



Title	リチウム水素化物を添加し不安定化处理した水素吸蔵黒鉛の水素貯蔵特性
Author(s)	宮岡, 裕樹; 磯部, 繁人; 市川, 貴之 他
Citation	炭素, 2007(226), 2-7 https://doi.org/10.7209/tanso.2007.2
Issue Date	2007-01-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76325
Rights	著作権は炭素材料学会にある。利用は著作権の範囲内に限られる。
Type	journal article
File Information	Tanso 226 2-7.pdf



リチウム水素化物を添加し不安定化処理した水素吸蔵黒鉛の水素貯蔵特性

Hydrogen storage properties of hydrogenated graphite destabilized by mixing with lithium hydride

宮岡裕樹*, 磯部繁人*, 市川貴之**, 藤井博信**

Hiroki Miyaoka*, Shigehito Isobe*, Takayuki Ichikawa** and Hironobu Fujii**

Hydrogen storage properties of the ball-milled mixtures composed of hydrogenated nano-structural graphite ($C^{nano}H_x$) and lithium hydride (LiH) were examined from thermodynamic and structural points of view, where the $C^{nano}H_x$ was synthesized by ball-milling graphite powder under hydrogen atmosphere. Since hydrogen atoms in the $C^{nano}H_x$ and LiH are strongly bonded with each host atom, heating up to $> 600^\circ\text{C}$ is necessary to release hydrogen from each solid product. The $C^{nano}H_x$ and LiH composites desorbed hydrogen and hydrocarbon gases below 400°C with about 9.4 mass % weight loss. The 2 : 1 composite of the $C^{nano}H_x$ and LiH reversibly stored hydrogen with an effective capacity of about 4.5 mass % at 350°C . No evident peaks were observed in XRD profiles after the dehydrogenation, indicating that the nano-structural feature remained after dehydrogenation due to formation of (CLi) nano clusters. However, only the LiH phase was crystallized after rehydrogenation at 350°C . From these results, it is concluded that hydrogen in the composites is destabilized by a novel interaction between the $C^{nano}H_x$ and LiH in a nanometer scale, and is desorbed at lower temperatures than each of the components. Therefore, this Li-C-H system can be recognized to be a new family of hydrogen storage materials.

KEYWORDS : Hydrogen storage material, Graphite, Nano-structure, Mechanical milling, Gas desorption properties

1. 緒言

現在、化石燃料に代わる次世代エネルギー媒体の1つとして水素が注目されており、水素の貯蔵・輸送技術に関する研究が世界中で盛んに行われている。近年では、特にリチウム (Li)、ホウ素 (B)、炭素 (C) といった軽元素で構成された水素貯蔵材料が有望視されている。その理由は、軽元素水素貯蔵材料が、従来の LaNi_5 などの遷移金属を基礎とした合金材料に比べ、構成元素が非常に軽いため、重量当たりの水素貯蔵密度が高く、車載用としての実用化が期待されるからである。これらの中で、炭素は地球上に豊富に存在し、安価、かつ安全に利用できることから、実用化を目的とした水素貯蔵材料の原料としては理想的であると言える。

炭素を原料とした水素貯蔵材料は、1997年のA. C. Dillonらによるカーボンナノチューブ (CNT) ¹⁾ の水素貯蔵特性の報告以降、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) ¹⁾⁻⁵⁾、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) ^{6), 7)}、カーボンナノファイバー (CNF) ⁸⁾⁻¹⁰⁾、活性炭 (AC) ^{11), 12)}、ナノ構造化グラファイト ($C^{nano}H_x$) ¹³⁾⁻¹⁷⁾ など、いわゆる、ナノ構造を有する炭素材料の水素貯蔵特性の研究報告が多数なされてきた。ナノ構造炭素系水素貯蔵材料は、物理吸着

を用いる材料系と化学吸着を用いる材料系の2つに分類される。前者は、分子状水素を直接ナノ構造化した炭素材料の表面 (グラフェンシート面) に吸着するため、吸着エネルギーが数 kJ/mol H_2 と非常に小さく、5.0mass % 以上の水素を貯蔵するためには液体窒素温度程度の低温が必要とされる。このため、室温付近で高容量貯蔵を実現することは困難である¹⁸⁾。一方、後者は原子状水素を炭素との化学結合により貯蔵するため、高容量に貯蔵できるが、C-H結合が強く水素化状態が安定であるため、水素を切り離すためには 300°C 以上の高温が必要である¹⁶⁾。以上のように、それぞれ一長一短があり、現時点では、国際的な目標値と考えられている「水素貯蔵量 5.5mass % 以上、動作温度 150°C 以下」^{19), 20)} に迫る物質の開発には至っていない。

