

リチウムをインターカレートしたグラファイトの水素化特性

Hydrogenation properties of lithium intercalated graphite

石田 渉*, 宮岡裕樹*, 市川貴之**, 小島由継**

Wataru Ishida*, Hiroki Miyaoka*, Takayuki Ichikawa** and Yoshitsugu Kojima**

Two kinds of nano-structural graphite were prepared from graphite powder by ball-milling under hydrogen or argon atmosphere, where each product is denoted as HG or AG, respectively. And then, non-treated graphite powder (G), HG or AG was milled with Li to synthesize lithium-graphite intercalation compounds, which are denoted as Li-G, Li-HG and Li-AG, respectively. In XRD profiles of Li-G and Li-HG, it was revealed that the peaks correspond to LiC_6 and LiC_{12} , while no peaks were observed in the case of Li-AG. However, similar thermal decomposition reactions were observed for all compounds at about 450°C under an inert gas, indicating that Li-AG includes the lithium-carbon (Li-C) compound. After heat treatment under hydrogen pressure, the formation of LiH was confirmed by XRD measurements for all compounds, indicating that the intercalated lithium reacted with hydrogen. Furthermore, all hydrogenated compounds desorbed hydrogen with heating up to 500°C . In addition, the hydrogenated Li-HG and Li-AG formed lithium carbide (LiC) after hydrogen desorption. On the other hand, in the case of the hydrogenated Li-G, it is confirmed that not only LiC but also LiC_{12} were formed after dehydrogenation.

KEYWORDS : Gas storage, Graphite, Chemisorption, Intercalation

1. 緒言

化石燃料に替わる新たなエネルギー媒体として水素が有力視されている。この水素をエネルギー媒体として利用するにあたり、水素の貯蔵・輸送に関する技術の開発が必要である。現在、水素の貯蔵方法には高压水素、液体水素、合金などを用いた媒体水素貯蔵が研究されている。その中で媒体水素貯蔵は、ほかの貯蔵方法と比較して体積当たりの水素貯蔵密度が高く燃料電池車などの車載用として利用するうえでより小型化が可能であるため、実用化が期待されている。しかし、従来の媒体貯蔵に検討されてきた LaNi_5 などの遷移金属ベースの水素貯蔵合金では、重量当たりの水素貯蔵密度が一般的に低いことが問題であった。そこで、近年、重量水素密度の高い軽元素系水素化物を用いた水素貯蔵材料の研究が盛んに行われている。こうした背景の中、炭素は地球上に豊富に存在し、安全に利用できることから、優れた水素貯蔵特性を示す材料が開発されれば水素貯蔵材料としては理想的であると考えられている。

炭素材料を用いた水素貯蔵は、カーボンナノチューブ¹⁾、カーボンナノファイバー²⁾、活性炭³⁾を用いた物理吸着による貯蔵方法が報告されてきた⁴⁾。一方、炭素材料にアルカリ金属をインタ

ーカレートした物質における水素の吸収特性はカリウムを用いた研究が多く報告⁵⁾⁻⁸⁾されている。この吸収は層間にカリウムイオンが挿入することで、押し広げられたために形成された層間の隙間に、水素分子が侵入することで物理吸着や化学吸着が実現される。リチウムをインターカレートした物質においては、リチウムのイオン半径が小さくインターカレーションによって広がった層間へ水素分子が入らないために水素が物理的に吸着されないと考えられている⁹⁾。そこで、本研究ではリチウムをインターカレートした層間化合物と、水素の化学反応(化学吸着)について調査した。また、通常炭素材料へのインターカレーションは気相低压反応法、混合法、浸漬法などの熱処理によってなされる¹⁰⁾が、ボールミリングによってリチウムが高密度な層間化合物が形成されると報告がある^{11), 12)}。そこで、本稿ではボールミリングによってリチウム層間化合物を合成し、その水素化特性について報告する。

2. 実験方法

本研究では、リチウム・黒鉛層間化合物を3種類の方法によって合成することを試みた。まず、インターカレーション処理の前に、高純度グラファイト(G: 99.999%, Stream Chemicals)と、このG

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

(平成20年1月26日受理, 平成20年5月19日採択)

