したがって、このメカニズムを解明することで、より水素発生条件の良い材料開発に道筋をつけることができると考えられた。

大気中の水蒸気は、セラミックの表面で分解・吸収されると予想できる。よって表面付近の元素の振る舞いを分析することが最も重要である。若狭湾エネルギー研究センターでは、加速器を利用した各種イオンビーム分析を実施できる国内でも有数の施設である。イオンビーム分析は、表面から μm 程度の領域にかけて、表面からの深さ方向の元素分布や元素量の同定を行うことができる。さらに水素等の軽元素の分析も可能である。通常のイオンビーム分析は真空中で分析するため、水等を吸収したセラミックでは放出してしまう恐れがあった。しかし若狭湾エネルギー研究センターで開発中の大気中分析の手法を適応することにより、セラミックに対して最適な分析が可能であることから研究が開始された。

2. 研究の目的

イオンビーム分析では、大気中で測定可能な反跳粒子検出法 (大気 ERDA) および、飛行時間も同時に測定する TOF-ERDA により軽元素を、ラザフォード後方散乱法 (RBS) により中～重元素を対象とし測定する。これらのイオンビーム分析により、セラミックの表面からの水素、リチウム等の元素分布と元素量を測定し、製造後および水蒸気吸収後のセラミックを比較する。表面から内部までの水素分布による材料内での水素の振舞いと、リチウム等の他元素の分布と比較することによって分解・吸収メカニズムを推定する。

イオンビーム分析の結果と合わせ、X線回折 (XRD) による結晶構造の変化や、加熱ガス分析装置によるガス放出を測定し、総合的に判断する。

3. 研究の方法

本研究では、リチウムジルコネート (Li_2CO_3) に焦点を当てる。リチウムジルコネート製造後、大気曝露の時間と重量増加を測定する。製造直後および重量増加の段階ごとに各種分析を実施し、試料を評価していく。

大気 ERDA とは、大気中に設置した試料にビームを照射し、ビームにより反跳した元素を検出手法であり²、TOF-ERDA は反跳粒子の飛行時間も同時に測定する手法である³。これらの手法と共に、ビーム粒子自身が試料元素により後方に散乱した事象を測定する RBS も同時取得が可能である。図 1 にこれらのセットアップを示す。

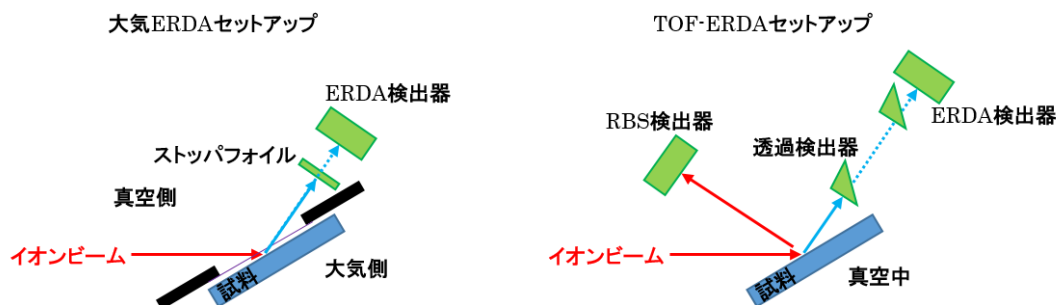


図 1 大気 ERDA および TOF-ERDA のセットアップ。

大気 ERDA では、厚さ 200 nm の窒化シリコン膜で真空を保ち、大気側に設置した試料へビームを照射する。反跳水素はこの膜を通り検出器でエネルギーを検出する。途中でストップフォイルを設置し、水素より重い元素を除去する。TOF-ERDA は真空中の分析であるが、ストップフォイルの代わりに透過検出器 2 台を用いて飛行時間を検出することにより粒子弁別することができる。大気 ERDA は水素のみ検出でき、ストップフォイルを用いるため深さ方向の分解能は数百 nm となる。TOF-ERDA の場合は、ストップフォイルが無い場合、数 nm の深さ分解能で測定可能である。

イオンビームによる元素分析では、元素単体を分析できるが、結晶構造等の情報を得ることは出来ない。そこで XRD により結晶構造を測定する。製造後および水吸収後のセラミックの結晶構造を特定する。また、加熱時のガス放出については、加熱ガス分析装置を用いた。試料を真空中に設置し、加熱したときに試料から放出されるガスを Q-Mass により質量分析する手法である。