これらの炭素系水素貯蔵材料の中で、われわれはこれまでナノ構造化グラファイト ($C^{nano}H_x$) に注目し研究を進めてきた。これは、高純度グラファイト粉末を水素雰囲気下でボールミリング法を用いて粉碎処理することにより作製され、化学吸着により 7mass % もの多量の水素を吸蔵させることが可能である¹³⁾。一方、 $C^{nano}H_x$ はミリング処理により構造破壊が進行し、ナノスケールでのみ秩序を有するという特徴を併せもっている¹³⁾。 $C^{nano}H_x$

◇ Corresponding Author, E-mail: tichi@hiroshima-u.ac.jp

(平成 18 年 5 月 30 日受理, 平成 18 年 9 月 22 日採択)

* 広島大学大学院先端物質科学研究科 : 〒739-8530 広島県市鏡山 1-3-1

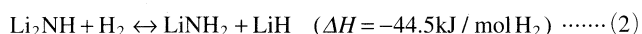
** Department of Quantum Matter, ADSM, Hiroshima University : 1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

*** 広島大学先進機能物質研究センター (IAMR) : 〒739-8530 広島県市鏡山 1-3-1

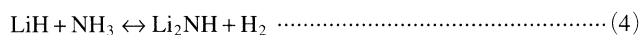
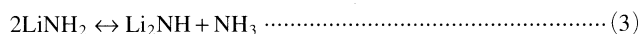
*** Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University : 1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

中の水素の吸蔵状態は、これまで、中性子回折実験²¹⁾、プロトン核磁気共鳴実験²²⁾ および、赤外分光実験²³⁾ により調査されており、機械粉碎処理により多量に作製されるナノ構造化されたグラフェンのエッジ部に、 $-\text{CH}$ あるいは、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ といった官能基(炭化水素基)の形で水素が吸蔵されていることが明らかにされている。これらの結合水素は、昇温に伴い $300 \sim 800^\circ\text{C}$ という広い温度領域において、多くは水素(H_2)の形で放出されるほか、一部はメタンガス(CH_4)やエタンガス(C_2H_6)といった炭化水素として放出される¹⁴⁾。また、一度放出された水素系ガスを、温度と圧力制御のみで同程度まで再吸蔵させることにはこれまで成功していない¹⁶⁾。したがって、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の7mass %という吸蔵水素量に注目すれば、実用化材料として非常に有望であるが、「水素放出に高温を要する」、「水素吸蔵・放出の可逆性が乏しい」という課題を克服することが必要不可欠であるとされてきた。すなわち、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ を水素貯蔵材料として利用するためには、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の不安定化を図る必要がある。

本研究において、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の不安定化を目的として添加した水素化リチウム(LiH)自身は、12.7mass %という高容量の水素を吸蔵可能であるが、比較的安定なイオン結晶であるために、熱分解によって水素を放出させるには 650°C という高温が必要とされ、水素貯蔵材料として用いるには不向きであると考えられてきた。しかし、2002年にChenらによって、 Li_3N を用いた新規水素貯蔵材料の報告がなされた²⁴⁾(この系は、リチウム(Li)、窒素(N)および水素(H)原子を含むためLi-N-H系と称されている)。この Li_3N の水素化反応は、以下に示した2段階の反応により進行し、 LiNH_2 および LiH という水素化状態に不均化していくことで可逆に水素が吸蔵・放出される。



このChenらの報告を基に、われわれは水素化に伴うエンタルピー変化のより小さな反応(2)式の反応に注目し、Li-N-H系材料の水素放出機構についての調査を精力的に行い、 $\text{LiH} + \text{LiNH}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$ の水素放出反応が以下に示す2つの素反応からなることを明らかにした。



ここで、 LiH は NaCl 型のイオン結晶構造を有しており、上述したように熱分解するために 650°C という高温を必要とする非常に安定な物質である。しかし、このようなイオン構造を有する LiH は、極性分子である水によって容易に不安定化され、事実、室温で水素を放出すると同時に水酸化リチウム(LiOH)を形成する。つまり、まず(3)式に示したように LiNH_2 の分解によって極性を有するアンモニア(NH_3)分子が生成され、この NH_3 分子の極性が LiH と相互作用することによって、 LiH のイオン結晶が不安定化され、

Li_2NH が生成されると同時に 200°C 付近で水素が放出されているのである²⁵⁾⁻²⁷⁾。

この反応にヒントを得て、われわれは、「 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ が官能基(炭化水素基)として水素を吸蔵している」という特徴に注目した。つまり、これらの官能基は極性を有するため、上記(4)式のアンモニア NH_3 の代替物質として、水素化グラファイト $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ を用いれば、ナノメートル領域で $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ と LiH とが相互作用することによって、お互いの固相中の水素が不安定化され得るのではないかと考えた。