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

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

を水素雰囲気中で8時間ボールミリングしたミリンググラファイト (HG), さらに, Gをアルゴン雰囲気中で8時間ボールミリングしたミリンググラファイト (AG) およびリチウム金属 (Li: 99.9% Aldrich) を用意した。2種類のミリンググラファイトは, 上記G粉末300 mgとZrO₂ (ジルコニア: 直径8 mm) 製ボール20個を, とともにクロム鋼製容器 (SKD-11) に入れ, 容器内を1.0 MPaの水素およびアルゴンで充填して, 遊星型ボールミリング装置 (Fritsch, P7) を用いて作製した。なお, 水素およびアルゴンの導入はクロム鋼製容器に接続したクイック・コネクツ (SS-QC4-D-4PM, Swagelok) を通して行った。

リチウム (Li) との合成は, Liと上記3種類の炭素材料 (G, HG, AG) の原子比が1:2となるように, 計900 mg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, 遊星型ボールミリング装置を用いて, アルゴン雰囲気下で3時間ボールミリング処理することによって行った。なお, 試料の取り扱い, 酸化や水分吸着などによる影響を防ぐために, 純化されたアルゴンガス (99.9999%以上) が充填されたグローブボックス (Miwa MFG, MP-P60W) 中にて行った。

合成した試料の水素化特性はDSC (Differential thermal Scanning Calorimetry, 示差走査熱量分析: TA Instruments Q10PDSC) 装置を用いて調査した。測定は, 0.5 MPaの水素圧下または0.2 MPaのアルゴン圧下で昇温速度10°C/minにて500°Cまで行った。また, 得られたスペクトルから発熱ピークを示す温度で1.0 MPaの水素圧下12時間保持し試料の熱処理を行った。熱処理後の試料はTG (Thermogravimetry, 熱重量分析: Rigaku, TG8120) 装置および, TG装置に接続されたTDS (Thermal Desorption gas Spectroscopy, 昇温脱離ガス質量分析: Anelva, M-QA2001TS) 装置を用いてガス放出特性を調査した。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10°C/minにて行った。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, CuK α 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 (Kaptom, DuPont-Toray Co., LTD.) を用いて, 空気に曝されないように密閉処理をした試料を用いた。

3. 結果・考察

3.1 試料のキャラクタリゼーション

Fig.1に本研究で使用した試料のXRDプロファイルを示す。LiとG, HG, AGから合成した試料を, それぞれLi-G, Li-HG, Li-AGと表記し, 炭素に関係した相を同定することを目的として, 20~30°のプロファイルのみを抜き出して示した。未処理のグラファイト (G) のXRD測定結果では, 層状構造 (002面) に起因する回折ピークが明瞭に観測されている。また, HG試料においては, 8時間のミリング処理による構造破壊に伴い回折ピークがブロー

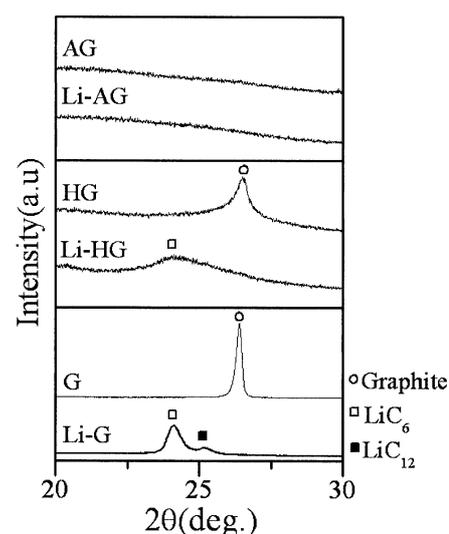


Fig.1 XRD profiles of AG, HG, G and each lithium-graphite intercalation compound (Li-AG, Li-HG, and Li-G).

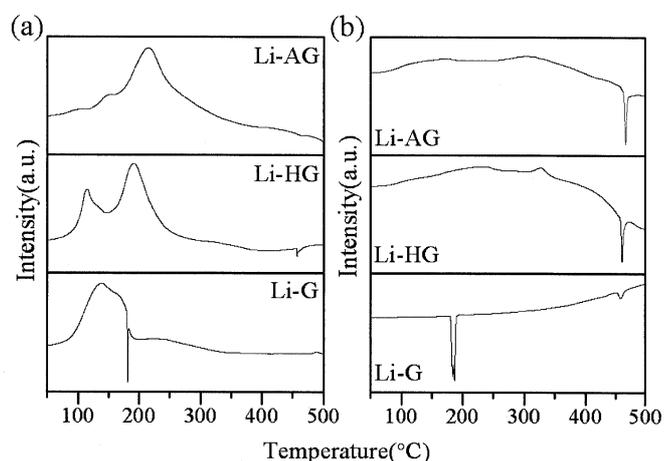


Fig.2 DSC spectra of the compounds: under hydrogen atmosphere (a) and argon atmosphere (b).