これらの手法により、元素の振る舞いおよび結晶構造から、水の分解・吸収過程に言及していく。また加熱ガス分析によるガス放出の状況も考察する。

4. 研究成果

(1) 重量増加

大気中および真空デシケーター中で保管した時間に対して、リチウムジルコネートの重量増加割合を図 2 に示す⁴。大気中で 5000 時間後に約 20%、8000 時間後に約 30% の重量増加が観測された。大気中の湿度は 50–60% であったが、6000–7000 時間程度で急な増加が見られた。これは梅雨の時期と一致しており、通常よりも高湿度であった。これに対して、真空デシケーターで保管した場合は、ほとんど重量増加が見られない結果となった。

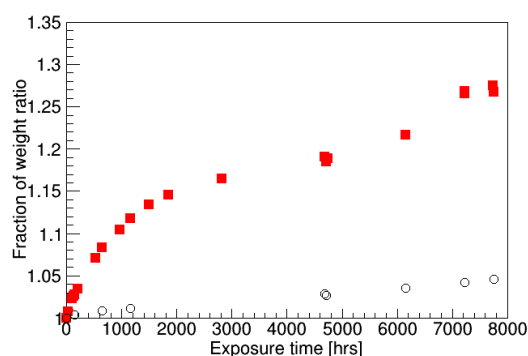


図 2 リチウムジルコネート重量増加。

(2) 大気 ERDA

大気 ERDA で取得した水素のエネルギー分布を図 3 に示す⁴。大気曝露 7200 時間 (赤) 及び 1100 時間 (青)、真空デシケーターで保管したリチウムジルコネート (緑)、比較のための PET フィルムのデータを取得した。ERDA 測定では、試料最表面で反跳した元素の検出エネルギーが最も高く、試料表面より深い位置で散乱した場合は物質中エネルギー損失のため低くなる。したがって、検出エネルギーと表面からの散乱位置に相関がある。この場合は、表面より約 2.8 μm の深さまで測定が可能である。

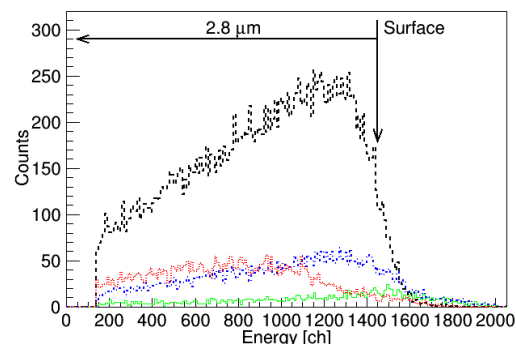


図 3 大気 ERDA の水素エネルギー分布。

大気曝露した試料は 1 μm 以上の内部で水素量が増加しているのが分かる。1100 時間の大気曝露後は PET の分布と良く似ており、表面から内部まで一様に水素が分布していると考えられる。しかし、7200 時間の大気曝露後は表面付近の水素量が減少していることが判明した。

(3) TOF-ERDA

TOF-ERDA では、飛行時間も同時に測定することができ、粒子の速度とエネルギーから $E=1/2mv^2$ により粒子質量を計算することができる。導出した質量ごとに事象を選別し粒子弁別を行う。これにより選別した粒子ごとのエネルギー分布を図 4 に示す⁴。それぞれ、水素、リチウム、炭素、酸素のエネルギー分布である。リチウムジルコネートを大気曝露 7700 時間 (赤)、真空デシケーターで保管 (青) した場合と、比較のための PET (黒) の各試料を測定した。それぞれの元素で反跳エネルギーおよび物質内のエネルギー損失が異なるため、表面から測定可能な深さが異なっている。

大気曝露した試料中の水素は表面より 10 μm 以上も深く存在しており、試料内部に拡散していると考えられる一方、真空中で保管した試料はほとんど検出されていない。表面より 1 μm 以内の測定範囲では、炭素や酸素も水素と同様であった。興味深いのはリチウムの分布であり、表

面数百 nm の領域で凝集が見られた。TOF-ERDA 測定では真空中での測定のため、ガスについては放出される可能性があるが、TOF-ERDA 測定後の試料重量の減少がほとんど無いことから、真空下での影響は少ないと考えられる。