そこで、本研究では、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の有する課題を改善するために、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ と LiH との複合材料を機械的ボールミル法によって創製し、その水素貯蔵特性の調査を行った。本論文では、まず、さまざまな混合比で機械的ボールミル法により作製した $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ - LiH 複合化試料の昇温ガス放出特性および構造特性から、最適な混合比をいかにして設計するかについて検討する。次に、水素および重水素を用いた複合化試料の水素同位体ガス放出特性の比較から、水素放出機構について考察する。さらに、水素吸蔵・放出特性(サイクル特性)について、熱力学的、構造的特性の視点から議論を展開する。なお、本系はリチウム(Li)、炭素(C)および水素(H)を含む無機化学系材料であるため、以後Li-C-H系材料と称し議論を進める。

2. 実験方法

本研究における、ナノ構造化グラファイト($\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$)は、高純度グラファイト(99.999 %, STREAM CHEMICALS) 300mgを、 ZrO_2 (ジルコニア：直径8mm)製ボール20個とともにクロム鋼製容器(SKD-11)に入れ、振動型ミリング装置(SEIWA GIKEN Co. Ltd., RM-10)を用いて、水素圧1.0MPa下で80時間ボールミリング処理することによって作製した^{17), 28)}。さらに、水素の放出起源を調査するために、重水素(D_2)圧1.0MPa下でグラファイトを80時間ミリング処理することで $\text{C}_{\text{nano}}\text{D}_x$ を作製した。次に、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ - LiH (および $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ - LiD , $\text{C}_{\text{nano}}\text{D}_x$ - LiH , および $\text{C}_{\text{nano}}\text{D}_x$ - LiD)複合材料は $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ (あるいは、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{D}_x$)と水素化リチウム(LiH ：95 %, Aldrich)(あるいは、重水素化リチウム(LiD ：98 %, Aldrich))を合計で300mgとなるように秤量し、ジルコニア製ボール20個とともにクロム鋼製容器に入れ、遊星型ミリング装置(Fritch, P7)を用いて、水素圧1.0MPa(あるいは、アルゴンガス圧1.0MPa)下で、2時間ミリング処理することにより作製した。また、混合比(mol比)の最適化のために、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ ： LiH = 1：4, 1：2, 1：1, 2：1, 4：1となるよう混合した試料をミリング処理により作製した。サイクル特性調査のために、真空下、 350°C で8時間保持する脱水素化処理、および3.0MPaの水素圧下、 350°C で8時間保持する再水素化処理を1～4回繰り返した。なお、すべての試料は、酸化や水分などによる影響を防ぐために、高純度アルゴンガス(99.9999 %以上)が充填されたグローブボックス(Miwa MFG, MP-P60W)中で取り扱った。

作製されたLi-C-H系複合化試料の熱力学特性は、TG-DTA(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis, 熱重量・示差

熱分析：Rigaku, TG8120) 装置および, TG-DTA 装置に接続された TDMS (Thermal Desorption Mass Spectroscopy, 昇温脱離ガス質量数分析：Anelva, M-QA200TS) 装置を用いて調査した。測定は、高純度ヘリウムガス (99.9999 % 以上) をキャリアガスとして用い、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて行った。さらに、水素の結合状態の調査は、FT-IR (Fourier Transform-Infrared spectroscopy, フーリエ変換赤外吸収分光：Perkin-Elmer, Spectrum One) 測定により行った。FT-IR 測定には、試料に希釈剤として KBr (99mass %) を加え、メノウ乳鉢を用いて混合したものを用いた。なお、空気などの影響を最小限に抑えることによって試料の本質的な特性評価を行うために、以上の装置はすべて、高純度アルゴンガスを充填したグローブボックス中に設置されている。試料の構造特性は、XRD (Powder X-Ray Diffraction, 粉末X線回折：Rigaku, RINT-2100, $\text{CuK}\alpha$ radiation) 測定により調査を行った。XRD 測定には、酸化などの影響を防ぐため、あらかじめグローブボックス中でポリイミドシート (Kapton®, DuPont-Toray Co., LTD.) を用いて、空気に曝されないように密閉処理した試料を用いた。

