含浸法による Li-N-H 系錯体水素化物の合成とその特性評価

毛 受 正 治 郝 汀* 松 尾 元 彰 中 森 裕 子 折 茂 慎 一

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 3 (2008), pp. 163-167
© 2008 The Japan Institute of Metals

Synthesis and Characterization of Impregnated Li-N-H Complex Hydride

Masaharu Menjo, Ting Hao*, Motoaki Matsuo, Yuko Nakamori and Shin-ichi Orimo

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Li_2NH (Li-imide) and LiNH_2 (Li-amide) have been extensively investigated as solid-state hydrogen storage materials. We demonstrated the feasibility of an impregnation method for the synthesis of Li-imide/amide for the first time. A metallic Li foil placed on a sheet of porous Ni was heated under Ar atmosphere and then impregnated homogeneously into the porous Ni without changing the bulk morphology. The morphology of the porous Ni was retained after nitrogenation of the impregnated Li (formation of Li_3N) as well as after ten repeated hydrogenation and dehydrogenation reactions (reversible formation of Li_2NH and LiNH_2). It was also noted that the hydrogenation reaction after the nitrogenation was drastically promoted by the addition of a small amount of Co powder on the metallic Li foil prior to the impregnation.

(Received October 18, 2007; Accepted November 26, 2007)

Keywords: impregnation, lithium, amide, imide, hydrogen storage material

1. 緒 言

水素貯蔵材料とは、結晶格子間への固溶あるいは周辺元素との化学結合(共有結合やイオン結合など)により、「水素」を水素化物の状態ですべて安全かつコンパクトに貯蔵する機能材料である。特に最近では、高い水素重量密度を有する錯体水素化物を利用した新たな水素貯蔵材料の研究が活発に進められている¹⁾。錯体水素化物とは、 $M(M'H_n)$ で表される一連の水素化物群を指す。ここで M は主に Li, Na, Mg などのアルカリ・アルカリ土類元素、 M' は B, N, Al などの元素であり、それらの組み合わせにより多様な水素貯蔵機能が発現することが報告されている²⁻⁶⁾。Li-N-H 系錯体水素化物に関しては、まず下記の反応式(1)に示すように Li を窒化することで Li_3N を、さらにそれを水素化することで Li_2NH (リチウムイミド)や LiNH_2 (リチウムアミド)を合成する。下記の反応式(2)の右方向および左方向への反応に相当する Li_2NH と LiNH_2 の間での可逆的な水素化および脱水素化の進行によって、水素貯蔵機能が発現する^{7,8)}。

ここで、 Li_2NH では $[\text{NH}]^{2-}$ 錯イオンと Li^+ イオンが、また LiNH_2 では $[\text{NH}_2]^-$ 錯イオンと Li^+ イオンが、それぞれ結合して結晶構造が安定化する⁹⁾。Fig. 1 には、 LiNH_2 の結

Fig. 1 Crystal structure of LiNH_2 composed of Li^+ and $[\text{NH}_2]^-$. A reported structure is as follows: Space group $I\bar{4}$ (No. 82), $a=b=0.5037\text{ nm}$ and $c=1.0278\text{ nm}$ ¹⁰⁾. Large (black), medium (white) and small (gray) spheres indicate nitrogen, hydrogen and lithium, respectively.

晶構造を示す^{10,11)}。

これまで、Li-N-H 系を含めた錯体水素化物の研究では、数ミクロン～数百ミクロン程度の粒子状試料のみが用いられてきた。粒子状試料では、水素との反応面積が広いという利点があるいっぽう、実験装置内外での飛散、表面の被毒・活性低下、熱伝導性の低下、などの応用上の問題が生じることも予測できる。

そこで私たちは、Li-N-H 系錯体水素化物をバルク状試料

* 現在：日本原子力研究開発機構(Present address: Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195)

として合成するために、金属リチウムの低温での熔融(融点 180.5°C)を利用した「含浸法」に注目した¹²⁾。含浸法とは多孔質材料中に液体を浸み込ませる技術であり、これを利用して各種の構造・機能材料の特性を向上させることができる。例えば、コンクリート^{13,14)}やプラスター材料¹⁵⁾での機械的特性、Pt や Au を多孔質 Al_2O_3 へ含浸させた材料での触媒特性¹⁶⁾、固体酸化物型燃料電池でのカソード・アノード反応特性¹⁷⁾、などの向上が報告されている。

