

[2024202002]

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 (LiCoO_2) 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 (H_2O) in LiCoO_2 . The aim of this work was to clarify the desorption and absorption processes of Li and H in LiCoO_2 after charging and discharging conditions using elastic recoil detection (ERD) technique and some H occupying sites in LiCoO_2 using first principles calculations. The ERD spectra revealed that the H concentration in LiCoO_2 increased as the Li one decreased by charging, while it decreased as the Li one increased by discharging. The results indicate that H^+ ions play a role as a charge compensation of Li^+ ions and tends to occupy the Li substitutional sites which are formed due to the desorption of Li^+ ions from LiCoO_2 by charging. Then the occupied H^+ ions were replaced with Li^+ ions from LiPF_6 as well as the negative electrode by discharging.

Keyword: Water splitting, Lithium-complexed oxide ceramics, Hydrogen, Elastic recoil detection

1. はじめに

二酸化炭素(CO_2)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 CO_2 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(H_2O)を分解し、 H を取り出すことであるが、 H_2O 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が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-コバルト酸化物(LiCoO_2)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(H_2O)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 H_2O 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 LiCoO_2 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、 LiCoO_2 中の H 占有位置を評価することで、常温水分解による LiCoO_2 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

2.1. 充放電された Li^+ イオン電池内の LiCoO_2 正極中

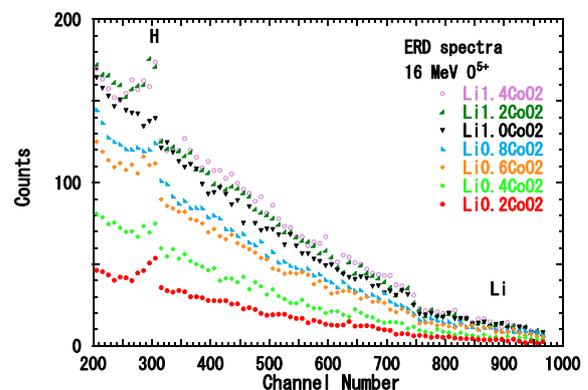


Figure 1. Typical ERD spectra of recoiled Li^+ and H^+ ions from Li_xCoO_2 ($x=0.20-1.40$) after the fabrications of various compositions, measured using 16-MeV O^{5+} ion-probe beams.

[2024202002]

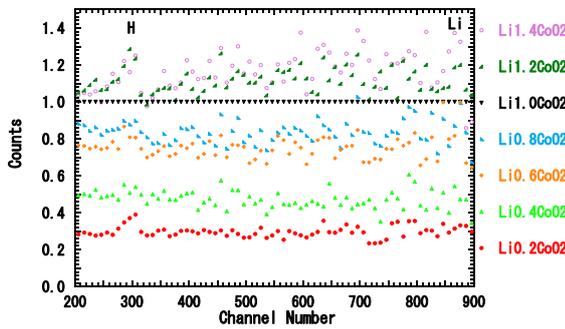


Figure 2. Relative concentrations of Li and H in Li_xCoO_2 ($x=0.20-1.40$) after the fabrications of various compositions, obtained from ERD spectra of Figure 1.

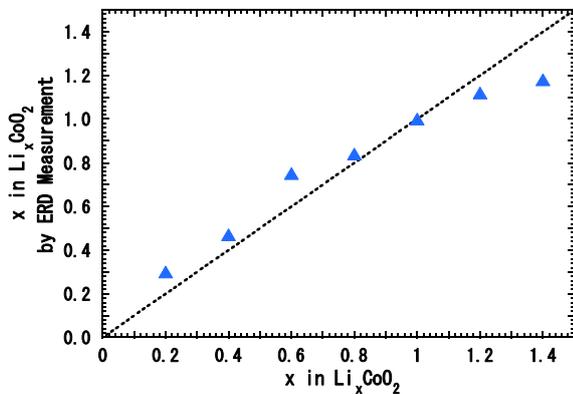


Figure 3. The comparison for each Li concentration in the bulk of Li_xCoO_2 ($x=0.20-1.40$), provided by the ERD measurement in Figure 2.

の H^+ および Li^+ イオン挙動分析

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、 LiPF_6 を液体電解質として設置した Li^+ イオン電池に約 $\pm 4 \text{ mA}$ の電流を約 18 時間ずつ流して初期充放電(ならし運転) (State of Charge: SoC 0%)を行った。次に、 Li^+ イオン電池に約 $\pm 40 \text{ mA}$ 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_xCoO_2 ($x=0.50, 0.75, 1.00$)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_xCoO_2 試料を挿下し、ERD 法を用いて Li_xCoO_2 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、タンデム加速器で加速された 16 MeV の O^{5+} イオンビームを試料表面に照射させ、 O^{5+} イオンとの弾性衝突により O^{5+} 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 O^{5+} イオンも前方に散乱されるので、SSD の前に $12 \mu\text{m}$ の Al 薄

[ここに入力]