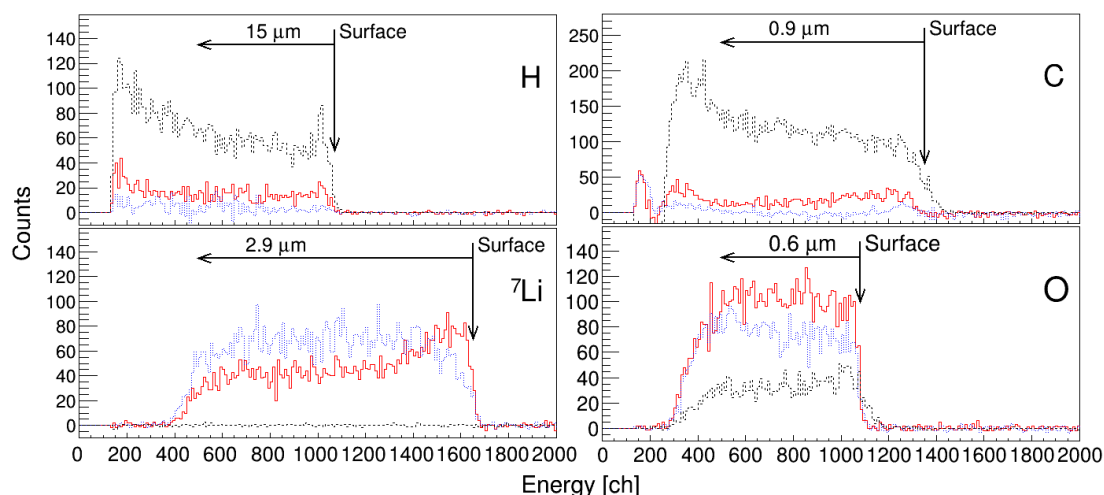


図 4 TOF-ERDA による各元素のエネルギー分布。

(4) XRD および加熱ガス分析

作製直後および大気曝露したリチウムジルコネートに対して、XRD により結晶構造を評価した。作製直後の試料はリチウムジルコネート (Li_2CO_3) 由来のピークがはっきりと測定されたのに対して、大気曝露時間の増加と共に、ピーク構造が減少し、かつピーク構造自体がブロードとなった。これは吸収した水蒸気等により結晶構造が崩れたことを意味している。ただし、大気曝露後の試料では炭酸リチウムのピーク構造も測定された。

大気曝露後の試料に対して加熱ガス分析を実施した。室温の状態から 600°C 以上まで加熱し、放出されたガスを Q-Mass で測定する。この結果、質量 18 (水) が主として測定された。Q-Mass ではガス分子をイオン化して質量分離するため、水に対して一定割合で水素ガス (質量 2) も観測され、これが水素ガス検出のバックグラウンドとなる。 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 程度の加熱時に、バックグラウンドより優位に水素ガスの量が増加していることが観測された。同時期に二酸化炭素の放出量も増加することが分かった。

(5) 水吸収シナリオ

これらの結果から、水吸収について考察する。リチウムイオン電池では表面で水と反応し、水素・リチウムの置換が起こることが分かっている。リチウムジルコネートはリチウム伝導体としての性質を持つため、水素・リチウム置換が起こることが考えられる。すると図 5 のように、水が表面に付着した後、水素・リチウム置換により水酸化リチウム (LiOH) が生成される。リチウムは内部から表面に移動し、置換した水素はリチウムジルコネート内部へ拡散する。水酸化リチウムは二酸化炭素吸着材として有名であり、図 5 の赤枠内の反応により、炭酸リチウム (Li_2CO_3) が生成される。このシナリオは、大気中の水蒸気と共に、二酸化炭素も吸収する事実、さらに表面付近でのリチウム凝集と炭素・酸素が増加した結果と合致する。また大気 ERDA の長時間曝露の結果において、表面付近で水素量が減少したことも、表面において炭酸リチウム層が形成されたことと矛盾しない。炭酸リチウム層が形成され、この反応が進行しなくなった時点で吸収の飽和が起きると考えられる。

