

遷移金属カルコゲナイドへのリチウムのインターカレーションを利用した
バッテリー-リチウム層間化合物の電気的性質

埼玉工業大学^A, 東京大学物性研究所^B, 広島大学・工学部^C, 東京大学・理学部^D
大貫博睦^A, 稲田ルミ子^B, 田沼静一^B, 山中昭司^C, 上村光^D

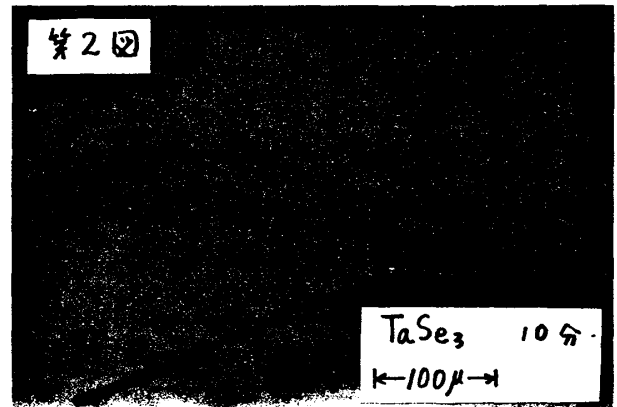
ヘキサニソ溶液の1ルマル・ブチルリチウムと遷移金属カルコゲナイド(TX_2 と TX_3 , T: 遷移金属, X: カルコゲン)とを反応させることにより, リチウムが TX_2 及び TX_3 にインターカレーションしてゆく様子と反応生成物であるリチウム層間化合物の電気的性質, 及びリチウムのインターカレーションを利用したバッテリーについて報告する。

(1) リチウムのインターカレーション

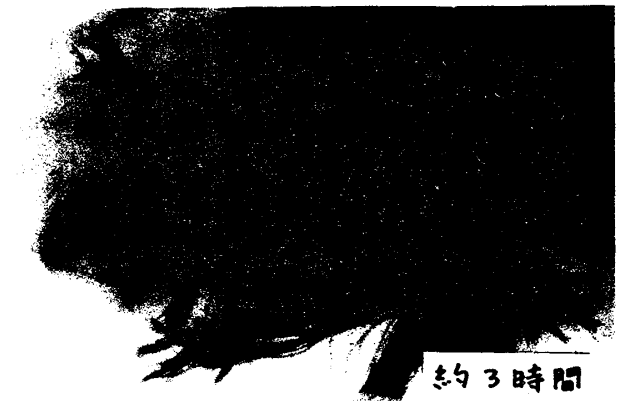
ヘキサニソに溶けた1ルマル・ブチルリチウムと層状の遷移金属カルコゲナイド $1/2V_6-TX_2$ とを反応させるとリチウムは TX_2 のファンデルワールスギャップの層間に八面体配位を取り, 2侵入し最終的には $LiTX_2$ を形成する。例えば $LiTiS_2$ の層に垂直方向の格子定数c値は TiS_2 に比べて約10%増大し, a値は変わらない。この様子を光学顕微鏡(70倍)で観察すると, 反応後約10分経つと金色の TiS_2 単結晶の一端が, 色に変色し, その後毎1回に示すごとく, $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ の角度でクラックが発生する。クラックで囲まれた面積は最小約 $10\mu m^2$ であり, 大小の結晶は互いにどこかで結合して, バラバラになることはない。一方, 針状の遷移金属トリカルコゲナイド TX_3 と反応させると, 最終的にはリチウムが TX_3 の単位胞に3個インターカレートし Li_3TX_3 を形成する。このとき2個のリチウムはカルコゲンが作る二等辺三角形の等辺に, ファンデルワールスギャップの他の一辺に1個のリチウムが配位する。従って, ZrS_3 では2Liがインターカレートするa軸方向の格子定数は10%, 1Liがインターカレートするc軸方向は2.4%増加するが針状方向のb軸方向は全く変わらない。同時にa軸方向に垂直に結晶が割れる。この割れは第2図に



