[2023202015]

反跳粒子検出法を用いたリチウム複合酸化物セラミックスの 水素貯蔵機構の解明

Clarification of Hydrogen Storage Process in Lithium-complexed Oxide Ceramics

Using Elastic Recoil Detection Technique

土屋文#,A),山本春也 B),高廣克己 C)

Bun Tsuchiya ^{#,A)}, Shunya Yamamoto ^{B)}, Katsumi Takahiro ^{C)}

^{A)} Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University

^{B)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum Science and Technology

^{C)} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

Abstract

Lithium-cobalt oxides (LiCoO₂) are ones of the most common positive electrode materials, which have been employed for rechargeable lithium ion (Li⁺) rechargeable batteries. So far, our group has found a storage of hydrogen (H) from water (H₂O) in LiCoO₂. The aim of this work was to clarify the accumulation processes of Li and H in LiCoO₂ after charging and discharging conditions using elastic recoil detection (ERD) technique and some H occupying sites in LiCoO₂ using first principles calculations. It was found that the H concentration increased as the Li concentration decreased by charging, while it decreased as the Li concentration increased by discharging. Furthermore, it was clarified that H tended to occupy the Li substitutional sites which is formed due to the desorption of Li⁺ ion from LiCoO₂ by charging. Then the occupied H was replaced with Li⁺ ion from LiPF₆ as well as the negative electrode by discharging.

Keyword: Water splitting, Lithium oxide, Hydrogen, Elastic recoil detection, Rutherford backscattering spectrometry,

1. はじめに

二酸化炭素(CO2)を排出しない地球環境に調和し た水素エネルギー社会の実現に向けて多くの研究が 進められている。現在の水素生成の手法は、LP ガス、 石油および天然ガスといった化石燃料の分解が主流 である。しかしながら、水素(H)を生成する過程で発 生する CO₂ が温暖化防止対策に反するとして問題視 されている。また、H 生成において最も理想的な手 法は、地球上に無尽蔵に存在する水(H2O)を分解し、 Hを取り出すことであるが、H2OをHと酸素(O)に分 解するには、大きなエネルギーを必要とする[1]。こ の課題を解決するための方法の一つには、常温水分 解により H を製造し、その H を直接貯蔵する技術を 確立することにある。これまで本研究室では、リチ ウム(Li⁺)イオン電池の正極材料として使用されてい るリチウムーコバルト酸化物(LiCoO2)セラミックス 試料を常温および大気中に放置したところ、大気中 の水蒸気(H₂O)が時間とともに吸収されることを発 見した[2]。これは、空気中のH2Oが材料中に取り込 まれ、H として貯蔵されていることを意味しており、 新規な燃料電池用の水素供給源として利用される可 能性がある。

本研究では、反跳粒子検出(ERD)法を用いて、充放 電されたLi⁺イオン電池内のLiCoO2正極中のLiおよ びH濃度分布を同時に測定するとともに、第一原理 計算を用いて、LiCoO2中のH占有位置を評価するこ

#btsuchiya@meijo-u.ac.jp

とで、常温水分解による LiCoO₂ 中への H の蓄積過 程について明らかにすることを目的とした。

2. 実験

<u>2.1. 充放電された LiCoO₂ 中の H および Li 挙動分析</u> 北斗電工製充放電装置 SD8(ポテンショスタット) を用いた電気化学測定により、設置した Li⁺イオン電 池に約±4 mA の電流を約 18 時間ずつ流して初期充



Figure 1. Schematic diagram of ERD measurement using 16 MeV O^{5+} ion probe beam.

