

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

筑波大学 物質工学系

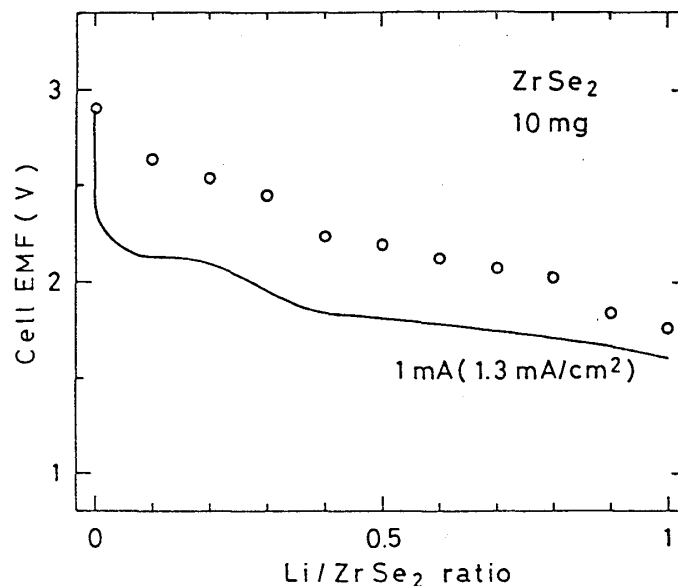
大貫淳睦, 平井俊行, 小松原武美

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) へのリチウムのインターカレーションを, (1) 電池反応 (2) n -ブチルリチウム液との反応の2通りの方法で研究した結果を報告する。

§1 電池反応

正極を TX_2 または TX_3 とし, 負極を Li 板とする電池で, 約5種類ぐらゐの電解液の中で過塩素酸リチウムとテトラヒドロフラン (THF) とジメトキシエタン (DME) の1対1混合溶液に溶かした液 (2モル濃度) が最適であった。第1図は $ZrSe_2$ 正極材料の場合の準平衡電位 (○印) と 1mA の定電流下での電位 (実線) である。エネルギー密度はそれぞれ 240 及び 200 $W \cdot h / kg$ である。この場合の放電過程はリチウムが層間にインターカレーションして行く過程で, 逆に充電すると, リチウムは層間から抜け出る。この充・放電の可逆性は 1mA の定電流下で 160 回可能であった。

針状構造の TX_3 ではインターカレーションに伴う結晶破壊が著しく, 可逆性は悪い。しかし, インターカレーションする Li の量は TX_2 の単位胞当り 1 に対し, TX_3 では 3 となりエネルギー密度は一般に TX_2 より約 2 倍大きい。

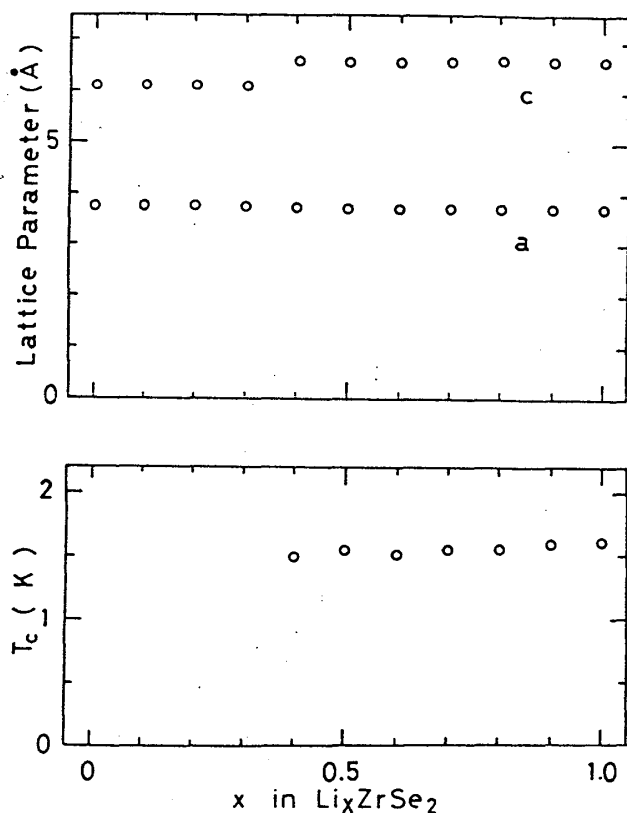


第1図 $ZrSe_2$ 正極材料の放電過程. 横軸は $ZrSe_2$ の単位胞にインターカレーションするリチウムの量 (Li_xZrSe_2 の x) を示す。

§2 n-7チルリチウム液との反応

$ZrSe_2$ を中にしこ研究したが、リチウム (他のアルカリ金属も同様) がインターカレーションすると、電気抵抗は $10^{-2} \Omega \cdot cm$ から $10^4 \Omega \cdot cm$ に変化し、半導体から金属に変わる。これは Li の $2s$ 電子が $ZrSe_2$ の空の t_{2g} バンドを占めたためである。層間化合物は約 $1.5K$ の低温で超伝導体となる。超伝導の臨界磁場 H_{c2} の層に平行 $H_{c2||}$ と垂直 $H_{c2\perp}$ との比は $H_{c2||}/H_{c2\perp} = 3$ である (例えば $Rb_{1.0}ZrSe_2$ ではこの比は 6.2)。^{3,4)}

リチウムがどの程度インターカレーションすると超伝導になるのかを研究した結果を第2図に示す。 Li_xZrSe_2 の $x = 0.3$ から 0.4 付近で格子定数の c -値がステップ状に変化しているが、これは第1図の放電時の電位の変化 (電位はインターカレーションに伴う化学ポテンシャルの変化を反映している) とよく対応している。 Berthier 氏達も⁵⁾ この付近で半導体 $\rightarrow$ 金属への相転移が起こっていることを NMR などの他から主張している。第2図は金属になったとたん超伝導が出現することを示している。超伝導遷移温度 T_c は約 $1.5K$ で x の増大とともに若干増大の傾向が見える。



第2図 Li_xZrSe_2 の格子定数と超伝導遷移温度

参考文献

- 1) Y. Ōnuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka and H. Kamimura: Jap. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1583; Solid State Ionics 8(1983)141.
- 2) Y. Ōnuki et al.: in print in Solid State Ionics.
- 3) Y. Ōnuki et al.: Physica 108B (1981)1037; J. Phys. Soc. Jpn. 51(1982)820.
- 4) Y. Ōnuki et al.: Synthetic Metals 5(1983)245.
- 5) C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, P. Chevalier, L. Trichet and A. Le Mehaute: Solid State Ionics 5 (1981)379.