

表面改質によるリチウム酸化物の常温水分解特性の向上

研究概要

本研究では、炭酸リチウム(Li_2CO_3)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)粉末を1200°Cあるいは1300°Cで空気雰囲気において焼結することによって、体積密度およびLi濃度の異なるリチウムジルコニウム酸化物($\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$; $x=1, 1.11, 1.25$)試料を作製した。

真空加熱処理により作製したラジカル含有 $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料を室温20°C、相対湿度80%の空気雰囲気内に曝したところ、重量が徐々に増加することがわかった。両焼結温度に対して $x=1.11$ の $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料における重量増加および水素吸収速度が最も高いことがわかった。これは、 $x=1.11$ の $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料における体積密度(粒径)は $x=1.00$ および $x=1.25$ の $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料における体積密度(粒径)よりも低く(小さく)、空気に曝される面積がより大きいいため、多くの水が吸収され易い状態であると考えられる。

研究成果

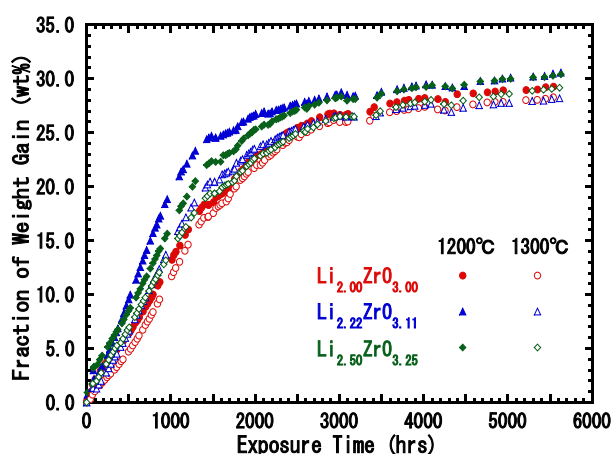


図1 空気に曝された $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ の曝露時間に対する重量変化。

次に、反跳粒子検出(ERD)法を用いて、室温20°C、相対湿度80%の条件において、各空気曝露時間後に測定された $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料中の水素濃度変化を図2に示す。図2より、 $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 試料内の水素濃度が空気曝露によって増加し、4000時間以上の空気曝露後はほとんど変化しないことがわかる。この結果は、図1の重量増加の空気曝露時間依存性と似た結果を示す。従って、この重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであり、水素の重量貯蔵容量を増加させたと考えられる。

真空において350°Cで10分間の加熱処理により残留ガスを取り除いた各試料を室温20°C、相対湿度80%の条件下に置き、各空気曝露時間後に測定された各試料の重量増加の割合を図1に示す。図1より、焼結温度および組成に関係なく、各試料の重量増加の割合は約1500時間までは時間に対して比例に増加し、その後は徐々に増加して約4000時間でほぼ一定の値(約28 wt%)に達することがわかる。また、両焼結温度に対して、 $x=1.11$ の $\text{Li}_{2.22}\text{ZrO}_{3.11}$ 試料の重量増加の割合が最も高いことがわかる。これは、体積密度の低い $\text{Li}_{2.22}\text{ZrO}_{3.11}$ 試料は表面積が大きいいため、大気中の水、二酸化炭素等を試料内部に取り込み易いと考えられる。

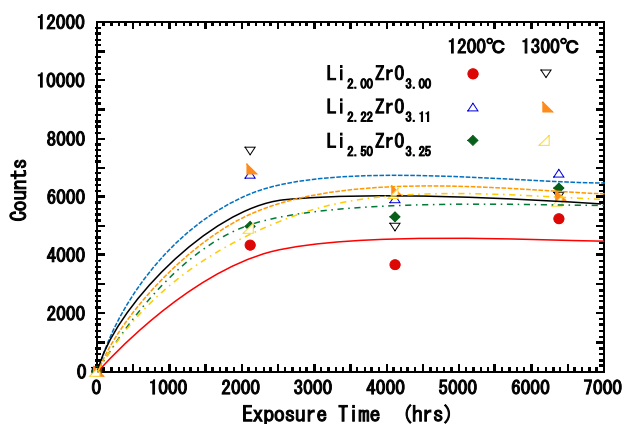


図2 ERD法によって測定された $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_{2+x}$ 中の曝露時間に対する水素濃度変化。

まとめと今後の課題

真空加熱処理によるラジカル形成表面改質、体積密度およびLi濃度を変化させることによって、水分解および水素透過能力を向上させることが出来た。今後の課題は、ラジカル含有リチウム酸化物の水素吸収、貯蔵および放出機構を解明することによって、常温で水分解を可能とする燃料電池用水素供給源を開発する。