



Title	透過電子顕微鏡による Li_2NH の水素化反応機構の検討
Author(s)	磯部, 繁人; 堂腰, 美妃; 王, 永明 他
Citation	日本金属学会誌, 77(12), 571-574 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JC201307
Issue Date	2013-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76275
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 77(12) 571.pdf



透過電子顕微鏡による Li_2NH の水素化反応機構の検討

磯部 繁人^{1,2} 堂腰 美妃^{2,*1} 王 永明² 橋本 直幸²
大貫 惣明² 日野 聡^{3,*2} 市川 貴之³ 小島 由継³

¹北海道大学創成研究機構

²北海道大学工学研究院

³広島大学先進機能物質研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 12 (2013), pp. 571-574
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Investigation of Reaction Mechanism in Li_2NH Hydrogen Storage System by TEM

Shigehito Isobe^{1,2}, Miki Dohkoshi^{2,*1}, Yongming Wang², Naoyuki Hashimoto²,
Somei Ohnuki², Satoshi Hino^{3,*2}, Takayuki Ichikawa³ and Yoshitsugu Kojima³

¹CRI, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

³Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530

In order to clarify the reaction mechanism of the hydrogenation process in the Li_2NH system, we have observed the partially hydrogenated samples by transmission electron microscopy (TEM). From the TEM images of partially hydrogenated samples, it was shown that the LiNH_2 phase was located between Li_2NH phase, which was almost at the center of the particle, and LiH particles with the size of 100 nm. This result indicated that LiH was generated and grew up at the outside of the complex particle of Li_2NH and LiNH_2 with Li moving from the center to the surface of the particle. [doi:10.2320/jinstmet.JC201307]

(Received May 27, 2013; Accepted July 3, 2013; Published December 1, 2013)

Keywords: hydrogen storage materials, LiH , LiNH_2 , Li_2NH , transmission electron microscopy (TEM)

1. 序 論

燃料電池自動車の普及に向けて高性能な水素貯蔵材料の開発が急がれている。車載用の水素貯蔵材料に求められる特性の一つに高い水素重量密度であることが挙げられる。高水素重量密度を得るために、軽元素で構成される材料に注目が集まっている。2002年にChenらによって報告された Li-N-H 系水素貯蔵材料は、軽元素系材料の代表例の一つである¹⁾。 Li-N-H 系水素貯蔵材料は、 TiCl_3 を少量添加することで水素放出反応速度が向上し、約200℃で6.5 mass%の水素を可逆的に吸放出することができる^{2,3)}。(式(1))



この水素放出反応機構について、アンモニアを仲介とする二段階の素反応過程の存在が報告された^{4,5)}。一方、その逆反応である水素化反応の機構は明らかになっていない。一般

的に、従来の水素吸蔵合金等では水素化状態と脱水素化状態はそれぞれ一種の固相として存在する。ところが Li-N-H 系では水素化状態として LiH と LiNH_2 の二種類の固相が存在する。これら二種類の固相の生成場所および水素化反応に伴う形態変化を明らかにすることは、今後の材料設計に極めて重要である。本研究では、 Li_2NH の水素化過程における Li_2NH , LiH , LiNH_2 各相の位置関係および生成物の成長過程について透過型電子顕微鏡を用いて調査し、水素化反応機構の解明を目的とした。

2. 実験方法

本研究では水素化反応率の異なる四種類の試料を作製した。 LiNH_2 粉末(Sigma-Aldrich製)の熱処理(400℃, 真空脱気, 8時間保持)によって得られた Li_2NH を、メノウ乳鉢でTEM観察可能な程度まで粉碎し、水素雰囲気1.0 MPa下、200℃で10, 100, 200, 2000分間それぞれ水素化した。各試料の水素化反応率は、試料を加熱することで放出される水素ガスの量(Mass Loss)を以下の式(2)に代入することで算出した。ここで、右辺の分母にある6.5は、吸蔵可能な最大水素量(理論値6.5 mass%)を意味する。

$$\text{水素化反応率}(\%) = \text{Mass Loss} \times 100 / 6.5 \quad (2)$$

*1 北海道大学大学院生, 現在: パナソニック㈱ (Graduate Student, Hokkaido University, Present address: Panasonic Corporation)

*2 広島大学大学院生, 現在: ノルウェーエネルギー技術研究所 (Graduate Student, Hiroshima University, Present address: IFE, Norway)

なお、水素ガス放出量は、熱重量分析および昇温脱離ガス分析により測定した。各試料の観察には、透過電子顕微鏡 (JEOL2010) を用いた。また、取り扱った試料は大気に対して不安定であるため、試料は不活性ガス雰囲気グローブボックス内で取り扱った。グローブボックスから透過電子顕微鏡へ試料を移動する際は、試料ホルダをプラスチックバックに入れて不活性ガス雰囲気で保持したまま透過電子顕微鏡に装着した。