3. 結果・考察

3.1 Li-C-H系材料の混合比の検討

Fig.1 (a) に $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH}$ の比が $1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1$ の試料の昇温脱離ガス放出プロファイル、(b) に TG-DTA スペクトル、(c) にミリング処理後、および (d) に脱水素化後の XRD プロファイルを示す。まず、すべての混合比の試料において共通して言えることは、約 350°C に水素の放出ピークが観測され、この水素放出のピーク温度付近で、強度が著しく減少する微量の炭化水素の放出が観測されていることである。また、最も大きな差異は、混合比が $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH} \leq 1$ の試料 ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH} = 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1$) と $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH} > 1$ ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH} = 2 : 1, 4 : 1$) の試料の間で現れている、つまり、前者は Fig.1 (b) の DTA プロファイルに見られるように、水素放出のメインピークより高い約 450°C の温度で鋭い吸熱ピークを示している。このことは、Fig.1 (d) に示したように、前者の試料 ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH} \leq 1$) の水素放出後の XRD プロファイルに、 Li_2C_2 に相当するピークが顕著に観測されている点に対応する。つまり、Fig.1 (b) の高温側で見られる吸熱ピークは Li_2C_2 の結晶化に起因したものであると考えられる。一方、後者の試料 ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH} > 1$) では、水素放出のメインピークより高温では、際立った熱反応ピークは見られず、Fig.1 (d) に示した水素放出後の XRD プロファイルにおいても、Li と C の化合物に由来するピークも、 $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ で見られたグラファイトの結晶化も観測されていない。以上のことより、Li 金属原子がナノ構造を有する $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ と相互作用し、ナノスケールで複合化した状態 ($\text{CLi})^{\text{nano}}$ になっていると推察される。

さて、Fig.1 (b) から明らかなように $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ と LiH との混合比の値に関係なく、 350°C の水素放出に伴って、Fig.1 (b) の DTA スペクトルに顕著な吸熱ピークが観測されている。これは、水素吸蔵状態に比べ、水素放出状態がより不安定であることを示しており、熱力学的に水素を再吸蔵させることが可能であることを示唆し

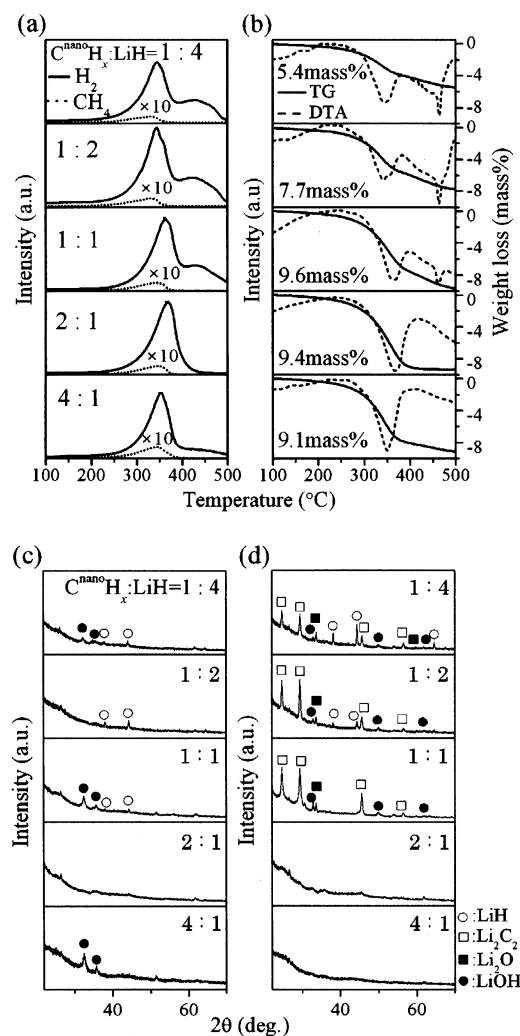


Fig.1 (a) TDMS spectra of the $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ and LiH composites ($\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH} = 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1$) show hydrogen and hydrocarbons desorption profile up to 500°C . (b) TG (solid line) -DTA (broken line) spectra of those composites show weight loss and transferring heat in gases desorption reaction with increasing temperature up to 500°C . (c) XRD profiles of as-milled composites and (d) dehydrogenated composites indicate variation of structure.

ている。つまり、 $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ -LiH 複合系の水素吸蔵放出反応が可逆的に起こり得ることを示唆している。また、Fig.1 (b) に示したそれぞれの試料の TG スペクトルから、水素、および微量の炭化水素放出による重量減少の値は $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH}$ が 1 より小さな複合化試料においては、混合比の減少に伴い減少することがわかる。

以上の結果より、水素貯蔵材料として用いるには、可逆な水素貯蔵能を示す $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH} > 1$ である $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x$ と LiH の比が $2 : 1$ および $4 : 1$ の試料がより適していると言える。また、実用化材料としての重要な因子である水素貯蔵重量密度を考慮すると、構成する物質はより軽い元素系のほうが実用上好ましい。つまり、LiH の存在比が大きいが、より高い水素貯蔵重量密度に導く。したがって、混合比 $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x/\text{LiH}$ が 2 となる $\text{C}^{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH} = 2 : 1$ の試料を本研究では最適混合比試料として採用した。以後、