本稿では、Li-N-H 系錯体水素化物の含浸法での合成過程、さらには合成したバルク状試料の水素貯蔵機能に関して報告する。

2. 実験方法

含浸過程での金属リチウムとの反応の抑制、および水素化・脱水素化過程での高い熱伝導性の維持や触媒効果の期待、などの理由から金属ニッケル製の多孔質材料(以下、多孔質ニッケル)を選定した。本稿で述べる実験では、多孔率 95%(最大 98%)、孔径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み 1.5 mm の多孔質ニッケル(住友電工社製)を用いており、Fig. 2 に示すような直径 10 mm の小さなコイン形状に成型して使用した。

試料は Fig. 3 に示すセットアップを用いて合成した。アルゴンガスを循環純化(露点 -85°C 以下、酸素濃度 0.20 ppm 以下)したグローブボックス中で、多孔質ニッケル上に金属リチウム箔(純度 99.9%, 厚み 0.75 mm)を載せ、モリブデン製の坩堝に入れたうえで、全体をスチール製の反応セル内へ挿入する。この状態で、まず金属リチウム箔を熔融して多孔質ニッケル内へ含浸させる。含浸終了後に反応セルを冷却してアルゴンガスを排気する。次に反応セル内に窒素ガス(純度 99.99995%)を導入して反応式(1)に示す窒化を行う。さらに、反応セルを冷却して余剰の窒素ガスの排気した後に、水素ガス(純度 99.99999%)を導入して反応式(2)に示す水素化を進行させて、 Li_2NH および LiNH_2 を合成する。脱水素化は反応セルを油回転ポンプで真空排気しながら行い、サイクル特性の評価には(再)水素化・脱水素化を 10 回サイクル繰り返した。Table 1 には、これらの含浸・窒化・(再)水素化および脱水素化の各条件を示す。

合成したバルク状試料は、光学・走査電子顕微鏡による形態観察、粉末 X 線回折($\text{Cu-K}\alpha$)による相同定、レーザーラマン分光(532 nm レーザー)による N-H 振動モード測定、そして水素分析装置による水素貯蔵量測定、などによって系統的に評価した。

3. 結果と考察

Fig. 4 に、含浸前後の試料の光学・走査電子顕微鏡像を示す。含浸前の Fig. 4(a)ではおよそ $500\text{ }\mu\text{m}$ の空孔が、また含浸後の Fig. 4(b)ではその中に金属リチウムが均質に含浸している状況が観察できる。さらに、Fig. 5 に、窒化・水素化(1 回目)・脱水素化(1 回目)・再水素化(10 回目)・脱水素化(10 回目)した試料の光学・走査電子顕微鏡像を示す。何れの試料でも、割れの発生や微粉化の進行などは確認できず、

Fig. 2 Optical microscopy images of the sheet of porous Ni (left) and 1-Yen coin (right). Specification of porous Ni is described at experimental method in the text.

Fig. 3 Schematic drawing of the setup for the impregnation method. A metallic Li foil was placed on top of the porous Ni for the impregnation. A bellows-shaped Ni foil was used as "Spacer" for avoiding any direct contact between the porous Ni and the bottom of the crucible.

Table 1 Experimental condition of impregnation, nitrogenation, hydrogenation and dehydrogenation.

	Temperature $t/^{\circ}\text{C}$	Time /hours	Gases	Pressure p/MPa
Impregnation	500	4	Ar	0.2
Nitrogenation	220	3	N_2	0.2
Hydrogenation	300	10	H_2	1.5
Dehydrogenation	250	10	—	Vacuum

Fig. 4(b) の含浸直後のバルク形状を十分に保持していることが分かる。含浸法で合成した Li-N-H 系錯体水素化物での「バルク形状を保持した状態の可逆的な(再)水素化・脱水素化の進行」は、上述した試料飛散・表面被毒・活性および熱伝導性の低下などを抑制するための極めて重要な特性といえる。

Fig. 5 に示した各試料の粉末 X 線回折測定の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5(a)に対応する窒化した試料からは、 Li_3N の回折ピークが検出される。いっぽう、その後に水素化・脱水素化した Fig. 5(b)~(e)に対応する試料からは、 Li_2NH または LiNH_2 の回折ピークが検出される。