第1図
 TiS_2 3時間
←100 μ →



第2図
 $TaSe_3$ 10分
←100 μ →

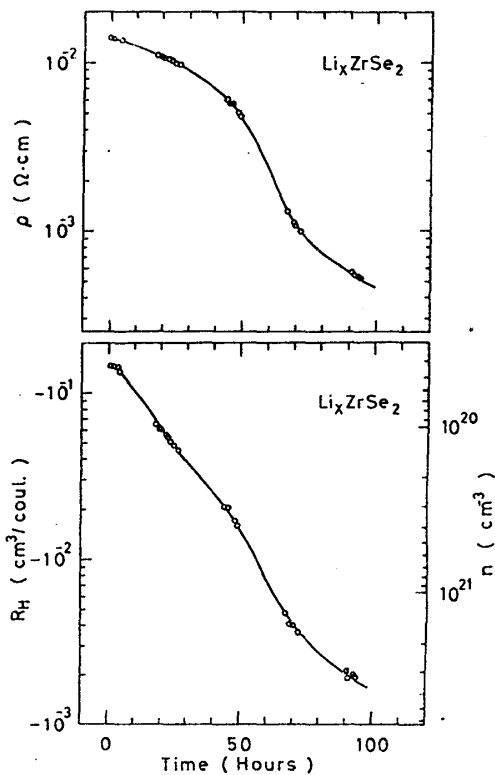


約3時間

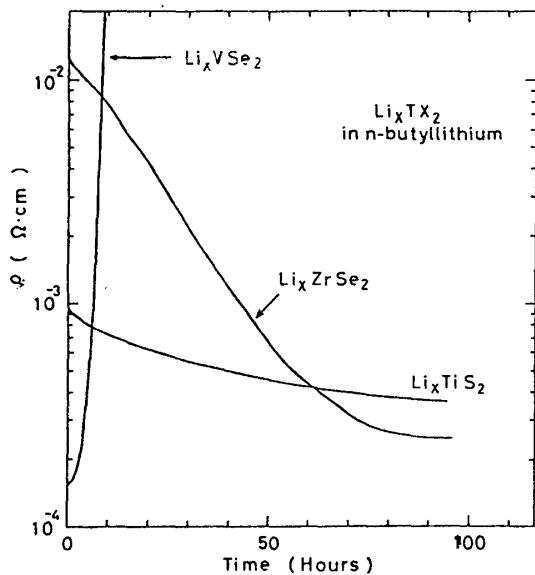
示すごとく $TaSe_3$ において特に著しく、単結晶の $TaSe_3$ は細繊維状に割れ、イオンチャージの触手のごとく変貌してゆく。

第3図は反応過程における $ZrSe_2$ 単結晶の電気抵抗 ρ とホール係数 R_H (キャリア数) の時間変化であり、1144 μ の 2S 電子が $ZrSe_2$ の空の t_{2g} バンドを占め、半導体から金属に変わり、その様子を示している。

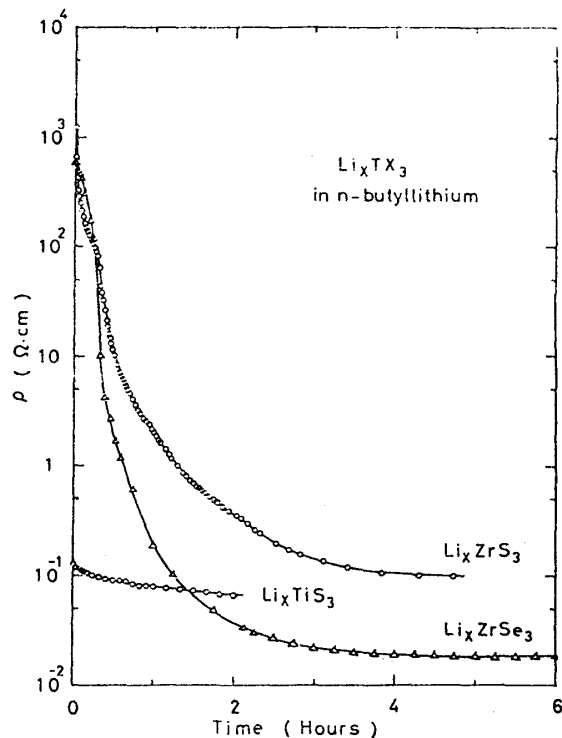
同様に TiS_2 , $ZrSe_2$, VSe_2 及び TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$ の電気抵抗の反応の時間依存性を第4図と第5図に示す。 TX_3 は電気抵抗が一定になるのに数時間という TX_2 に比べて一桁も速く、このことは結晶破壊の一因となる。 TiS_2 や $ZrSe_2$ の 1144 μ 層間化合物は典型的な金属となるが、 TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$ の場合は金属ではない。