この最適混合比を用いて作製した $C^{nano}H_x : LiH$ が2 : 1の試料に焦点を絞って、水素吸蔵・放出特性について議論を進める。

3.2 Li-C-H系材料の水素放出メカニズム

上述の $C^{nano}H_x : LiH$ の比が2 : 1の試料の熱力学特性および構造特性に加えて、 $C^{nano}H_x : LiD$ (2 : 1) および、 $C^{nano}D_x : LiH$ (2 : 1) 試料の H_2 , D_2 , HD放出プロファイルから、Li-C-H系材料の水素放出メカニズムについて考察する。**Fig.2**に上述の水素同位体ガス放出プロファイルを示してある。先に記述したように、 $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) 試料の水素放出ピーク温度は350℃であり、構成物質である $C^{nano}H_x$ とLiH単独の場合に比べて、著しく低温化している。また、 $C^{nano}H_x$ のみからの昇温脱離ガス放出スペクトル^{(14), (16), (17)}には多量の炭化水素の放出が観測されていたが、 $C^{nano}H_x$ -LiH複合化試料においては、炭化水素の放出が観測されてはいるものの、その放出量はきわめて少量に抑制されていることがわかる (**Fig.1** (a))。さらに、**Fig.2**に示した $C^{nano}H_x : LiD$ (2 : 1) および $C^{nano}D_x : LiH$ (2 : 1) 試料のガス放出特性を比較

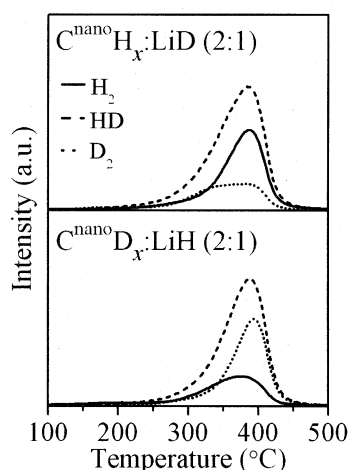


Fig.2 TDMS spectra show H_2 , D_2 and HD desorption profiles of $C^{nano}H_x : LiD$ (2 : 1) (upper) and $C^{nano}D_x : LiH$ (2 : 1) (lower) with increasing temperature up to 500℃.

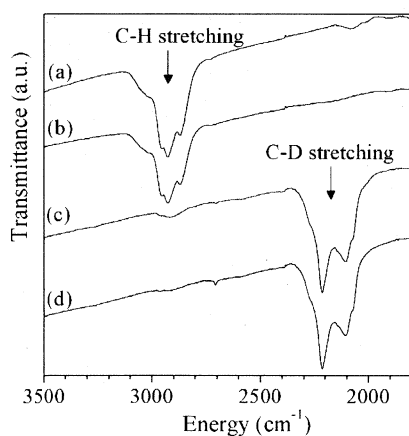


Fig.3 FT-IR spectra of the $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) (a), $C^{nano}H_x : LiD$ (2 : 1) (b), $C^{nano}D_x : LiH$ (2 : 1) (c) and $C^{nano}D_x : LiD$ (2 : 1) (d) composites reveal the stretching modes of C-H or C-D groups.

すると、HDの放出量は両複合化試料において、ほぼ同等な振る舞いを示しているのに対し、 H_2 と D_2 の放出量はそれぞれの複合化試料においてリバーシブルな関係にあることがわかる。また、**Fig.3**に示した赤外吸収測定の結果より、これら $C^{nano}H_x : LiD$ (2 : 1) および $C^{nano}D_x : LiH$ (2 : 1) 試料中の水素 (H) および重水素 (D) 原子が、ミリング処理の際に交換されないことも明らかになっている⁽²³⁾。したがって、**Fig.2**に示した昇温脱離ガス分析の結果は、350℃の水素放出が $C^{nano}H_x$ 、あるいはLiH単独の固相からの放出ではなく、 $C^{nano}H_x$ とLiHに化学結合していた水素が同時に不安定化され低温で放出されていることを示唆している。したがって、 $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) 試料では、イオン結晶であるLiHと、 $C^{nano}H_x$ 中の炭化水素基 ($-CH_2$, $-CH_3$) が有する極性とが相互作用することで、C-HおよびLi-H結合がともに不安定化し、LiHの分解のみならず $C^{nano}H_x$ の炭化水素基も分解することで、両者の保持する水素が同時に放出されたものと考えられる。

3.3 Li-C-H系材料のサイクル特性

3.3.1 熱力学特性および構造特性

Fig.4 (a) に $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) 試料、および脱水素化・再水素化処理のサイクルを繰り返した $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) 試料 (1st, 4th) のガス放出プロファイル、(b) にそれら試料のTG-DTAスペクトル、(c) にXRDプロファイルを示す。1~4回脱水素化・再水素化処理を行った後の $C^{nano}H_x : LiH$ (2 : 1) 試料のTDMSスペクトルは、330℃付近および450℃付近に水素放出ピークを示す (**Fig.4** (a))。この2つの水素放出ピークに起因して、DTAスペクトルにも2つの吸熱ピークが観測されている。この2段階の水素放出反応については、水素放出に伴うエンタルピー変化 (ΔH) は単一であるが、反応速度の違った2つのプロセスが存在する場合と、熱力学的に異なった安定性 (ΔH) をもつ2つの水素サイトが共存する場合の2つの可能性が考えられる。

