

水素貯蔵物質 LiNH_2 のラマン散乱による研究

道越 明孝

広島大学大学院総合科学研究科

Raman scattering study of hydrogen storage material LiNH_2

Akitaka MICHIGOE

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

Abstract

LiNH_2 is a light-weight hydrogen storage material, and emits hydrogen above 200°C reacting with LiH . Polarization dependence of Raman scattering spectra for the single crystalline LiNH_2 gives us the assignments of all observed phonon modes successfully. We also measured temperature dependence of Raman spectra from 3.4K to 673K (400°C). The energy of Li vibration, of which is the lowest, anomalously decreases with decreasing temperature. This anomaly designates that Li vibration is highly anharmonic with large amplitude. The Li vibration energy of 133cm^{-1} reveals that the force constant between Li and NH_2 is very small. This weak interaction suggests that LiNH_2 easily decomposes to Li and NH_2 . Below 100K, we observed new peaks in the energy range from 100 to 700cm^{-1} . Since new peaks are originated in the dynamical properties of NH_2 , we conclude that rotational motion of NH_2 molecule freezes below 100K. By the temperature dependence of the NH_2 vibration energy, we conclude that N-H bond length becomes long and H-N-H bond angle becomes narrow with increasing temperature. Since the lattice vibrations with the E symmetry splits into 2 peaks at 200°C , the crystal structure changes. Above 300°C , we observed the similar spectra at room temperature at the energy range from 100 to 700cm^{-1} for the single crystal. This suggests that the reaction finishes at the thin surface layer in the single crystal. We have measured Raman scattering of powder LiNH_2 above room temperature. We have found that the reaction starts by about 50°C lower temperature than that of the single crystal. The powder LiNH_2 decomposes to the Li_2NH and finally becomes to Li_3N .

1. 背景と目的

水素はクリーンなエネルギーとして注目されており、水素貯蔵物質の実用化研究が世界各国で強

力に進められている。現在における日本の水素貯蔵材料研究の目標は、斬新な水素貯蔵材料とその反応機構を解明し、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供するとしてい

る。本研究の対象物質 LiNH_2 (リチウムアミド) は、多種類の水素貯蔵物質が研究されている中で典型物質として研究されて来た。

LiNH_2 は LiH (リチウムハイドライド) と 200°C 以上の温度で反応し、 Li_2NH (リチウムイミド) に変化し、水素を排出する。この反応は可逆反応で反復利用可能な水素貯蔵物質となるなど反応状態が明らかにされている。しかしながら、この反応の微視的な反応機構はよく解っていない。そこで、本研究ではラマン散乱を用いて原子の運動状態を明らかにすることによって、 LiNH_2 の反応機構を原子レベルで解明することを第一の目的とした。

水素貯蔵物質は、反応性の改善が大きな課題となっている。反応性の改善のために、ミリング処理によるナノ粒子化、触媒の使用など多くの試行がなされている。反応性の一つの要因は、ナノ粒子化の試行に見られるように表面積と関連している。しかし、表面積効果についてもその機構には不明な点が多い。そこで、粉末試料の反応温度でのラマン散乱を測定し、反応性と表面積効果の関係を明らかにすることを第二の研究目的とした。

2. 単結晶 LiNH_2 の低温から 400°C までの結果

ラマン散乱で物質の反応機構を解明するには、ラマン散乱スペクトルに現れる物質固有の原子振動ピークが、どの様な原子変位の振動であるかが解っていることが必須である。それは振動モードの帰属となるが、モードの帰属は単結晶を用いたラマン散乱の偏光依存性測定によってのみ可能である。これまでの研究では単結晶の試料を用いていないため帰属が確立されていなかった。本研究により、初めて単結晶 LiNH_2 のラマン散乱を測定し、その偏光依存性から低エネルギー領域に観測される格子振動を含めた振動モードの帰属に成功した。

帰属の結果、ラマン散乱で観測されるスペクトルの中で LiNH_2 の原子振動ピークは、低エネルギー領域 ($100\text{--}700\text{cm}^{-1}$) に Li と NH_2 の格子振動が観測され、 NH_2 の分子振動は 1500cm^{-1} 付近

に変角振動、 3300cm^{-1} 付近に伸縮振動のピークが観測された。各振動の原子変位の大きさと方向は第一原理計算により得たが、反応性の解明には特に格子振動の振動形が重要で、中でも、最も振動エネルギーの低い Li 原子の格子振動は 133cm^{-1} に観測され、 $4f$ サイトにある Li 原子が大きく変位する振動であった。帰属によって振動形が分かったことにより、反応機構の解明には、 Li の格子振動と NH_2 の分子振動に着目した温度変化の測定とその解析が重要となった。

