

研究解説

非晶質酸化バナジウムの構造及び電池への応用

The Structural Analysis and Lithium Intercalation of Amorphous Vanadium Oxide Gel

日比野 光宏*・池田 雄次*・野口 祐亮*・工藤 徹一**

Mitsuhiro HIBINO, Yuji IKEDA, Yusuke NOGUCHI and Tetsuichi KUDO

1. はじめに

酸化バナジウムゲルは非晶質の酸化バナジウム水和物であり、歴史は古く19世紀終わり頃にDitteによる報告¹⁾がある。以来多くの研究があるが、ゾルゲルプロセスの発展に伴いさらに広く研究がなされてきた。特に、リチウムインターカレーションホストとしての研究は多い。酸化バナジウム結晶はリチウム組成に応じて構造相転移が起こるため、充放電の繰り返しにより構造が壊れて容量が減少してしまう²⁾。ゲルではこうしたことは起こらず、サイクル特性が良好であるため、リチウム二次電池用正極材料として期待されている^{3,4)}。我々は過酸化水素水とバナジウム粉末から酸化バナジウムゲルを合成し、リチウムのインターカレーション特性を調べてきた^{5,6)}。酸化バナジウムゲルを用いた場合、リチウムの挿入量が増すにつれ、結晶と比較して大きく電位が低下するものの、放充電のサイクル特性、エネルギー密度は著しく高い。最近では表面積の大きな二次構造を利用したスーパーキャパシタ用電極材料としても注目を集めている。しかし、その詳細な構造及びリチウムのインターカレーションサイトは確定していない。

構造モデルとしては、斜方晶五酸化バナジウム類似のモデル^{2-4,7,8)}やバナジウムブロンズ(ϵ 相)類似のモデル^{9,10)}が提案されている。いずれも基本構造はバナジウムを中心として五個の酸素が頂点にあるピラミッドが隣及び頂点を共有しながら二次元状に広がった層を形成し、五個の酸素のうち一つが二重結合でバナジウム原子と結合している。赤外、ラマン、EXAFSでは、両者を区別する有用な情報が得られていない。水分子は、層と層との間に位置しており熱処理とともに層間距離を縮小しながら離脱するとされている。

本稿では、我々の行った構造解析とその結果について述べる。また熱処理による構造変化とリチウム挿入挙動との関係についても触れたい。

2. ゲルの合成

酸化バナジウムゲルの合成法としては、いくつかの方法¹¹⁻¹⁶⁾が知られているが、以下の合成法がよく用いられる。1. NH_4VO_3 , NaVO_3 , KVO_3 などのメタバナジン酸塩の溶液を、陽イオン交換樹脂中に通すと十バナジン酸溶液となる。この溶液を室温で放置するとゾル化する^{14,15)}。さらに乾燥するとキセロゲルが得られる。2. オキソアルコキシド $\text{VO}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Nu}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, t\text{-Am}$) を加水分解する。この方法でも十バナジン酸イオンが存在し、放置することによりゾル或いはゲルが得られる¹⁶⁾。

我々は、これらの方法ではなく、過酸化水素水とバナジウム粉末とを反応させた後に放置することで酸化バナジウムゾルを合成している⁵⁾。イオン交換樹脂もアルコキシドも使用せず、ピーカー内の反応だけであるため非常に簡便な方法である。ゾル化する前に硝酸セシウムやシウ化セシウムを加えると結晶が沈殿する。単結晶構造解析によると、構造中のポリ酸イオンは十バナジン酸イオンであった¹⁷⁾。したがって、おそらくこの方法でも、先の合成法と同様十バナジン酸イオンの縮重合によりゾル化していると考えられる。

3. X線回折測定結果

図1に得られたキセロゲル試料の粉末X線回折プロファイルを示す。 $hk0$ 及び $00l$ で指数付けされるピークのみが見られた。 $hk0$ で指数付けされたピークは、立ち上がり鋭く高角側に緩やかに小さくなる二次元性の構造に特有な形状を示し、 $00l$ ピークはほぼ左右対称形であった。このことは ab 面がランダムな方位をとりながら、垂直方向に等間隔で積み重なった構造であることを示す¹⁸⁾。

図2には、ゾルを基板上で乾燥した試料のX線回折像を示した。図1の $00l$ ピークと同様な位置にピークがあるのみで、 $hk0$ ピークは見られない。したがって、 c 軸配向していることがわかる。配向性は、赤外吸収測定により、