1つ目の可能性は、350℃、真空中で8時間脱水素化処理した後の試料では、500℃まで昇温しても、1mass %以下の質量減少しか観測されなかったという実験的事実を根拠としている。これは、350℃での熱処理によりほぼ脱水素化が完了していることを示唆している。つまり、 $C^{nano}H_x$ とLiHを複合化した材料は、350℃で吸蔵した水素を放出し得る ΔH (熱平衡状態特性) を有する材料であると考えられる。このような結果が得られているにもかかわらず、**Fig.4** (a) に示した再水素化した試料の水素放出プロファイルでは、2つのピークが観測されたことから、 ΔH は等価であるが、反応速度の異なる水素放出プロセスが存在している可能性が示唆されたことになる。

2つ目は、本質的に異なる ΔH を有する2種類の水素吸蔵サイトが存在するため、異なる温度で水素が放出されるという視点からの考察である。これは、**Fig.4** (c) に示した脱水素化後のXRDプロファイルに Li_2C_2 に起因する弱いピークが観測されていることに基づいている。そもそも、**Fig.1** (d) に示したような Li_2C_2 結晶がXRDプロファイルとして確認された試料 ($C^{nano}H_x/LiH \leq 1$ の試料) では再水素化が困難であるという実験結果を得てきた。したがって、2段階の水素放出後に、結果的に結晶性の Li_2C_2 に到達す

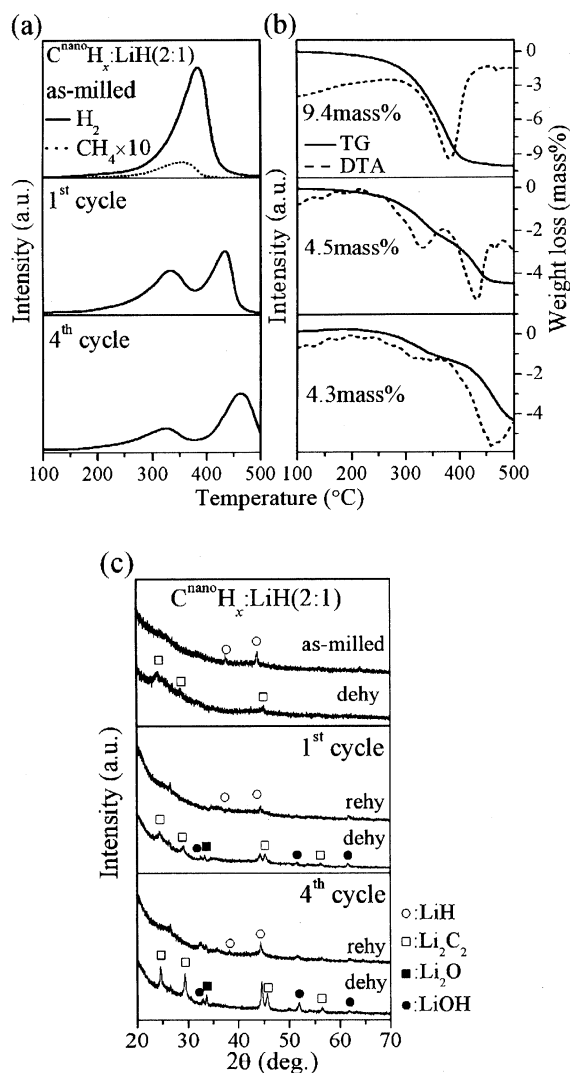


Fig.4 (a) TDMS spectra of the as-milled composite and the cycled composites (1st and 4th) show gases desorption profile up to 500 °C. (b) TG (solid line) -DTA (broken line) spectra of those composites show weight loss and transferring heat in gases desorption reaction with increasing temperature up to 500 °C. (c) XRD profiles of as-milled or rehydrogenated composites (upper) and dehydrogenated composites (lower) indicate variation of structure.