[2023202015]

放電(ならし運転) (State of Charge: SoC 0%)を行った。 次に、Li⁺イオン電池に約±40 mA の電流をある時間 流して 50%充電(SoC 50%)、100%充電(SoC 100%)、 50%放電(SoC 50%)および 100%放電(SoC 0%)状態に して、Li 濃度(x)の異なる Li_xCoO₂ (x=0.50, 0.75, 1.00) 正極試料を作製した。

次に、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研 究所に既設するイオンビーム分析装置に作製した Li_xCoO₂試料を挿下し、ERD 法を用いて Li_xCoO₂表面 から約 400 nm の深さに対する Li および H 濃度分布 を測定した。ERD 法では、Fig. 1 に示すように、タン デム加速器で加速された 16 MeV の O⁵⁺イオンビー ムを試料表面に照射させ、O⁵⁺イオンとの弾性衝突に より O⁵⁺イオンの入射方向に対して 30°で前方に散乱 された Li⁺および H⁺イオンを半導体検出器(Solid State Detector: SSD)で検出した。Li⁺および H⁺イオン と同時に入射 O⁵⁺イオンも前方に散乱されるので、 SSD の前に 12 μ m の AI 薄膜を設置することで O⁵⁺イ オン以上の重いイオンを遮り、Li⁺および H⁺イオンの みを SSD で検出した。

<u>2.2. LiCoO2のH挿入による欠陥形成エネルギー</u>

LiCoO₂中のHの占有位置を決定するため、 VASP(Vienna *ab-initio* simulation package)計算コード を用いた第一原理計算を行った。この計算コードは、 平面波・擬ポテンシャル法、ならびに PAW(Projector augmented wave)法を用いることで、高速かつ高精度 に計算を進めるプログラムである[3、4]。六方晶系の 結晶構造を有する LiCoO₂の単位胞は、3 個の Li、3 個の Co、6 個の O の各元素から構成される。a、b お よび c 軸方向に対する格子定数はそれぞれ 0.28156 および 1.40542 nm である。Wyckoff による空間群は R3m である。k 点サンプリングは $3 \times 3 \times 1$ points、カ ットオフエネルギーは $E_{cut}=540$ eV と設定された[5]。



Figure 2. Typical ERD spectra of recoiled Li⁺ and H⁺ ions from Li_xCoO₂ (x=0.50-1.00) before and after the charging and discharging conditions, measured using 16-MeV O⁵⁺ ion-probe beams. [ここに入力]

結果および考察

ならし運転後の初期充放電(SoC 0%)、50%充電 (SoC 50%)、100%充電(SoC 100%)、50%放電(SoC 50%) および 100% 放電(SoC 0%) 状態における LiCoO2 正極 試料の ERD スペクトルを Fig.2 に示す。横軸の Channel Number(ch)は反跳された Li および H のエネ ルギーに対応し、LiCoO2表面から約 400 nm の深さ の情報を表す。Li および H ピークは、それぞれ 300~900ch および 200~300ch に現れる。縦軸の Counts は検出された Li および H 原子の個数であり、LiCoO2 試料表面から400nmまでのLiおよびH濃度を表す。 Fig. 2 より、H が LiCoO2 正極中に吸収されているこ とが判明された。H は LiCoO₂ 正極作製時に H₂O と 反応して吸収された、もしくは、LiPF6電解液中に10 ppm 含まれる H₂O あるいは生成される HF と反応し て吸収されたと考えられる。Li 濃度は充電により 徐々に減少し、放電により徐々に充電前の Li 濃度ま で増加することがわかる。それに対して、H 濃度は 充電により徐々に増加し、放電により徐々に減少し て充電前の濃度に戻ることがわかる。

各充放電による、LiCoO₂中のLi および H 濃度の 変化をより詳細に調べるために、ならし運転後の初 期充放電(SoC 0%)状態における LiCoO₂ 正極試料の ERD スペクトルを1として、各充放電後に得られた ERD スペクトルを規格化した結果を Fig. 3 に示す。 50%充電(SoC 50%)および 100%充電(SoC 100%)にお ける Li_xCoO₂中のxは、どの深さに対してもほぼ一 定で減少し、それぞれ 0.72 mol および 0.45 mol に到 達した。続いて、50%放電(SoC 50%)および 100%放 電(SoC 0%)における Li_xCoO₂中のxは、どの深さに 対しても増加するが表面側の濃度がバルク側の濃度 よりも若干高くなり、0.78 mol および 1.36 mol に到 達することがわかった。また、Fig. 2 中の 300 ch 以



Figure 3. Relative concentrations of Li and H in Li_xCoO_2 (*x*=0.50-1.00) before and after the charging and discharging conditions, obtained from ERD spectra.