*東京大学生産技術研究所

**東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

1020 cm⁻¹ 付近の V=O 伸縮の吸収ピークが基板に垂直な赤外入射では消失することからも確認できる。c 軸配向性試料の X 線回折プロファイルから、各ピークのブラッグ角 θ_B 及び積分幅 β を求め、 $\beta \cos \theta_B$ を $\sin \theta_B$ に対してプロットすると直線関係が得られた。縦軸の切片および直線の傾きから、

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta_B} + 2 \eta \tan \theta_B \quad \dots \dots \dots (1)$$

にしたがって c 軸方向の X 線的にコヒーレンスな領域 D (結晶では結晶子サイズに相当する) 及び不均一歪み 2η が求められ (Hall 法), それぞれ 255 Å, 0.12 であった。この良好な直線性は、回折ピークの広がり、結晶の場合と同様に一次粒子サイズが小さいこと、および不均一歪みにより生じていることを示し、c 軸方向では、結晶と同様な扱いが可能であり、結晶に対する手法であるリートベルト解析が有効であることを示唆する。

4. 熱処理による変化

図 3 に基板から剥がし、粉碎した試料の高温 Xrd のプロファイルを示した。250°C 以上で斜方晶が出現した。乾燥前後及び 50°C 熱処理ではほとんどプロファイルに変化は

ない。00l ピークが 50°C から 150°C にかけて大きく高角側にシフトし、200°C 以上ではほとんど変化しなかった。00l ピークがシフトしている間も hk0 ピークには変化は見られない。すなわち熱処理により ab 面構造は保たれたまま層間距離だけが縮小している。同様の条件での熱重量を行うと、100°C 以下及び結晶化の直前での重量減少が見られ、二種類の水分子の存在を示唆する。粉末 Xrd での 001 面から求めた層間距離と熱重量分析から求めた水分子の量 n (in V₂O₅ · nH₂O) との関係を図 4 に示す。n が 2.5 ~ 1 及び 0.5 以下の範囲では水の減少による層間距離の変化は小さいが、n ~ 0.7 で急激に変化した。すなわち二種類の水のうち的一方が完全に脱離すると同時に、層間距離が約 11.6 から 8.8 Å となる。これらの結果は Aldebert らの結果¹⁹⁾ とほぼ一致している。

5. 構造モデル

これまでに、Legerndre らが、X 線、電子線回折により構造モデル (図 5 a) を提出している^{7,8)}。この構造は、斜方晶 V₂O₅ の ac 面類似の層を基本的な構造としている。すなわち、綾共有でつながった VO₅ ピラミッドの列が、頂点共有により結合して一つの層を形成している。層間の水分子も層を形成しており、層間距離は水分子が 1 層増すご

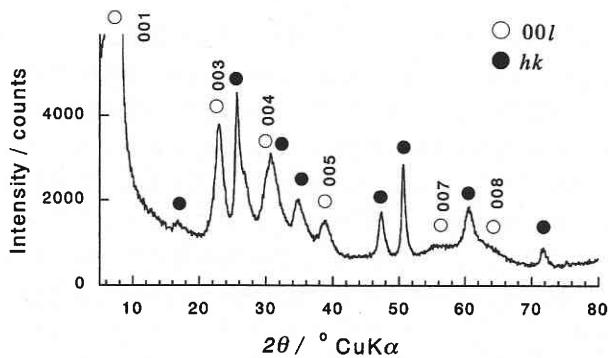


Fig. 1 Powder x-ray diffraction profile of vanadium oxide gel.

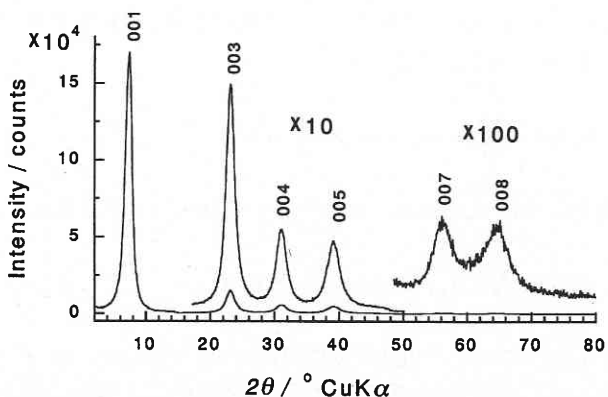


Fig. 2 X-ray diffraction profile for oriented vanadium oxide gel.