る水素吸蔵状態と、ナノ複合体 (CLi)_{nano} に到達する水素吸蔵状態の2種類が水素吸蔵サイトとして提案できる。

いずれにしても、今後の詳細な調査が必要である。

脱水素化・再水素化のサイクルを1～4回繰り返した $C^{nano}H_x:LiH(2:1)$ 試料は、**Fig.4** (a), (b) に示した水素放出特性において、高温側の水素放出が若干高温化しているように見えるものの、水素放出プロファイルには、顕著な劣化は観測されなかった。また、**Fig.4** (c) に示したように、水素の吸蔵・放出状態にかかわらず、構造はほぼナノ構造が維持された状態であることがわかった。ここで、これらの試料の熱放出特性に見られる最も注目すべき点は、TDMS スペクトルに炭化水素の放出が観測されず、ほぼ水素のみが放出されていることである (**Fig.4** (a))。 **Fig.4** (b) のミリング処理後の試料のTG スペクトルには9.4mass %という大きな

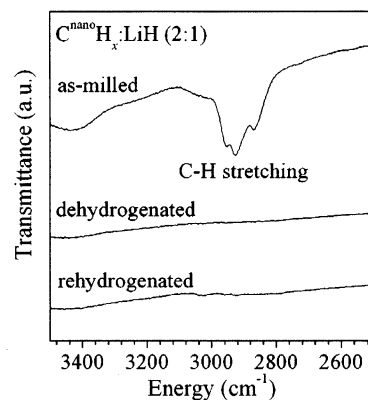


Fig.5 FT-IR spectra of the as-milled, dehydrogenated and rehydrogenated composites indicate variation of C-H stretching mode in those composites with de/rehydrogenation.

重量減少が観測されていたが、これにはもちろん炭化水素の放出による寄与が少なからず含まれている。しかし、**Fig.4** (b) のTG スペクトルに示したように、サイクルを繰り返した後の試料においては、水素のみの放出により約4.5mass %の重量減少が観測されている。この結果より、 $Li-C-H$ 系材料は少なくとも4.5mass %程度の水素を可逆に吸蔵・放出することが可能であることが明らかになった。さらに、これまで示してきた結果は、ミリング処理後の試料と一度再水素化処理した試料では、 $C^{nano}H_x-LiH$ 複合材料中における水素の吸蔵状態が異なっている可能性を示唆している。しかし、**Fig.4** (c) に示した再水素化処理後のXRDプロファイルには、 LiH に起因するピークが再び観測されているが、グラファイトのナノ構造は依然として維持されているため、XRDプロファイルからは炭素の構造および水素の存在状態については情報を得ることは不可能である。

3.3.2 脱水素化・再水素化処理に伴う水素化状態の変化

水素の結合状態について調査するために、これらの試料のフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定を行った。 **Fig.5** にミリング処理後、脱水素化状態、および再水素化状態の $C^{nano}H_x:LiH(2:1)$ 試料のFT-IR スペクトルを示す。ミリング処理後の試料のFT-IR スペクトルには、ナノ構造化グラファイトで観測された $-CH_2$ 、 $-CH_3$ の伸縮振動に起因する吸収スペクトルが観測されている。この結果は、 LiH と複合化した後でも、 $C^{nano}H_x$ の水素化状態は変化せず、水素はナノ構造化したグラファイトのグラフェンエッジ部に炭化水素基として吸蔵されていることを示唆している。一方、脱水素化処理した試料では、炭化水素基 ($-CH_2$ 、 $-CH_3$) に起因する吸収スペクトルは消失し、さらに、再水素化した試料においても、これらの官能基に起因する吸収スペクトルは観測されていない。つまり、ミリング処理後は、 $-CH$ 、 $-CH_2$ 、 $-CH_3$ といった形で水素が吸蔵されているが、再水素化処理後の試料においては、炭素と水素の結合状態を示すような吸収スペクトルは得られていない。

以上、これまでの結果を総合し、ミリング処理後の試料と再水素化後試料の水素放出特性の違いについて考察する。 $C^{nano}H_x$ 試料単独の場合、 $-CH_2$ 、 $-CH_3$ のような結合状態で水素が吸蔵されて

おり、これらの水素は昇温に伴って主に炭化水素として放出される。しかし、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH}$ (2 : 1) 試料では、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の有する $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ の極性がLiHと相互作用することで分解され、炭化水素ではなく水素として低温で放出される。また、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ の保持する炭化水素基の一部は、ミリング処理による複合化の後においても、LiHと相互作用することなく残存し、分解されることなく炭化水素として放出されてしまうため、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ 単独に比べ非常に微量ながらも炭化水素の放出が観測されることが考えられる。一方、再水素化した $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH}$ (2 : 1) 試料では、もはや $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ は存在しないことから、可能性としては、LiHが $-\text{CH}$ 官能基のみと相互作用する、あるいはナノ構造化グラファイトの触媒作用によりLiHが分解される結果、微量の炭化水素の放出すら観測されない水素のみの放出が実現していると推察される。

