

イオン拡散における充填効果

Filling effect in ion diffusion

○福住勇矢¹、小林 航^{1,2}、守友 浩^{1,2,3} (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 Fukuzumi¹, Wataru Kobayashi^{1,2}, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

(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 (LIB および SIB) の電極材料の結晶内では、充放電状態によってさまざまなイオン占有状態が出現している。例えば LIB 正極材料 Li_xCoO_2 では、 $x = 0$ の満充電状態はイオンサイトが全く占有されておらず、ここに放電で挿入されるイオンの拡散は単体の Li イオンと骨格構造である CoO_2 層との相互作用のみに影響を受ける。一方、同材料の $x = 1$ の完全放電状態近傍では、単体の Li イオン- CoO_2 層との相互作用だけでなく既に層間に充填されている Li イオンとの相互作用も考慮すべきである。

このような結晶内の充填イオンがイオン拡散に及ぼす影響を、拡散係数の測定から明瞭に抽出した研究報告はこれまでにない。我々の研究グループは、LIB や SIB 負極材としての研究が盛んであるチタン酸ナトリウムに注目した。イオン拡散パスがほとんど詰まっている $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (237) と鎖状に空いている $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (2613) において、 Li^+ と Na^+ という異なるイオン種の拡散係数を測定し比較することで、イオン拡散における充填イオンの影響を明らかにした。

試料合成した 237 と 2613 粉末それぞれでペースト電極を作製した。 Li^+ 拡散の測定には、正極に各ペースト電極、電解液に 1 mol/l LiClO_4 EC/DEC、負極に Li 金属を組み合わせた電気化学インピーダンス測定を用いた。得られたナイキスト線図を解析することで求めたい拡散係数 (D_{Li}) を決定した。 Na^+ 拡散の測定は電解液を NaClO_4 EC/DEC、負極を Na 金属にして同様に解析を行った (拡散係数 D_{Na})。さらに、これらの実験は 300 K~320 K 付近での異なる温度条件下でも行い、拡散係数の温度依存性から実験的に活性化エネルギーも求めた。

図 1 に、結晶構造 2 種と拡散イオン 2 種の組み合わせからなる 4 種の実験で得られた拡散係数の温度依存性 (アレニウスプロット) を示す。傾きから得られる拡散の実験的な活性化エネルギーは、Na 電解液から Li 電解液に条件を変えた場合、237 で 0.65 倍に変化したのに対し 2613 では 0.50 倍となり、材料間でわずかな違いが見られた。

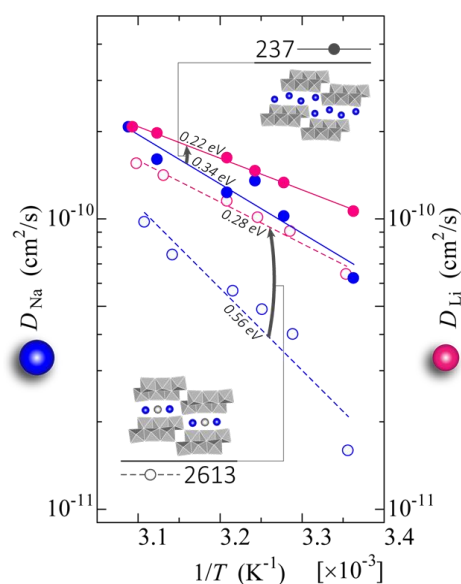


図 1 結晶構造とイオン種の組み合わせからなる、拡散係数の温度依存性。近似直線に沿う数値は、求めた活性化エネルギー