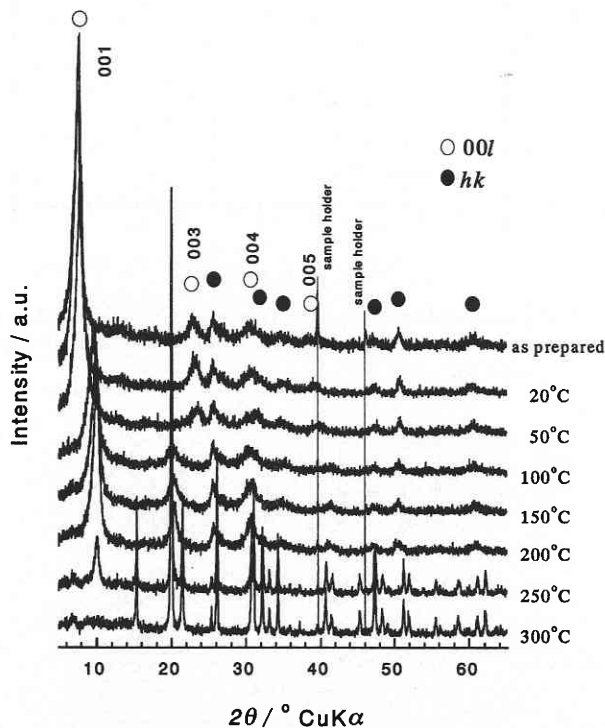


Fig. 3 Xrd profiles at various temperatures. (These profiles were obtained by in-situ measurements after 24 hours-keep at each temperature under P_{H₂O} = 1.94 × 10⁻³ mmHg.)

とに約 2.8 Å ずつ伸び、層間距離が 18 Å を越えたあたりから、水分子の量の増加による層間距離の増大は連続的になる^{19, 20)}。EXAFS や XANES の結果^{21, 22)}とも矛盾しない。しかし、図 5 a の矢印の部分での化学的な結合は不明である。

一方、Yao らは、層間にアルカリ金属イオンがインターカレートした結晶を水熱合成により作成し²³⁾、構造解析を行った²⁴⁾。その結果を踏まえて酸化バナジウムゲルでも、バナジウム原子を含む層は、Ag_{0.5}V₂O₅ や ε-Cu_{0.85}V₂O₅ の基本的な層 (図 5 b) と同様であると結論した。Ag_{0.5}V₂O₅ や ε-Cu_{0.85}V₂O₅ は一次元電子伝導体として注目を引いているベータ相とは異なった基本構造をしている。銀や銅も低濃度では、ベータ相である。斜方晶 V₂O₅ 類似的モデルでは、隣り合った綾共有ピラミッドの V=O は交互に面の上下に伸びているのに対し、この構造モデルでは、単位層が二枚の腹合わせの面から成っており、V=O 結合はそれぞれの面の同じ側に伸びているのが特徴である。

6. リートベルト法による構造解析

ここで、行った構造解析について述べる。手法としては配向試料のための一次元計算用のリートベルト法を用いた。リートベルト法については、多くの解説²⁵⁻²⁷⁾があるので詳細はそちらを参照いただきたい。ただし、結晶のように鋭いピークでないため、幾分異なった計算を行った。

6.1 構造因子への角度依存の導入

リートベルト法では、回折角 2θ での X 線回折の計算強度 I_{cal}(2θ) を、

$$I_{cal}(2\theta) = s \sum_i g_i |F_i|^2 Lp(\theta_i) \Phi(2\theta - 2\theta_i) + I_b \dots (2)$$

として、実測強度 I_{obs}(2θ) に当てはめを行い、重み付き残差の二乗和を最小とするようにパラメータを最適化する。パラメータの最適化が目的となるため、本質的に、あらかじめ構造モデルが必要となることは言うまでもない。ここで、s は尺度因子、i は I_{obs} に寄与する反射の番号、g_i, F_i, θ_i, Lp(θ_i) 及び Φ(2θ-2θ_i) は、i 番目の反射の多重度因子、構造因子、ブラッグ角、ローレンツ・偏光因子、ピークの形状を近似する関数 (PSF, peak shape function) であり、I_b はバックグラウンドである。最適化されるパラメータは、結晶の単位構造に関するものや、歪み、粒径などの二次構造に関するものなどを含んでいる。