4. 結 論

ナノ構造化グラファイト ($\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$) の「水素放出に高温を要する」、「水素吸蔵・放出の可逆性に乏しい」という課題を改善するため、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ にLiHを添加しミリング処理により複合化したLi-C-H系材料を創製し、その熱力学的な特性および構造特性を評価した。結果として、作製された $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x : \text{LiH}$ (2 : 1) 試料は、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ およびLiHそれぞれの分解温度よりも著しく低温の350℃で水素と微量の炭化水素を放出した。また、水素放出後は、ナノ構造状態の炭素 (C_{nano}) とLiが結合することで、再水素化可能なナノ複合体 (CLi)_{nano}を形成していることが明らかになった。したがって、ミリング処理によりナノスケールで $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ とLiHが密に接触することで、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ 中の極性を有する炭化水素基が安定なイオン結晶であるLiHと相互作用し、C-H結合、およびLi-Hがともに不安定化し、それぞれの構成物質に吸蔵されていた水素が、著しく低温で放出されると結論される。さらに、Li-C-H系材料は、水素放出後にナノ構造が維持されるため、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ では不可能であった水素の再吸蔵が可能となった。Li-C-H系材料のサイクル特性において注目すべき点は、一度脱水素化・再水素化処理を繰り返した後は、炭化水素の放出がまったく観測されず水素のみが放出されることである。つまり、Li-C-H系材料は約4.5mass %の水素を350℃で可逆に吸蔵・放出することが可能であると言える。

以上のように、本研究によりLi-C-H系材料を創製したことにより、 $\text{C}_{\text{nano}}\text{H}_x$ のもつ「水素放出に高温を要する」、「水素吸蔵・放出の可逆性が乏しい」という課題は大幅に改善された。さらに、Li-C-H系材料の水素吸蔵・放出は、これまでにないナノ構造に由来する新しい相互作用によって引き起こされており、学術的にも非常に興味深い。したがって、Li-C-H系材料の水素貯蔵特性のさらなる向上、および本系の研究を基にした、より高性能な新規炭素系水素貯蔵材料の設計が期待される。

謝 辞

本研究は、文部科学省のCOE特別推進研究 (No.13 CE2002)、およびNEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization, 新エネルギー・産業技術総合開発機構) の「水素安

全利用等基盤技術開発」プロジェクトの助成の基に行われた。

文 献

- 1) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, *Nature* **386** (1997) 377-379.
- 2) Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2307-2309.
- 3) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science* **286** (1999) 1127-1129.
- 4) A. Zuttel, C. Nützenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff and T. Kiyobayashi, *J. Alloys Compd.* **330** (2002) 676-682.
- 5) H. Kajiura, K. Kadono, S. Tsutsui and Y. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1929-1931.
- 6) P. Chen, X. Wu, J. Lin and K. L. Tan, *Science* **285** (1999) 91-93.
- 7) A. C. Dillon and M. J. Heben, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **72** (2001) 133-142.
- 8) C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo and N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10572-10581.
- 9) H. Takagi, H. Hatori, Y. Soneda, N. Yoshizawa and Y. Yamada, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **108** (2004) 143-147.
- 10) H. Takagi, H. Hatori and Y. Yamada, *Carbon* **43** (2005) 3037-3039.
- 11) K. A. G. Amankwah and J. A. Schwarz, *Carbon* **33** (1995) 1313-1319.
- 12) S. Hynek, W. Fuller and J. Bentley, *Int. J. Hydrogen Energy* **22** (1997) 601-610.
- 13) S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Zuttel, L. Schlapbach and H. Fujii, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3093-3095.
- 14) S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii, T. Fukunaga and G. Majer, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1545-1549.
- 15) D. M. Chen, T. Ichikawa, H. Fujii, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Kitano and E. Tanabe, *J. Alloys Compd.* **354** (2003) L5-L9.
- 16) T. Ichikawa, D. M. Chen, S. Isobe, E. Gomibuchi and H. Fujii, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **108** (2004) 138-142.
- 17) S. Isobe, T. Ichikawa, J. I. Gottwald, E. Gomibuchi and H. Fujii, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 535-539.
- 18) M. Hirscher and B. Panella, *J. Alloys Compd.* **404** (2005) 399-401.
- 19) <http://www.energy.gov/>
- 20) <http://www.nedo.go.jp/>
- 21) T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo and K. Aoki, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **108** (2004) 105-113.
- 22) E. Stanik, G. Majer, S. Orimo, T. Ichikawa and H. Fujii, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 044302.
- 23) N. Ogita, K. Yamamoto, C. Hayashi, T. Matsushima, S. Orimo, T. Ichikawa, H. Fujii and M. Udagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 553-555.
- 24) P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin and K. L. Tan, *Nature* **420** (2002) 302-304.
- 25) T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Y. Leng and H. Fujii, *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 7887-7892.
- 26) S. Isobe, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 14855-14858.
- 27) S. Hino, T. Ichikawa, N. Ogita, M. Udagawa and H. Fujii, *Chemical Communications* (2005) 3038-3040.
- 28) E. Gomibuchi, T. Ichikawa, K. Kimura, S. Isobe, K. Nabeta and H. Fujii, *Carbon* **44** (2006) 983-988.