3. 結果と考察

3.1 水素化反応率

各試料の水素化反応率を Table 1 に示す。10 分間という短い水素化時間で試料の約 1 割が水素化し、2000 分後の試料は完全に水素化していた。

3.2 各相の位置関係

Fig. 1 に透過電子顕微鏡を用いて得られた水素化反応率 23% 試料の明視野像 (a)、暗視野像および回折像 (b) を示す。対物絞りによって、透過波のみを選択して結像したものが明視野像 (bright field image)、ある特定の回折点のみを選択して結像したものが暗視野像 (dark field image) である。暗視野像では、回折条件を満足した部分が明るくなるため、出発物質あるいは生成物の位置と結晶子サイズを特定できる。 Li_2NH と LiNH_2 は回折パターンが類似しているため、暗視野像だけでは明瞭な区別が困難であるが、 Li_2NH はその作製法からある程度の大きさをもった単結晶であることが予想されるため、(b)において中心部の白く光る部分が Li_2NH であり、水素化に伴う微細化の影響により、その周りの微粒子が LiNH_2 と判断できる。なお、粉末 X 線回折測定の結果から水素化反応率 23% 試料に含まれる Li_2NH の結晶子サイズが約 40 nm と見積もられた。Fig. 2 に透過電子

顕微鏡を用いて得られた水素化反応率 34% 試料の明視野像、暗視野像および回折像を示す。Fig. 2(a), (b), (c), (d) はすべて同一視野である。(b)は、 LiH (200) の回折条件を満たした暗視野像であるため、明るいコントラストの部分が LiH 粒子であると特定できた。その粒径は 100 nm 程度の大きさであり、コントラストおよび形状の観点から下方の粒子も LiH 粒子であると判断できる。(c)では、 LiH であると特定した粒子を破線で囲んである。同様に、(d)は LiNH_2 (100) の回折条件を満たした暗視野像であるため、明るいコントラストの部分が LiNH_2 粒子であると特定でき、その結晶子サイズは Fig. 1 での LiNH_2 と同様に数十 nm の大きさであることが確認された。Fig. 2(c)に LiNH_2 と Li_2NH の複合粒子を点線で囲んである。まとめると、 Li_2NH と LiNH_2 の複合粒子表面に 100 nm 程度の単結晶 LiH 粒子が生成するということが判明した。

3.3 生成物の成長過程

Fig. 3(a), (b)に、水素化反応率 34% および 100% の試料の明視野像をそれぞれ示す。Fig. 2 で確認した LiH 粒子と同様のコントラストおよび形状の粒子を破線で、 LiNH_2 と Li_2NH の複合粒子あるいは LiNH_2 粒子を点線で囲んである。両試料において、粒径 100 nm 程度の LiH 粒子が LiNH_2 粒子の表面に多数存在している。反応率 100% の試料に存在する LiH 粒子の数は、反応率 34% の試料に比べて多い。この結果から、水素化反応過程において、100 nm 程度の LiH の結晶が徐々に増え、数十 nm の微細な LiNH_2 の結晶が生成されると考えられる (Fig. 1 (b) と Fig. 2 (d) 参照)。

3.4 水素化反応プロセス

水素化反応プロセスの模式図を Fig. 4 に示す。水素化反応進行に伴い、 LiH 粒子は LiNH_2 と Li_2NH の複合粒子の表面に生成する。その複合粒子の構成は、中心が Li_2NH 、その周りが LiNH_2 である。この過程における各原子の移動を考える。粒子中心に存在する Li_2NH から LiNH_2 相を経て表面に向かって Li 原子あるいはイオンが拡散し、 LiH 粒子が複合粒子の表面に生成したと示唆される。 LiNH_2 と類似の錯体水素化物 LiBH_4 の Li^+ イオン超伝導が報告されてお

Hydrogenation time, <i>t</i> /min	10	100	200	2000
Hydrogenation ratio, <i>r</i> (%)	9	23	34	100