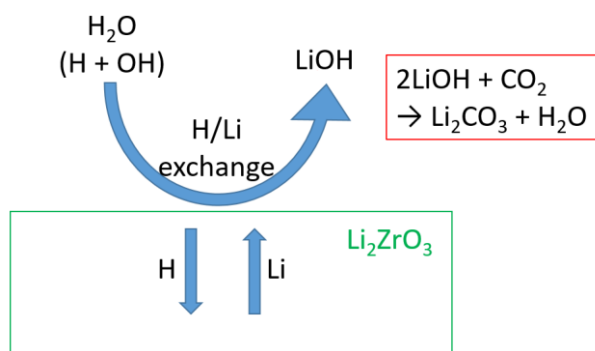


図 5 水吸収シナリオ。

上記考察により、一つの吸収シナリオを提起することができた。しかし加熱によるガス放出では水が発生していることから、このシナリオだけで説明することは難しい。今後は加熱後の試料のイオンビーム分析などさらなる分析が必要である。

5. 引用文献

- [1] K. Morita, B. Tsuchiya, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 113–127.
- [2] K. Suzuki, Y. Nakata, Nuclear Inst. Methods Phys. Res. B 450 (2019) 135–138.
- [3] K. Yasuda, *et al.*, Nuclear Inst. Methods Phys. Res. B 442 (2019) 53–58.
- [4] K. Suzuki, *et al.*, Nuclear Inst. Methods Phys. Res. B 478 (2020) 169–173.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Suzuki K., Tsuchiya B., Yasuda K., Nakata Y.	4. 巻 478
2. 論文標題 Light element analysis of ceramics using in-air ERDA and TOF-ERDA	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 169 ~ 173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2020.06.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Kohtaku, Ishigami Ryoya, Yasunaga Kazufumi, Yasuda Keisuke	4. 巻 45
2. 論文標題 Quantitative Ion Beam Analysis for Light Elements using In-air and High Depth Resolution Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 97 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.45.97	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Suzuki, B. Tsuchiya, K. Yasuda, and Y. Nakata
2. 発表標題 Hydrogen Analysis of Ceramics by using In-air and TOF-ERDA
3. 学会等名 23rd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Suzuki, K. Yasuda, and B. Tsuchiya
2. 発表標題 Quantitative Ion Beam Analysis for Light Elements by using In-air and High Depth Resolution Systems
3. 学会等名 29th Annual Meeting of MRS-J, Symposium F (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木耕拓、石神龍哉、安永和史、安田啓介
2. 発表標題 イオンビームを用いた軽元素分析手法と最近の分析事例
3. 学会等名 (日本学術振興会) 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会 第238回研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Suzuki
2. 発表標題 Performance of the in-air-ERDA system at WERC
3. 学会等名 第19回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩根慎平、加藤僚、宇佐見太毅、鈴木耕拓、土屋文
2. 発表標題 常温水分解によりリチウムジルコニウム酸化物に吸収された水素の蓄積および放出過程
3. 学会等名 第29回材料フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Kato, T. Usami, B. Tsuchiya, T. Sasaki, and K. Suzuki
2. 発表標題 In-Situ Hydrogen Analysis in Lithium-Cobalt Oxides by Water Uptake at Room Temperature Using Air-Elastic Recoil Detection
3. 学会等名 第21回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤僚、宇佐見太毅、土屋文、鈴木耕拓、佐々木知子
2. 発表標題 リチウムコバルト酸化物の水素吸収特性
3. 学会等名 日本金属学会 秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 五十嵐勝生、加藤僚、宇佐見太毅、小寺拓、鈴木耕拓、土屋文
2. 発表標題 常温大気雰囲気曝されたリチウム-ジルコニウム酸化物の二酸化炭素吸収蓄積過程
3. 学会等名 第30回材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤僚、宇佐見太毅、小寺拓、五十嵐勝生、鈴木耕拓、土屋文
2. 発表標題 常温水分解によるリチウムコバルト酸化物の水素吸収特性
3. 学会等名 第30回材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤僚、宇佐見太毅、土屋文、鈴木耕拓、佐々木知子
2. 発表標題 常温水分解により吸収されたLiCoO ₂ 中の水素同位体その場分析
3. 学会等名 日本金属学会 春の大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	土屋 文 (Tsuchiya Bun) (90302215)	名城大学・理工学部・教授 (33919)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------