式 (2) からわかるように、計算による反射ピークは、形状を近似する関数 PSF (peak-shape-function) が 2θ_B で最大となる関数であり、構造因子、ローレンツ・偏光因子はブラッグ角 θ_B での値に固定するため、2θ_B で頂点となる (測定角度とブラッグ角との差を生む系統誤差を考えなければ)。しかし、図 2 の様な非常にブロードなピーク形状の場合、一つのピーク中での構造因子及びローレンツ・偏光因子の角度による変化をあらわに考慮する必要がある。

まず、ピークの非対称性を PSF により導入せず構造因子の変化と考えるため (吸収、水平発散、垂直発散によるピークの非対称性は無視した)、構造因子が角度依存を持つように、00l の構造因子、

$$F(00l) = \sum_j n_j t_j f_j \exp(i2\pi z_j l / D) \dots (3)$$

の l を、2D = sinθ = lλ すなわち、l = 2D sinθ / λ で置き換えて、

$$F(\theta) = \sum_j n_j t_j f_j \exp(i4\pi z_j \sin \theta / \lambda) \dots (4)$$

とした。ここで、和は単位構造についてとり、t_j, n_j, f_j 及び z_j は、それぞれ i 番目の原子の熱振動因子、等価位置の原子の数、原子散乱因子、位置 (一次元方向だけで考えて

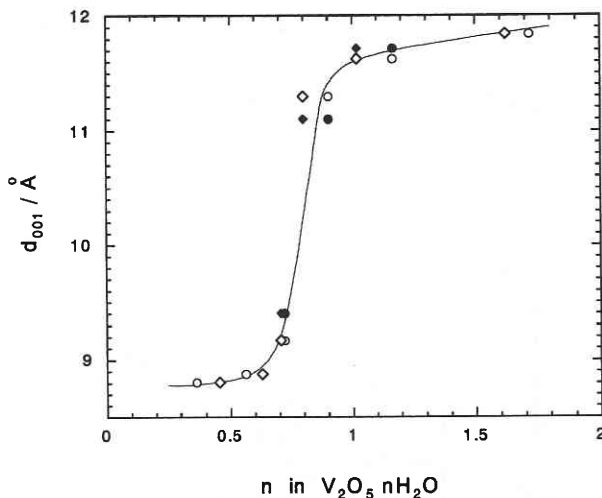


Fig. 4 Relationship between the basal spacing estimated from d₀₀₁ of Xrd profile and the amount of water molecules from thermal gravimetry.

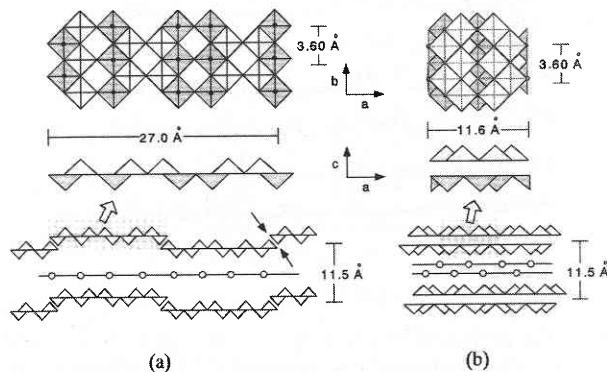


Fig. 5 Structural model for vanadium oxide gel.

いるので、基準面からの高さ)である。また D は $l=1$ の場合の d 値すなわち層間距離、 λ は X 線波長である。

6.2 用いた PSF と他のパラメータ

積層構造によるピーク形状の変化を直感的に分かりやすい形で取り入れるために、PSF として通常のリートベルト法でよく用いられる Pearson VII 関数²⁸⁾ や pseudo-Voigt 関数は使用せず、回折のラウエ関数のフーリエ表現を基本として、積層の欠陥、不整を δ 、 α により取り入れた関数

$$\Phi(\theta) = N + 2 \sum_{n=1}^{n=N-1} (N-n) \exp(-n/\delta - 8\pi^2 n \alpha^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \cos(\frac{4\pi n D \sin \theta}{\lambda}) \dots (5)$$