ドになっているものの, 層状構造が残存していることがわかった。一方で, アルゴン雰囲気下でミリング処理した試料 (AG) の場合, 002面に帰属される回折ピークは確認されなかった。以上の結果より, 水素雰囲気下でミリング処理したHGにおいては, 構造破壊によって作製されたエッジや欠陥部を水素が終端するため層状構造が維持されていると考えられる。しかし, アルゴン雰囲気で作製した試料においては, これらの活性なグラフェンエッジが周りの炭素と結合を形成するため, アモルファス化が進行したと推測される。リチウム-炭素化合物の合成処理後, Li-G試料のXRDプロファイルにはLiC₆, LiC₁₂に起因するピークが含まれることが確認された。Li-HGに関しては, LiC₆に起因するブロードなピークのみが観測された。一方, Li-AGにおいては, グラファイトや炭素とリチウムの化合物に起因するピークは確認されなかった。以上のXRD測定結果より, HG, Gの場合には層間化合物の生成が確認され, 出発物質の結晶性に依存してこれらの合成化合物の結晶性に違いが見られた。しかし, AGを出発物質に用いた試料

においては、炭素とリチウムが化合物を形成しているか否かについてXRD測定からは判断できなかった。

続いて、DSCを用いて試料の熱分析を行った結果をFig.2に示す。水素雰囲気およびアルゴン雰囲気にて昇温した結果、いずれの試料においても、水素雰囲気では発熱ピークが確認されたが、アルゴン雰囲気では顕著なものは確認されなかった。このことから、水素雰囲気では分析を行った場合の発熱ピークは合成した試料と水素が反応したために生じたと考えられる。Li-Gでは、水素およびアルゴン雰囲気双方の実験において、180℃付近に吸熱ピークが確認された。これは、リチウム金属の融解に伴う吸熱と判断され、Li-Gではリチウム金属が黒鉛と反応しきれず残存していると考えられる。一方、アルゴン雰囲気でのLi-HGおよびLi-AGの結果は、この融解に伴うピークが観測されていないため、リチウムが金属の状態では残存していない様子がうかがえる。また、アルゴン雰囲気での熱分析において、すべての試料で見られる450℃付近の吸熱ピークは、ミリング処理により合成された化合物に起因する熱反応であると考えられる。したがって、XRD測定では判断できなかったが、層間化合物とは異なるリチウム-炭素(Li-C)化合物が、すべての試料において生成していることが示唆された。

水素雰囲気での実験で見られた3種類の化合物の発熱ピークを比較すると、それぞれ異なる温度領域でピークが存在することが確認できる。さらに、Li-HGに見られる2種類のピークは、Li-GおよびLi-AGで見られるピークとそれぞれ同様な温度領域に存在することが見てとれる。また、これらの発熱ピークの温度領域(100~250℃)では、金属リチウム単体の水素化が進行するための反応速度が十分得られないことが知られている。以上のことから、合成した3種類の試料において、少なくとも2種類の異なるリチウムの存在状態(層間化合物とLi-C化合物)があり、これらの物質はそれぞれ異なる温度で水素化されることが示唆された。

3.2 試料の水素化特性

DSCを用いた水素雰囲気下での熱分析を行った際に確認された発熱ピーク温度において、各々の試料について水素雰囲気での熱処理を施した。すなわち、Li-Gでは140℃、Li-HGでは190℃、Li-AGでは215℃にて熱処理を行った。これらの試料の粉末X線回折測定の結果をFig.3に示す。熱処理後、3種類すべての試料においてLiHに起因するピークが確認された。さらに、Li-Gにおいてはグラファイトの(002)面に起因するピークが確認され、Li-HGにおいてもブロードではあるが、(002)面に起因するピークが確認された。これらの結果から、層間のリチウムが水素と反応することでデインターカレートし、LiHとグラファイトを形成するということが明らかになった。一方、Li-AGの試料については、LiHの生成は確認されたが、炭素の構造に関してはX線回折から情報を得ることはできなかった。

水素雰囲気にて熱処理を施した試料のTG-TDS分析の結果をFig.4に示す。試料によって放出ガスの種類およびガス放出スペクトルの形状が異なるという結果が得られた。すなわち、いずれの試料においても、主たる放出ガスは水素であるが、Li-HGと

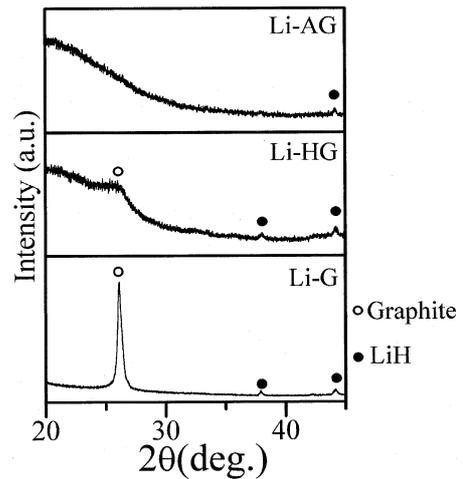


Fig.3 XRD profiles of the hydrogenated Li-AG, Li-HG and Li-G.