[2023202015]

下は H 濃度分布を表す。多量の H が LiCoO₂ 中に吸 収されていることがわかった。LiPF₆ 中に含まれる約 10 ppm の H₂O から生成された H⁺イオンが LiCoO₂ 中 に吸収されると考えられる。さらに LiCoO₂ 中の H 濃 度は、充電による Li 濃度の減少に伴い増加し、放電 による Li濃度の増加に伴い減少することが判明した。

第一原理計算を用いて、LiCoO2中のLi空孔位置に おけるHの欠陥形成エネルギーを求めた。このエネ ルギーの値が負であれば、Hを挿入したLiCoO2の構 造がエネルギー的に安定であることを示す。反対に それらの値が正であれば、その構造がエネルギー的 に不安定であること、即ち、Hがその位置を占有し ないことを示す。Li空孔にHを挿入した場合の欠陥 形成エネルギーが-1.48 eV と最も低い値であること がわかった。その時のHの占有位置およびH導入に よる電子密度分布の変化により、Li空孔へ挿入され たHはLi空孔位置付近のOと結合することがわか った。

従って、充電時では、Li⁺イオンが LiCoO₂ から脱 離すると、H₂O 分解により生成された H⁺イオンが形 成された Li 空孔へ蓄積されることが考えられる。放 電時では、負極および LiPF₆ から駆動された Li⁺イオ ンが、LiCoO₂ 中に蓄積されている H⁺イオンを斥力 により弾き出し、その位置を占有すると考えられる。 これらの結果は、LiCoO₂ 中の H の存在は、Li⁺イオ ン移動の妨げになること、また、常温水分解により 生成された H 蓄積量は Li 空孔量に依存することを 示す。

4. まとめ

本研究では、ERD 測定により、LiCoO₂中の Li 濃 度は、充電時間の増加とともにどの深さに対しても ほぼ一定に減少することがわかった。一方、LiCoO₂ 中のLi 濃度は、放電時間の増加とともに増加するが、 LiCoO₂表面近傍の Li 濃度は、バルク中の Li 濃度よ り約 33%高く、LiPF₆から LiCoO₂ への Li⁺イオンの 蓄積が生じることがわかった。また、、LiPF₆中に含 有する約 10 ppm の H₂O 分解によって生成された H が LiCoO₂ 中に存在することがわかった。LiCoO₂ 中 の H 濃度は、充電による Li 濃度の減少に伴い増加 し、放電による Li 濃度の増加に伴い減少することが 判明した。次に、第一原理計算を用いて、H 導入に よる欠陥形成エネルギーを求めることで、H は Li 空 孔位置付近に最も安定に占有することがわかった。

これらの結果より、充電時では、LiPF₆電解液に含 まれる H が Li⁺イオンの LiCoO₂ からの脱離によっ て形成された Li 空孔へ蓄積されると考えられる。放 電時では、LiPF₆ から LiCoO₂ へ駆動された Li⁺イオ ンが Li 空孔を占有する H と置換するため、Li⁺イオ ン移動が妨げられると考えられる。従って、Li 空孔 を調整することで、常温水分解により生成された H の蓄積量を調整できることが明らかになった。

参考文献

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature 414 (2001) 353-358.
- [2] B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima, H. Tsuchida, ERD measurement of depth profiles of H and Li in Pt-coated LiCoO₂ thin films, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 315 (2013) 341-344.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
- [5] L. Wu, W. H. Lee, J. Zhang, Materials Today (2014) 82-93.