を用いて、測定データにフィッティングを行うこととした。

偏光因子は、通常の粉末でも層状構造物質が強く配向した場合でも同様であるので、 $1 + \cos^2 2\theta$ としたが、ローレンツ因子は、配向のない粉末結晶の場合と異なる。回折強度のローレンツ因子は配向がない場合、 $1/\sin^2 \theta$ であり (積分強度に対しては、 $1/\sin^2 \theta_B \cos \theta_B$)、単結晶では $1/\sin \theta$ である。したがって、 $1/\sin^2 \theta$ とすると配向の強さにより x は 1 と 2 の間の値となる。この x もパラメータとして最適化した。Reynolds によると、強く配向していても多くの場合、 $x \sim 2$ であり、しかも低角で大きな影響となる²⁹⁾ ので、本実験では誤差を避けるため $2\theta < 15^\circ$ の測定は最適化に用いなかった。X 線の吸収、水平発散、垂直発散によるピークの非対称性も低角で影響しやすいので、その意味でも 15° 以上とすることでフィッティングはしやすくなる。ただし、勝手に角度領域を制限してしまったので、計算の後で、低角にあるために無視された 001 ピークの積分強度と最適化されたパラメータによる計算との比較は必要である。

バックグラウンドには、測定角度を $y = (\theta_{\min} + \theta_{\max} - 2\theta) / (\theta_{\min} - \theta_{\max})$ として、Legendre の直交多項式 $P_i(y)$ ³⁰⁾ を用いて $I_B = \sum_{i=0} b_i P_i(y)$ とした。ただし、高角側の小さなピークをバックグラウンドで再現してしまうのを妨げるため、和は $i \leq 4$ で行った。

6.3 解析結果

我々の合成した試料を室温で $P_{H_2O} = 1.94 \times 10^{-3}$ mmHg 中で十分に乾燥すると $V_2O_5 \cdot nH_2O$ として $n = 1.16$ であり、測定密度は 2.81 g/cm^3 であった。Legendre らのモデルでは、 $n = 1.16$ とすると約 1.5 g/cm^3 となってしまう小さすぎる、一方バナジウムブロンズ類似のモデルでは約 2.8 g/cm^3 であり妥当な値であった。したがってこちらをリートベルト計算に使用した。また前節で述べた工夫により Yao らの行ったリートベルト解析^{9, 10)} とは異なり、 $VO_{1.5}$ 層をまとめて最適化する必要は無く、 $VO_{1.5}$ 層の酸素とバナジウムを分け、それぞれの位置を最適化した。また、

熱重量分析の結果から、水分子のサイトは二種類あるとした点も異なる。それぞれのサイトに入った水分子の和が、X 線回折測定後に測定した水分子の全量となるよう制限条件を加えた。

最適化計算結果として、X 線回折プロファイルを図 6 に、最適化された原子位置を図 7 に示した。X 線回折の実測値と計算強度は、全体にわたって良く一致しており、特に 42.4° 付近の、ブラッグ角 $2\theta_B$ で極大にならない $l=6$ の反射に関しては、図 6 では実測強度を計算強度が良く再現できているが、 $2\theta_B$ での構造因子と $2\theta_B$ で極大となる PSF を使用する通常のリートベルト解析では再現不可能である。

図 7 に示した様に $VO_{1.5}$ 層で $VO_{1.5}$ 層で V 層は O 層から $0.346(12) \text{ \AA}$ 離れており、V と二重結合性酸素との距離は $1.594(15) \text{ \AA}$ という結果となった。これらの値は $\epsilon\text{-Cu}_{0.85}V_2O_5$ や $K_{0.5}V_2O_5$ 中の単位層と比較しても非常に妥当な値である。また実際には二重結合性酸素はバナジウム原子の真上

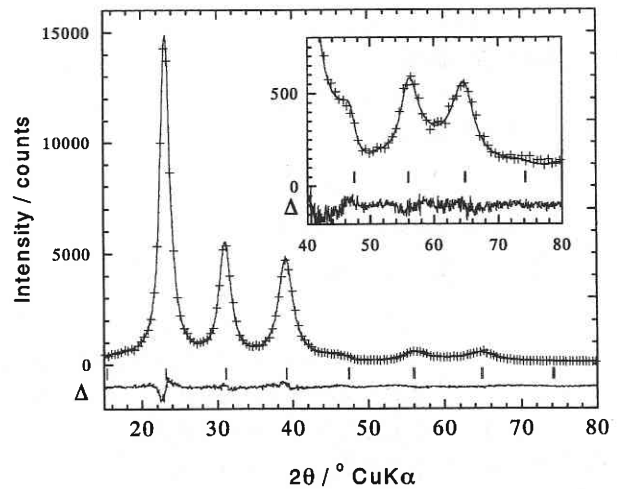


Fig. 6 Xrd profiles observed (+) and calculated (line) by Rietveld analysis.