Li_2NH と LiNH_2 とは類似の回折ピークを示すので、粉末 X 線回折測定からは両者の区別は難しい。そこでレーザーラマン分光により N-H 振動モードを測定した。その結果を Fig. 7 に示す。Fig. 5(a), 6(a)に対応する窒化した試料からは N-H 伸縮モードは検出されない。Fig. 5(b), 6(b)に対応する水素化(1回目)した試料、そして Fig. 5(d), 6(d)に対応する再水素化(10回目)した試料からは、何れも LiNH_2 での $[\text{NH}_2]^-$ 錯イオン内の N-H 伸縮モードが検出された (Fig. 1 の結晶構造を参照)。そして、その他の Fig. 5(c) (e), 6(c) (e)に対応する脱水素化(1回目, 10回目)した試料

Fig. 4 Optical microscopy (top) and scanning electron microscopy (bottom) images of the porous Ni (a) before and (b) after impregnation. The conditions for the preparation can be seen in Table 1.

Fig. 6 X-ray diffraction profiles of the samples (corresponding to those shown in Fig. 5) after (a) nitrogenation, (b) 1st-hydrogenation, (c) 1st-dehydrogenation, (d) 10th-rehydrogenation and (e) 10th-dehydrogenation, respectively. Broad uphill at about 20 degree originates from glass substrates used for measurements, and there is no evidence of reactions between Li (or Li-N) and Ni as the porous Ni.

Fig. 5 Optical microscopy (top) and scanning electron microscopy (bottom) images of the Li-impregnated porous Ni after (a) nitrogenation, (b) 1st-hydrogenation, (c) 1st-dehydrogenation, (d) 10th-rehydrogenation and (e) 10th-dehydrogenation, respectively. The conditions for each treatment can be seen in Table 1.

Fig. 7 Raman spectra of the samples (corresponding to those shown in Figs. 5 and 6) after (a) nitrogenation, (b) 1st-hydrogenation, (c) 1st-dehydrogenation, (d) 10th-rehydrogenation and (e) 10th-dehydrogenation, respectively.

からは, $[\text{NH}]^{2-}$ 錯イオン内の N-H 伸縮モードが検出された. 従って, 含浸法で合成した Li-N-H 系錯体水素化物では, 少なくともレーザーラマン分光が可能な試料表面付近では, 反応式(2)に示す Li_2NH - LiNH_2 間での可逆的な(再)水素化・脱水素化が進行することが確認できた. (反応式(2)におけるリチウム水素化物 LiH は, Fig. 6 の粉末 X 線回折測定でも検出されている.)

Table 2 は各試料における水素吸貯蔵量の実測値と理論値の比較である. 水素化後の試料の理論水素貯蔵量(9.2 質量%)は, 金属リチウムが空孔に 100%含浸したと仮定した上で多孔質ニッケルの重量を含めて算出している. 水素化(1 回目)および再水素化(10 回目)した各試料の水素貯蔵量の実測値は, それぞれ 2.9 および 6.4 mass%であった. この結果から, i) Table 1 に示す水素化条件ではバルク状試料の内部まで完全には水素化しない, ii) (再)水素化・脱水素化を 10 回サイクル繰り返すことにより徐々に試料内部まで水素化が進行する, などがわかった.

そこでバルク状試料の水素化を促進する目的で, 含浸前の金属リチウムにコバルト粒子(粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下, 添加量は金属リチウムの 1 at%)を添加して, 上述と同様に含浸法により Li-N-H 系錯体水素化物を合成した. この試料の水素貯蔵量の実測値と理論値を Table 2 の下側に示す. 興味深いことに, 1 回目の水素化にも関わらず, 多孔質ニッケルおよびコバルト粒子の重量を含めた理論水素貯蔵量(8.8 mass%)に

Table 2 Comparison between the experimental and theoretical values of the total hydrogen contents of the samples after 1st- and 10th-rehydrogenations. The value for the sample “with Co addition” is also shown.