第3図 $ZrSe_2$ を 1 1.4 μ の γ 相と反応させた時の電気抵抗とホール係数の時間依存性。



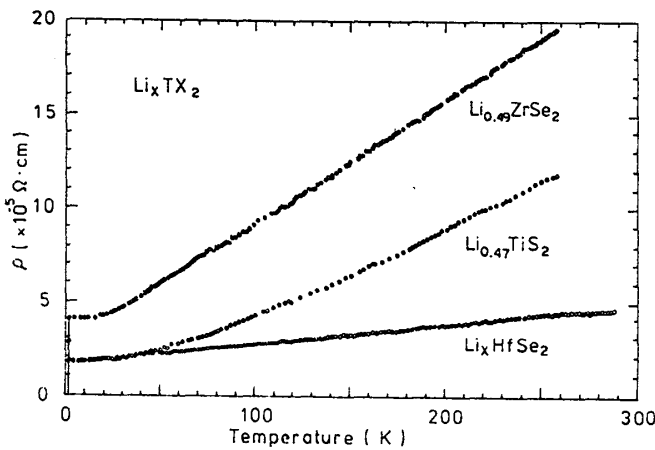
第4図 1 1.4 μ の γ 相と TiS_2 , $ZrSe_2$, VSe_2 との反応



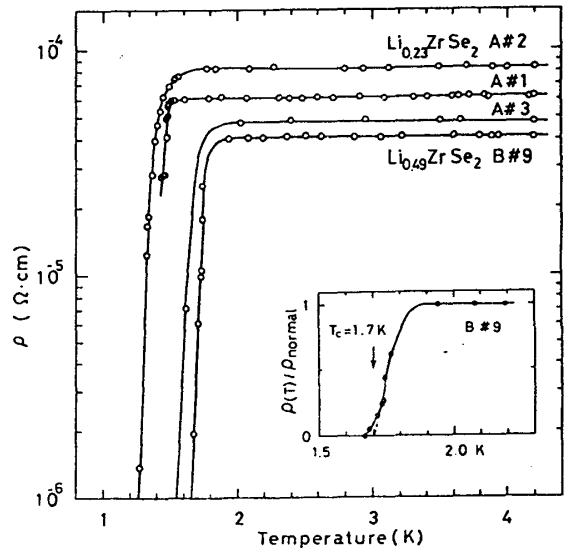
第5図 1 1.4 μ の γ 相と TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$ との反応

(2) リチウム層間化合物の電気的性質

上述のようにして合成されたリチウム層間化合物 Li_xTiS_2 と Li_xZrSe_2 に関し、 x は原子吸光分析から、キチリア数はホール効果の測定より求め、リチウムの電荷移動量を決定した。 Li_xTiS_2 の場合は1に近く、 Li_xZrSe_2 では0.7であった。 Li_xTiS_2 , Li_xZrSe_2 , Li_xHfSe_2 は第6図に示すごとく、グリュ-ナイゼンの式に従う金属の電気伝導度を示し、特に Li_xZrSe_2 は第7図に示すごとく約1.5K以下で超伝導となる。その臨界磁場 H_{c2} の角度依存性は有効質量モデルに従う。表1に $Li_{0.49}ZrSe_2$ の超伝導の性質を示す。



第6図 Li_xTX_2 の電気抵抗の温度依存性



第7図 Li_xZrSe_2 の超伝導

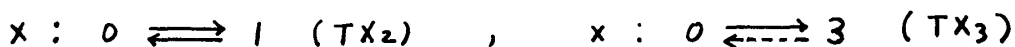
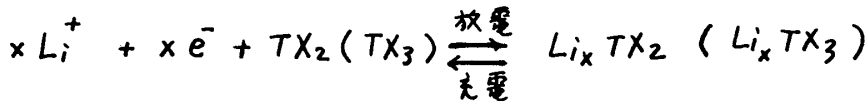
表1 $Li_{0.49}ZrSe_2$ の超伝導

$Li_{0.49}ZrSe_2$ B#9

T_c (K)	ΔT (K)	e^2	m_{\perp}/m_e	$\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$	$(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T_c}$ (Oe/K)	$(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T_c}$ (Oe/K)	$\epsilon_{\parallel}(0)$ (Å)	$\epsilon_{\perp}(0)$ (Å)	γ
1.70	0.2	0.104	9.62	3.10	-2540	-759	506	151	2630

(3) リチウム・遷移金属カルコゲナイドバッテリー

正極材料として上述の Li_x 及び V_6 の TX_2 と TX_3 、電解液として過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランとジメチルシエタンを混合溶液に2モル溶かした非水のリチウム(負極)バッテリーは、充電可能な二次電池を形成する。その充・放電はそれぞれリチウムのティインターカレーション及びインターカレーションに対応する。



