

## チタン酸化物のイオン拡散と構造相関

## Correlation between ion diffusion and crystal structure in titanium oxide

○福住勇矢<sup>1</sup>、小林 航<sup>1,2</sup>、守友 浩<sup>1,2,3</sup> (1. 筑波大学数理物質科学研究科、2. 筑波大学数理物質系、  
3. 筑波大学数理物質融合科学センター)

○Yuya Fukuzumi<sup>1</sup>, Wataru Kobayashi<sup>1,2</sup>, Yutaka Moritomo<sup>1,2,3</sup>

(1. Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2. Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 3.  
CiRfSE, Univ. Tsukuba)

E-mail: s1520257@u.tsukuba.ac.jp

リチウムおよびナトリウムイオン二次電池負極材料として、チタン酸化物が盛んに研究されている。TiO<sub>6</sub>八面体を有する Na-Ti-O 三元系材料の代表的なものとして、イオン拡散経路が 1 次元的な Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、2 次元的な Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、3 次元的な Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> が挙げられる (図 1)。我々は、これら 3 物質のイオン拡散を系統的に理解するため、同一の評価手法によりイオン拡散係数とその活性化エネルギーを決定した。3 物質の粉末試料を放射光 XRD、SEM により評価の後、ペースト電極を作成し、同電極の充放電及び EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) 測定を行った。負極、電解液は Li 金属、1 mol/l LiClO<sub>4</sub> EC/DEC であった。

図 2 に Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の 304 K におけるナイキスト線図を示す。実験結果は球状拡散モデルによりよくフィットされた (図中赤線)。これより拡散係数 ( $D$ ) は  $1.1 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s と求められた。また、他の温度点での測定データから、拡散の活性化エネルギー ( $E_a^D$ ) が 0.151 eV と求められた。当日は、他の 2 種類の試料の測定結果と合わせて、 $D$ 、 $E_a^D$  と結晶構造の相関を議論する予定である。

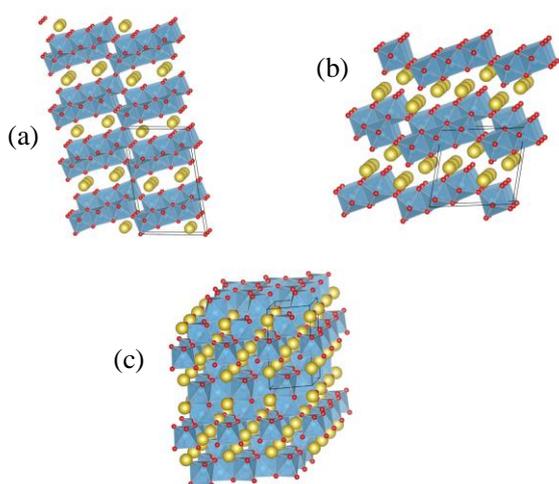


図 1 (a) Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、(b) Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、  
(c) Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の結晶構造

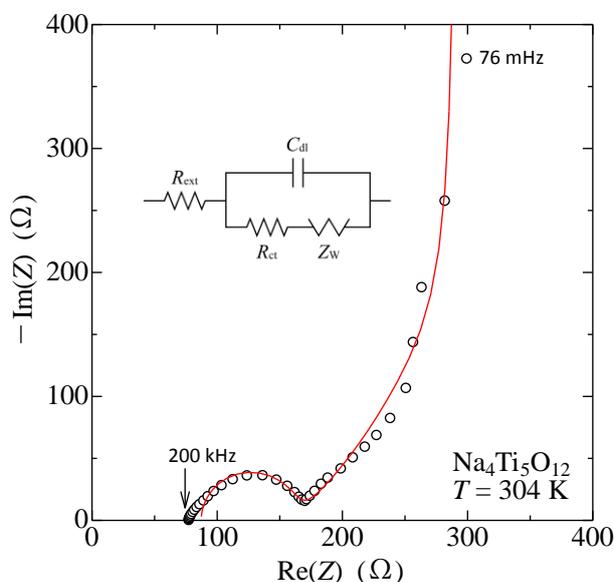


図 2  $T = 304$  K での Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> のナイキスト線  
とランドルスの等価回路