Hydrogenation			Hydrogen content (mass %)					
			0	2	4	6	8	10
1st	Exp.	2.9						
10th	Exp.	6.4						
	Theor.	9.2						
1st (with Co addition)	Exp.	8.5						
	Theor.	8.8						

近い 8.5 mass%を得ることができた. すなわち, コバルト粒子の添加により, 含浸法で合成した Li-N-H 系錯体水素化物の水素との反応性が劇的に向上することが確認できた. これは, Li_3N や Li_2NH の表面(多孔質ニッケルとの界面を含む)の活性化に起因する水素の解離反応の促進に関連した触媒効果と推測するが, 詳細な解析は今後の課題である.

含浸法によりバルク状試料として錯体水素化物を合成する研究例は, 著者らの知る限りでは過去に報告が無く, 世界初の試みといえる. 今後は, Li-Mg 合金などの含浸により, 粒子状試料で先行して研究が進められている Li-Mg-N-H 系錯体水素化物¹⁸⁻²⁰⁾なども合成して, バルク形状を保持した状態でより低温で反応が進行する新たな水素貯蔵材料を開発したいと考えている.

4. 結 論

Li-N-H 系錯体水素化物の含浸法での合成過程, さらには合成したバルク状試料の水素貯蔵機能に関する研究を行った. 金属リチウム箔を溶融して多孔質ニッケル内へ含浸させ, さらに窒化, 水素化を進行させることにより, Li_2NH および LiNH_2 を合成した. 窒化・水素化(1 回目)・脱水素化(1 回目)・再水素化(10 回目)・脱水素化(10 回目)した何れの試料でも, 割れの発生や微粉化の進行などは確認できず, バルク形状を十分に保持することがわかった. これは, 試料飛散・表面被毒・活性および熱伝導性の低下などを抑制するための極めて重要な特性といえる. さらに, コバルト粒子の添加により, 含浸法で合成した Li-N-H 系錯体水素化物の反応性が劇的に向上することも確認できた.

本研究は電源開発株式会社(J-Power)先端技術共同研究の助成の下に進められたことを記して厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev. **107**(2007) 4111-4132; and about 280 articles listed in the review can be also referred.
- 2) Y. Nakamori and S. Orimo: Mater. Japan **42**(2003) 822-828; **44**(2005) 192-196.
- 3) T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng and H. Fujii: Mater. Trans. **46**(2005) 1-14.
- 4) Y. Nakamori, G. Kitahara, A. Ninomiya, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata and S. Orimo: Mater. Trans. **46**(2005) 2093-2097.
- 5) Y. Nakamori, H. W. Li, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo:

- Mater. Trans. **47**(2006) 1898–1901.
- 6) S. Isobe, T. Ichikawa and H. Fujii: J. Japan Inst. Metals **70**(2006) 865–869.
 - 7) F. W. Bergstrom and W. C. Fernelius: Chem. Rev. **12**(1933) 43–179.
 - 8) P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin and K. L. Tan: Nature **420**(2002) 302–304.
 - 9) K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo: Phys. Rev. B **71**(2005) 195109(1)–(6).
 - 10) H. Jacobs and R. Juza: Z. Anorg. Allg. Chem. **391**(1972) 271–279.
 - 11) M. H. Sorby, Y. Nakamura, H. W. Brinks, T. Ichikawa, H. Hino, H. Fujii and B. Hauback: J. Alloys Comp. **428**(2007) 297–301.
 - 12) T. Hao, M. Matsuo, Y. Nakamori and S. Orimo: J. Alloys Comp. **381**(2004) 284–287.
 - 13) D. W. Fowler: *Polymers in Concrete*, (Mc Graw–Hill Book Co, New York, 1983).
 - 14) S. Chandra and Y. Ohama: *Polymers in Concrete*, (CRC Press, Inc., Florida, 1994).
 - 15) A. Colak: Mater. Lett. **60**(2006) 1977–1982.
 - 16) A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin Jr., R. W. Rice, D. Wei, K. R. Butcher, G. W. Roberts and J. J. Spivey: Appl. Catal. A: Gen. **281**(2005) 1–9.
 - 17) S. P. Jiang: Mater. Sci. Eng. A **418**(2006) 199–210.
 - 18) Y. Nakamori and S. Orimo: J. Alloys Comp. **370**(2004) 271–275.
 - 19) T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada and H. Fujii: J. Alloys Comp. **365**(2004) 271–276.
 - 20) W. Luo: J. Alloys Comp. **381**(2004) 284–287.