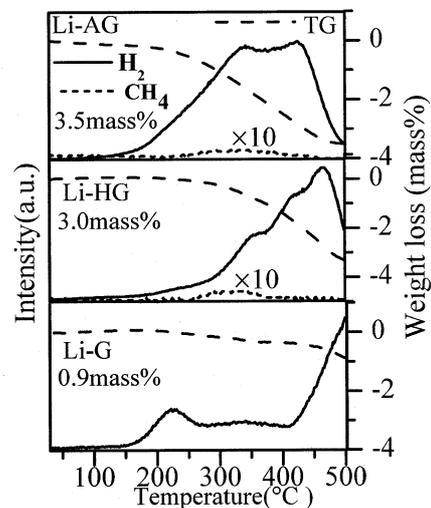


Fig.4 TG-TDS spectra of the hydrogenated Li-AG, Li-HG and Li-G.

Li-AGではメタンの放出も確認された。Li-AGでは3.5 mass%の重量減少が確認され、より多くの水素原子が試料中に吸蔵されていることがうかがえる。また、メタンの放出に関しては、HGのグラフェンエッジ部での炭化水素基の形成に起因する可能性が考えられる。事実、グラファイトを水素雰囲気中にてボールミリングを施すとボールミリングによって破壊されたグラフェンのエッジ部に水素原子が炭化水素基を形成した形で吸蔵されることが赤外吸収や中性子回折測定から明らかになっている^{13), 14)}。しかし、Li-AGにおいては、AGのグラフェンエッジ部には炭化水素基は形成されていないため、Li-AGから放出されたメタンは、水素雰囲気での熱処理によるLiHの形成に伴いグラフェンのエッジにも水素原子が結合し、炭化水素基が形成されたことに起因していると考えられる。一方で、Li-Gにおいてはメタンの放出が確認されておらず、水素放出プロファイルもLi-HGやLi-AGとは異なる。したがって、Li-G試料の水素放出機構は、他の試料と異なっていると考えられる。

TG-TDS分析後のXRD測定の結果をFig.5に示す。Li-AG, Li-HG試料のXRD測定結果には、リチウムカーバイド(LiC)に起因

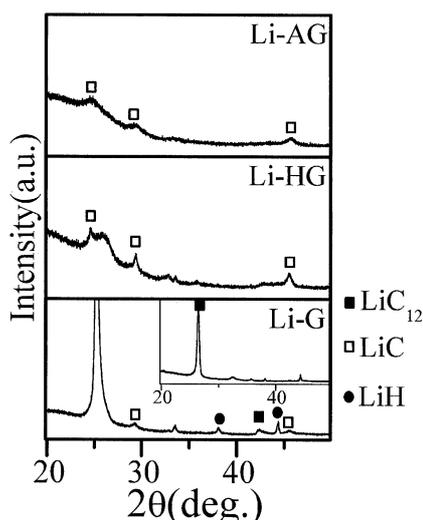


Fig.5 XRD profiles of the dehydrogenated samples.

するピーク (PDF#65-2529) が確認された。このLiCは、水素化グラファイト ($C_{\text{nano}}H_x$) とLiH複合物の水素放出後に観測される相と同様である^{15), 16)}。ゆえに、Li-AG, Li-HGの水素放出過程においては、 $C_{\text{nano}}H_x \cdot LiH$ 複合物と同様に、グラフェンエッジのC-H結合とLiHが相互作用しお互いが不安定化されることで水素が放出され、その結果としてLiCが生成したと考えられる^{15), 16)}。一方、Li-Gの場合、ほかの試料と同様にLiCが確認されたが、主たる脱水素化相はLiC₁₂であった。これは、出発物質Gの結晶性がAG, HGと異なることに起因していると考えられる。したがって、Li-Gにおいては、水素放出反応により、層間化合物を形成するリチウムとLiCを形成するリチウムが存在することが示唆された。また、Li-G試料の水素放出後にLiHの回折ピークが観測されていることから、LiHが十分独立に生成されるため、一部のLiHはグラファイトと反応せず残存したと考えられる。以上の実験結果より、Li-GにおけるグラファイトとLiHとの反応は、ほかの試料や複合物と同様には進行しないことが示唆された。