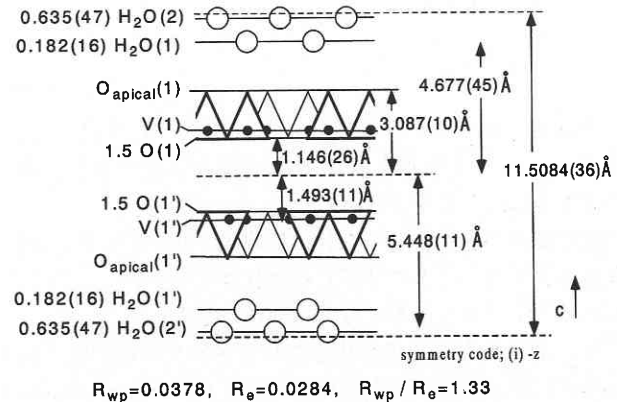


Fig. 7 Atomic parameters of vanadium oxide gel estimated from Rietveld analysis.

でなく、ab 面内で僅かにずれていることを考慮しても Stizza らの EXAFS の結果 ($V = O$ は 1.58 \AA^{21}) と良く一致する結果であった。

また、水については、 $VO_{1.5}$ 層に近い水と離れた水があり、 $VO_{1.5}$ 層に近い水の量は、 V_2O_5 1 モルに対して、 $0.182(16) \times 2 \sim 0.365$ であり、熱処理による結晶化直前での水の量、すなわち図 4 でのちょうど面間距離の縮小が終わったときの水の量とほぼ等しいという結果となった。 $VO_{1.5}$ 層に近い水はバナジウムと二重結合した酸素と強く水素結合しているため結晶化するまで放出されないであろう。熱処理による格子定数の変化から、水が脱離する過程が推測できる。まず温度の上昇とともに、 $VO_{1.5}$ 層から遠い位置にある水分子が脱離するが、わずかでも残っているうちは柱ようになっており層間距離は縮まない。完全に無くなってはじめて層間距離が急激に縮む。その後、残った水分子が脱離すると、隣り合った単位層の酸素が向かい合うため、もとの層構造は非常に不安定になり壊れてしまう。したがって、この水の脱離と同時に斜方晶 V_2O_5 へと変化すると推測できる。

6.4 解析結果の評価

リートベルト計算結果の善し悪しの指標として、重み付き R 因子である R_{wp} は、

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_{k=1}^N W_k (I_{cal}(2\theta_k) - I_{obs}(2\theta_k))^2}{\sum_{k=1}^N W_k I_{obs}(2\theta_k)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

で与えられ、最も意味がある R 因子であるが、回折強度やバックグラウンドが大きいと分母が増大し、小さな値となってしまう。そこで測定データから統計的に予測される最も小さい重み付き R 因子である次式の R_{exp}

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_{k=1}^N W_k I_{obs}(2\theta_k)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7)$$

(P : フィッティングパラメータの数)

との比 R_{wp}/R_{exp} (\equiv GOF (goodness-of-fit)²⁸⁾) を見ることも多い。リートベルト法で上手く解析できた場合には、GOF は概ね 1.5 より小さい。

また標準偏差が小さくなれば最適化された値に意味があるとは言えないことに注意しなければならない。このことは、リートベルト解析では常に問題となる。

リートベルト法で精密化したパラメータの精密度 (precision) は、ふつう推定標準偏差 (estimated standard deviation, e.s.d.) と呼ばれ、単結晶の場合と同様、

$$\sigma_j = \left[\frac{M_{jj}^{-1} S}{N - p + C} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (8)$$