膜を設置することで O^{5+} 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。

まず初めに、Li 濃度の異なる Li_xCoO_2 ($x=0.2\sim 1.4$) 試料を作製して、同様に ERD 法によって Li_xCoO_2 中の Li 濃度を測定して得られた ERD スペクトルを Fig. 1 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、 LiCoO_2 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 300~900 ch および 200~300 ch 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、 LiCoO_2 試料表面から 400 nm までの Li および H 濃度を表す。Fig. 1 から、Li ピーク強度は、 Li_xCoO_2 中の Li 濃度 x の増加とともに増加することがわかる。また、H ピークが試料作製時に H_2O 吸収によって 200~300 ch に現れることがわかる Fig. 1 より、 Li_xCoO_2 ($x=1.0$) の ERD スペクトルで各 Li 濃度における Li_xCoO_2 ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4$) の ERD ス

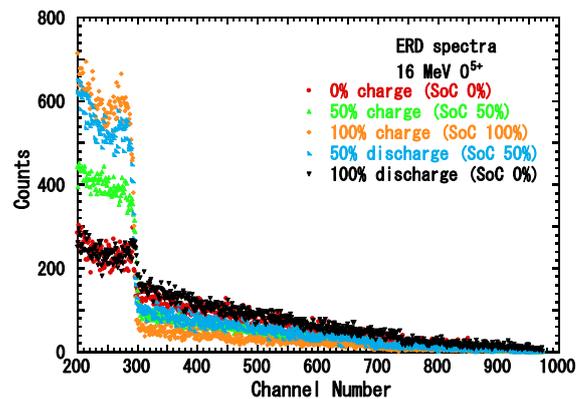


Figure 4. Typical ERD spectra of recoiled Li^+ and H^+ ions from Li_xCoO_2 ($x=0.50-1.00$) before and after the charging and discharging conditions, measured using 16-MeV O^{5+} ion-probe beams.

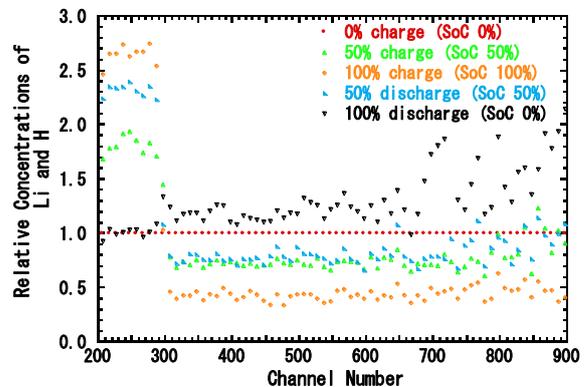


Figure 5. Relative concentrations of Li and H in Li_xCoO_2 ($x=0.50-1.00$) before and after the charging and discharging conditions, obtained from ERD spectra.

[2024202002]

ペクトルを規格化した結果を Fig.2 に示す。 Li_xCoO_2 ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4$)中の Li 濃度は、Fig.2 の ERD スペクトルからそれぞれ 0.30、0.47、0.75、0.84、1.12、1.18 と求められた。この結果は、ERD 法による Li_xCoO_2 中の Li 濃度測定は、 ± 0.1 の精度で評価できることを示す。

2.2. LiCoO_2 の H 挿入による欠陥形成エネルギー

LiCoO_2 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。六方晶系の結晶構造を有する LiCoO_2 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 $R\bar{3}m$ 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 $E_{\text{cut}}=540$ eV と設定された。

3. 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 LiCoO_2 正極試料の ERD スペクトルを Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、H が LiCoO_2 正極中に吸収されていることが判明された。H は LiCoO_2 正極作製時に H_2O と反応して吸収された、もしくは、 LiPF_6 電解液中に 10 ppm 含まれる H_2O 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、 LiCoO_2 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 LiCoO_2 正極試料の ERD スペクトルを 1 とし、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. 5 に示す。50% 充電(SoC 50%)および 100% 充電(SoC 100%)における Li_xCoO_2 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_xCoO_2 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. 4 中の 300 ch 以下は H 濃度分布を表す。多量の H が LiCoO_2 中に吸収されていることがわかった。 LiPF_6 中に含まれる約 10 ppm の H_2O から生成された H^+ イオンが LiCoO_2 中に吸収されると考えられる。さらに LiCoO_2 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、 LiCoO_2 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 LiCoO_2 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を、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 LiCoO_2 から脱離すると、 H_2O 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 LiPF_6 から駆動された Li^+ イオンが、 LiCoO_2 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、 LiCoO_2 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、 LiCoO_2 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、 LiCoO_2 中の Li 濃度は、放電時間の増加とともに増加するが、 LiCoO_2 表面近傍の Li 濃度は、バルク中の Li 濃度より約 33% 高く、 LiPF_6 から LiCoO_2 への Li^+ イオンの蓄積が生じることがわかった。また、 LiPF_6 中に含有する約 10 ppm の H_2O 分解によって生成された H が LiCoO_2 中に存在することがわかった。 LiCoO_2 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、 LiPF_6 電解液に含まれる H が Li^+ イオンの LiCoO_2 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、 LiPF_6 から LiCoO_2 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 LiCoO_2 thin films, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B 315 (2013) 341-344.