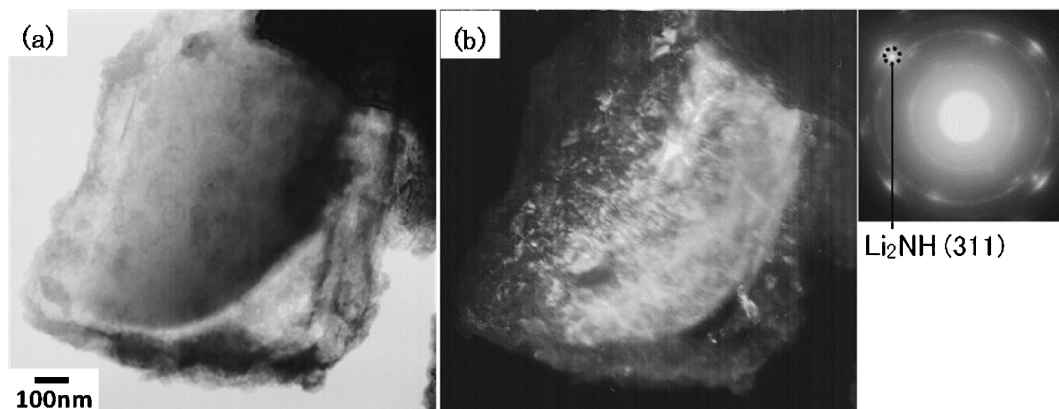


Fig. 1 TEM images of sample hydrogenated under H_2 1.0 MPa for 100 min at 200°C: (a) bright-field image, (b) dark-field image and diffraction pattern corresponding to Li_2NH .

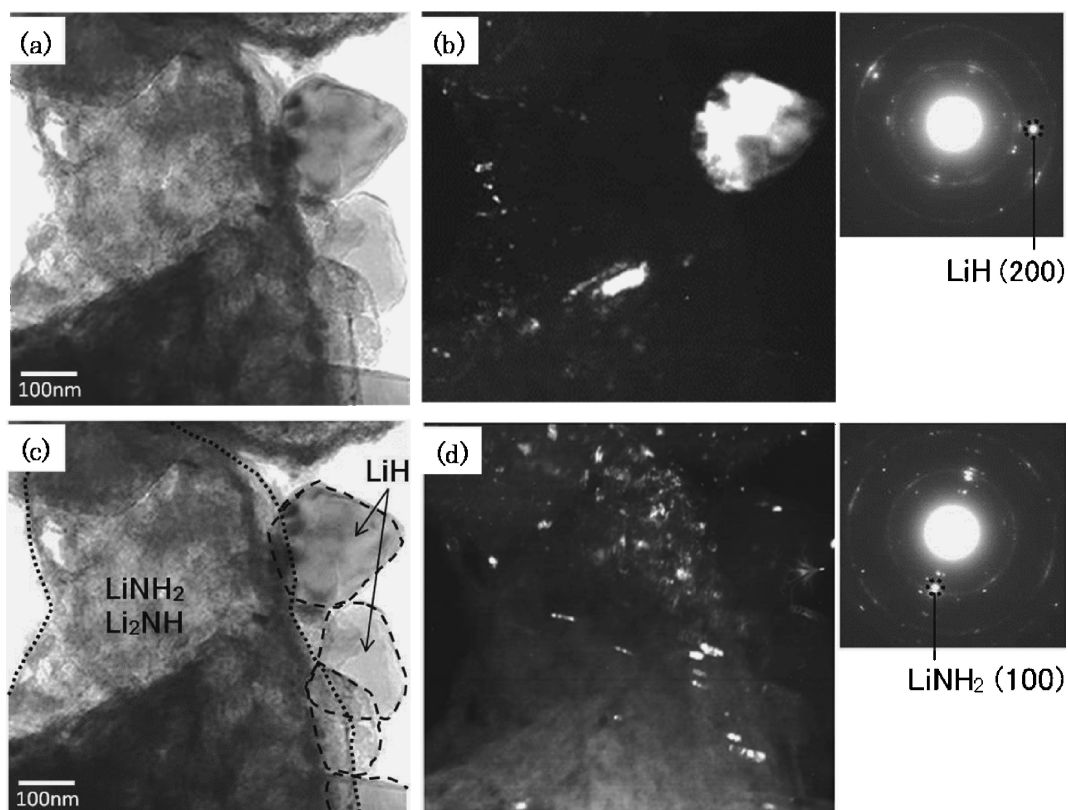


Fig. 2 TEM images of sample hydrogenated under H_2 1.0 MPa for 200 min at 200°C : (a) (c) bright-field image, (b) dark-field image and diffraction pattern corresponding to LiH , (d) dark-field image and diffraction pattern corresponding to LiNH_2 .