4. 結論

ボールミリングによってリチウム・黒鉛化合物を3種類合成し、これらの試料と水素との反応性を調査した。Li-G, Li-HGにおいてはXRD測定から層間化合物が生成していることが確認されたが、Li-AGにおいては、明瞭な回折ピークが確認できなかった。しかし、アルゴン雰囲気下でのDSC測定から3種類すべての試料において450℃付近に吸熱ピークが観測されたことから、Li-AGにおいてもほかの試料と同様にLi-C化合物が生成されていると考えられる。

合成された試料を水素雰囲気下にて熱処理を施すことにより、グラフェン層間のリチウムが水素と反応することで、黒鉛の層間からデインターカレートしLiHが生成されることが明らかになった。水素雰囲気での熱処理後の試料についてTG-TDS分析を行った結果、すべての試料において水素の放出が確認された。さらに、Li-HG, Li-AGにおいてはメタンの放出も見られた。こ

れらは、グラフェンのエッジ部に吸蔵された水素に起因するものと考えられる。すなわち、HGの作製時のみならずLi-AGの水素雰囲気での熱処理においても、グラフェンのエッジに水素が炭化水素基として結合されることを示唆している。以上の水素(メタン)放出反応は、以前に報告したナノ構造化グラファイト ($C_{\text{nano}}H_x$) とLiHの複合物と同様の反応^{15), 16)}であると考えられる。TG-TDS分析後の試料についてXRD測定を行った結果、すべての試料においてLiCに起因するピークが観測され、Li-GにおいてはLiC₁₂に起因するピークが確認された。

これらの結果より、リチウム・黒鉛化合物の水素化/脱水素化反応において2種類の化学反応が存在し得ることが明らかとなった。すなわち、グラファイト中のリチウムの存在状態として、黒鉛層間化合物とそれとは異なるLiC化合物を形成するものが存在し、これらの相の生成は、グラファイトの結晶性に依存すると考えられる。グラファイトの結晶性が比較的高いLi-Gの場合では、水素化相としてLiH、脱水素化相として主にLiC₁₂が生成する。一方、グラファイトの結晶性が低いLi-HG, Li-AGの場合には、水素化相としてLiHおよび炭化水素基(C-H結合)として水素を保持するナノ構造の黒鉛が生成し、脱水素化相としてLiCが生成する。

本研究において、多大なるご協力をいただきました広島大学先進機能物質研究センター水素貯蔵物質研究室の皆様へ深く感謝いたします。

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) H. Takagi, H. Hatori and Y. Yamada, *Carbon* **43** (2005) 3037-3039.
- 3) K. A. G. Amankwah and J. A. Schwarz, *Carbon* **33** (1995) 1313-1319.
- 4) Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Hagan, T. Hioki and K. Tange, *J. Alloy. Compd.* **421** (2006) 204-208.
- 5) D. Guerard, N. E. Elalem and C. Takoudjou, *Synth. Met.* **12** (1985) 195-200.
- 6) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Proc. R. Soc. London.* **A333** (1973) 51-67.
- 7) T. Enoki, S. Miyajima, M. Sano and H. Inokuchi, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 435-466.
- 8) Y. Kojima and N. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4113-4115.
- 9) N. Akuzawa, *TANSO* **2007** [No.226] 38-42 [in Japanese].
- 10) 炭素材料学会編, 新・炭素材料入門 (1998) pp.159-160, (株)アライズ社.
- 11) K. Nagano, T. Fukunaga, U. Mizutani, Y. Fukushima and H. Wakayama, *J. Powder, J. Powder Powder Met.* **44** (1997) 706 [in Japanese].
- 12) R. Janot, J. Conard and D. Guerard, *Carbon* **39** (2001) 1931-1934.
- 13) T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo and K. Aoki, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **108** (2004) 105-113.
- 14) N. Ogita, K. Yamamoto, C. Hayashi, T. Matsushima, S. Orimo, T. Ichikawa, H. Fujii and M. Udagawa, *J. Phys. Soc. Jp.* **73** (2004) 553-555.
- 15) T. Ichikawa, H. Fujii, S. Isobe and K. Nabeta, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 241914.
- 16) H. Miyaoka, S. Isobe, T. Ichikawa and H. Fujii, *TANSO* **2007** [No.226] 2-7 [in Japanese].