LiNH_2 の反応機構を解明するために、反応温度領域だけでなく、室温 (300K) から極低温の 4K まで単結晶試料のラマン散乱スペクトルの温度依存性を測定した。その結果、まず、 133cm^{-1} の Li の格子振動が、温度低下と共にエネルギーが減少する特異な性質を示した。他の格子振動は温度低下と共に体積収縮効果で振動エネルギーが増加するが、 Li の特異な温度依存性は、 Li の格子振動が大振幅の非調和振動であることを示している。ピーク幅の温度変化の解析からも、 133cm^{-1} の Li の格子振動は非調和振動を支持する結果となった。

次に、 Li の格子振動エネルギーの値 133cm^{-1} から、 Li と NH_2 間の力の定数を試算した。その結果、 Li と NH_2 間の原子間距離 2.04\AA に近い物質に比較して、力の定数が異常に小さく $0.05\text{mdyn}/\text{\AA}$ であることが分かった。これは、 Li と NH_2 間の相互作用が異常に弱く、 Li と NH_2 が分離し易い状態にあることを示している。

低温 100K 以下で低エネルギー領域に新たなピークを観測した。これらピークは主ピークの裾に出現し、第一原理計算結果で新たなピークが説明できることから、構造変化によるものではなく NH_2 の状態変化に起因するものと考え、 NH_2 の回転が 100K 以下で凍結することによると結論した。更に、 NH_2 分子の振動エネルギーが、変角振動では温度上昇とともに増加し、伸縮振動では減少する温度変化を示した。この振動エネルギーの温度変化から、 H-N-H 間の力の定数と結合角を求める解析をした結果、 NH_2 は温度上昇と共に結合長が伸びて、結合角が減少することが分かった。

反応温度領域を含む室温から 400°C で、単結晶

のラマン散乱スペクトルの温度変化を測定した。低エネルギー領域の格子振動スペクトルは、室温から温度上昇とともに徐々にバックグラウンドが高くなるがアンモニアを放出する200°Cより低い温度でバックグラウンドが小さい平坦なスペクトルを観測した。反応開始温度の200°Cではスペクトルが急激に変化し、バックグラウンドが高くなりピークの分裂を観測した。この変化がアンモニア放出時の特徴的スペクトル変化になっている。200°C以上の温度では、Eモードの格子振動のピークが2つに分裂していることも観測されたので、縮退が解けていることが分かり、200°Cでは結晶構造が歪んで対称性が低下していることが得られた。300°C以上では低エネルギー領域の格子振動スペクトルは、室温と類似のスペクトルに変化した。

伸縮振動領域では、反応生成物である Li_2NH の NH 伸縮振動のピークが100°Cでわずかに観測され、反応温度の200°Cから強度を増すが、300°C以上では観測されなくなる。一方、 LiNH_2 の NH_2 伸縮振動は室温から400°Cまで全温度範囲で観測された。これら伸縮振動ピークの温度変化と300°C以上での室温類似の低エネルギースペクトルを観測したことから、単結晶の場合には、反応が結晶表面の薄い層だけで終了することが判明した。

3. 粉末 LiNH_2 の室温から400°Cまでの結果

粉末の LiNH_2 は、反応状態を単結晶との対比で解明するため、室温から400°Cまでのラマン散乱を測定した。その結果、反応状態と関連しているスペクトルのバックグラウンドの温度変化およびピーク幅の温度変化から、単結晶の温度変化と対比して約50°C低温で反応が開始することが分かっ

た。温度上昇による反応過程は、NH伸縮振動のピークの変化から150°Cから徐々に Li_2NH に変化するが、単結晶と異なり350から400°Cの間に急激なスペクトル変化が観測され、新たな生成物に変化することが分かった。更に長時間400°Cを維持すると Li_3N (窒化リチウム) を示す 90cm^{-1} のピークが強度を増すことから、最終的に Li_3N に変換することが分かった。

また、室温における粉末のスペクトルは、単結晶で構造歪みが起こった200から300°Cのスペクトルに類似し、反応し易い状態となっていることを示している。他に、温度が高くなると振動エネルギーが単結晶より低い値となることから、単結晶より格子の不安定性が増大していることが明らかになった。

4. LiNH_2 の微視的反応機構

以上の結果、 LiNH_2 が200°Cの反応温度以上でアンモニアを放出する機構は、次のようにまとめることができる。

(1) 非調和で大振幅の Li の格子振動は、200°Cの反応温度までその非調和性が継続する。

(2) NH_2 分子は、温度上昇で反応温度まで継続的に結合長が伸び結合角は減少する。

(3) NH_3 放出温度では、結晶構造が正方晶から斜方晶以下の対称性に低下する。

(4) Li と NH_2 の相互作用が異常に小さく、上のような一連の変化が生じることで、N原子とH原子が結晶から離脱する。

以上のように、極低温から400°Cまでのラマン散乱を測定することによって、水素貯蔵物質 LiNH_2 について原子の運動状態の変化が初めて解明できた。