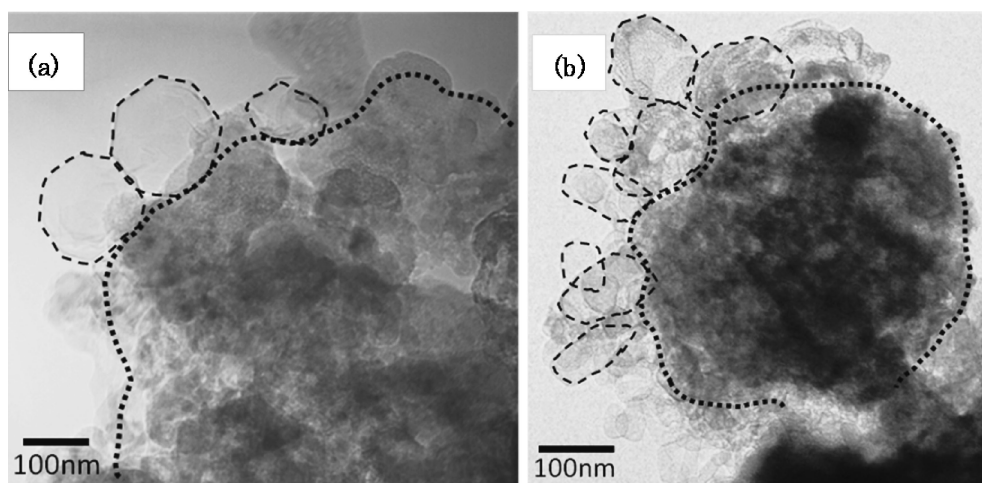


Fig. 3 TEM images of sample hydrogenated under H_2 1.0 MPa for (a) 200 min, (b) 2000 min at 200°C .

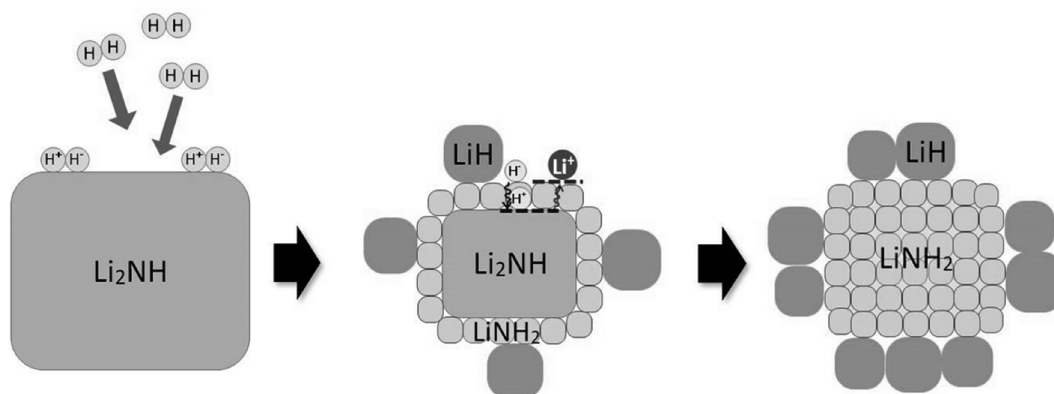


Fig. 4 Schematics of hydrogenation process.

り⁶⁾, 本系でも Li^+ イオンの拡散が起きている可能性が考えられる. したがって, LiH 生成は Li^+ と H^- の反応によるので, 表面では H_2 分子が H^+ と H^- へ解離しなければならない. H^+ は, Li^+ と逆向きに向かって拡散し LiNH_2 を生成すると考えられる. 以上の反応過程において, N 原子は拡散していない. これは窒素の原子番号がリチウムと水素に比べて大きい, つまり最も重い元素であるため拡散し難いからであると推察する. なお, Li_2NH と LiNH_2 の結晶構造に関して, N 原子骨格がよく類似しているという報告があり, Li_2NH から LiNH_2 の転移で N 原子がほとんど変位しないことが知られている⁷⁾.

4. 結 論

Li_2NH の水素化反応進行に伴い, LiH 粒子は LiNH_2 と Li_2NH の複合粒子の表面に生成した. その複合粒子は, 中心が Li_2NH , その周りが LiNH_2 で構成される. 生成物の結

晶子サイズは水素化反応率の大小にかかわらず, LiH : 約 100 nm, LiNH_2 : 数十 nm であった. この反応過程において, Li^+ が中心の Li_2NH から LiNH_2 相を通り表面に向かって拡散し LiH を生成, 逆向きに H^+ が拡散し LiNH_2 を生成する.

文 献

- 1) P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan: *Nature* **420** (2002) 302–304.
- 2) T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada and H. Fujii: *J. Alloy. Compd.* **365** (2004) 271–276.
- 3) S. Isobe, T. Ichikawa, N. Hanada, H. Leng, M. Fichtner, O. Kircher and H. Fujii: *J. Alloy. Compd.* **404–406** (2005) 439–442.
- 4) S. Isobe, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii: *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14855–14858.
- 5) T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Leng and H. Fujii: *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 7887–7892.
- 6) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: *Chem. Rev.* **107** (2007) 4111–4132.
- 7) M. Balogh, C. Jones, J. F. Herbst, L. Hector and M. Kundrat: *J. Alloy. Compd.* **420** (2006) 326–336.