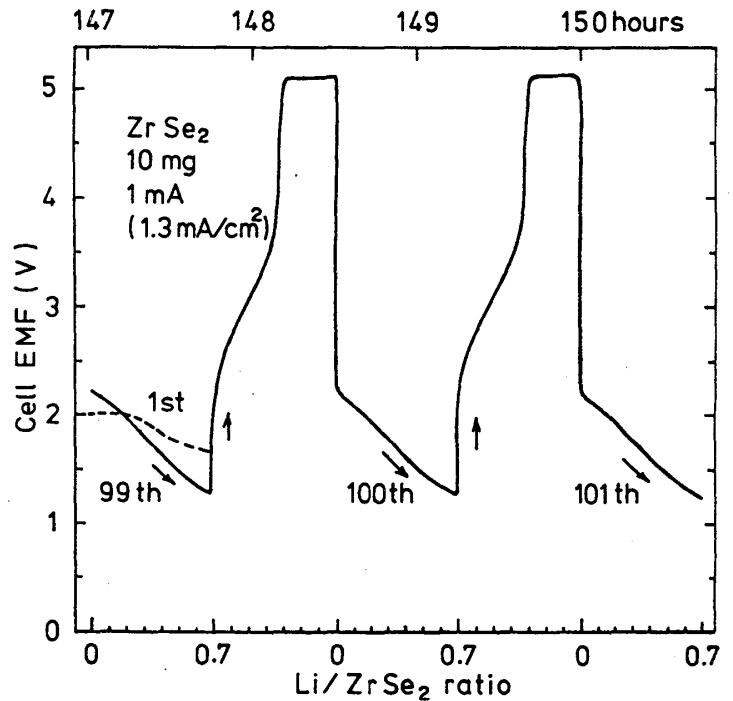
エネルギー密度はファラデーの法則から $26.8 \times V/M$ (Wh/kg) と与えられる。ここで V は放電過程における平均電圧(ボルト)、 M は Li_xTX_2 の分子量(kg)である。 TX_2 で

はリチウムはカルコゲン層間に八面体配位で侵入するので、単位胞当りの侵入量 x は最大1である。ただし VSe_2 は結晶構造の歪みから四面体配位となり $x=2$ 。一方、 TX_3 では x は3である。従って、2分子量が軽く、リチウムの侵入量の多い物質ほど高エネルギー密度となり、 TiS_2 で $500 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 、 TiS_3 で $850 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ である。

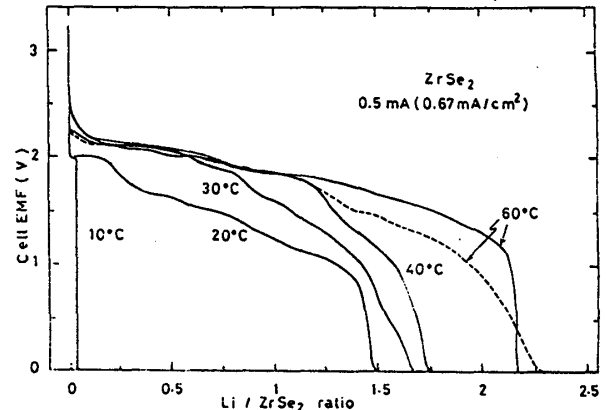
第8図に $Li/ZrSe_2$ セルの約100回目の充・放電過程を示す。横軸の放電時間はファラデーの式を用いて、 $ZrSe_2$ の単位胞に侵入したリチウムの量を記している。現在 TiS_2 で約100回、 $ZrSe_2$ で160回の充・放電を得ている。また、電解液の温度依存性を調査したところ、第9図に示すように $ZrSe_2$ において昇温とともにリチウムのインターカレーション量 x が1を越えて増大し、 60°C で単位胞に2.2 Li を侵入する事が見出された。八面体配位以外に四面体配位も取ることを示唆している。

第10図に Li/TX_3 の放電過程を示す。電圧は約1.7Vでリチウムは TX_3 の単位胞に3個以上インターカレートする。 TiS_3 や $ZrSe_3$ は3 Li の充・放電の回数はそれぞれ3及び2回であるが、 $TaSe_3$ ではインターカレーションに伴う結晶破壊が著しく、1 Li しか可逆性は無い。

第10図 Li/TX_3 セルの放電過程



第8図 $Li/ZrSe_2$ セルの充・放電過程



第9図 $Li/ZrSe_2$ セルの温度依存性