という式により計算する。ただし j は精密化パラメータの番号、 M^{-1} は正規方程式中の係数行列 M の逆行列、下付の jj は対角項、 S は重みつき残差二乗和、 N は測定点の数、 p は精密化パラメータの数、 C は適用された制約条件の数を表す。リートベルト解析においてこの式をそのまま適用すると、どうしても標準偏差を過小に評価してしまうことが指摘されている²⁵⁾。不完全な計算強度 $I_{cal}(2\theta)$ (問題のある構造モデル、実測パターンに良く当てはまらないプロフィール関数やバックグラウンド関数による) に基づいて解析すると、隣接データの残差が系統的に正あるいは負となるのはリートベルト解析では珍しいことではない。最小二乗法は残差が I_{cal} を中心として正規分布するという前提条件に立脚しており、上の式はこの条件が成立するときの最小推定誤差に等しい。一連の測定点における残差の系統的な相関 (系列相関) はパラメータの正確さを低下させるばかりでなく、標準偏差の過小評価をもたらす。 N は $p - C$ よりはるかに大きいので、測定ステップ幅を狭め、 N を大きくするほど推定標準偏差 σ_j は小さくなってしまふ。この問題を避けるためには、測定点数を無駄に多くしすぎないことが重要である²⁵⁾。Hill と Madsen は、ピークの最小半価幅の 1/5 程度となる測定間隔を推奨している^{25, 31)}。この程度の測定ステップにすることにより、ピークの形状が計算により再現可能でかつ系列相関の影響を小さくすると述べている。Hill と Flack は、系列相関を見積もるために、Durbin-Watson 比 d を算出することが非常に有効であると述べている³²⁾。しかし、現在でも Durbin-Watson 比をリートベルト解析の結果で報告している論文は多くはない。ただし、現バージョンの RIETAN や DBW など他のリートベルト計算プログラムでも出力されるようになっている²⁵⁾。さて、Durbin-Watson 比 d は、

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N \left\{ (I_{obs}(i) - I_{cal}(i)) / \sigma_i - (I_{obs}(i-1) - I_{cal}(i-1)) / \sigma_{i-1} \right\}^2}{\sum_{i=1}^N \left\{ (I_{obs}(i) - I_{cal}(i)) / \sigma_i \right\}^2} ; \sigma_i^2 = I_{obs}(i)$$

で与えられ、分子を展開すると容易にわかるように、系列相関が非常に強い場合は ~ 0 、全くない場合には 2 となる。したがって、推定標準偏差の値が本来の意味を持つのは、解析結果で $d \sim 2$ が得られた場合である。しかし、リートベルト解析では、最も重要な部分であるプロフィール関数に物理的な正当性が保証されておらず、経験的に上手くいくという理由で pseudo-Voigt 関数や Pearson VII 関数が採用されているために、完全に系列相関を除くのは難しく、非常に上手く解析ができた場合でも、 d は 1.5 程度であり、

1 より小さい場合も珍しくはない. 上の解析で 2θ ステップ幅を変えた場合に, 計算された d を下表に示す. 最小の半価幅は約 1.9° であるので, Hill と Madsen らの推奨する最小半価幅の $1/5$ 程度は約 0.38° である.

サンプリング幅を変えて計算した場合の, Durbin-Watson 比及び R_{wp}/R_{exp} を表 1 に示す.

表 1 異なる測定ステップ幅に対して計算された Durbin-Watson 比及び R_{wp}/R_{exp}

step width/deg	0.08	0.16	0.32	0.64	0.80
Durbin-Watson static, d	1.12	1.19	1.35	1.81	1.64
R_{wp}/R_{exp}	1.25	1.29	1.32	1.33	1.37

表からわかるように, いずれの場合も R_{wp}/R_{exp} は 1.3 前後であり, かなり良好なフィッティングができたことを示す. サンプリング幅を 0.32° から 0.64° にしても, R_{wp}/R_{exp} はほとんど変わらず, Durbin-Watson 比だけが理想値の 2 に近づく. さらにサンプリング幅を大きくして 0.80° にすると, 全体のサンプリング点数が少なくなったために, パラメータが他のサンプリング幅のときとは異なった値に収束してしまい, R_{wp}/R_{exp} が大きくなるだけでなく, Durbin-Watson 比が低下してしまう. 以上から, R_{wp}/R_{exp} 及び Durbin-Watson 比の値からみてサンプリング幅 0.64° の場合にはフィッティングが上手いき, かつ推定標準偏差の信頼性も高いと考えられる. 図 6 は 0.64° の場合の結果である.

7. 電気化学的リチウムの挿入

参照極, 対極に金属リチウム, 電解液として 1 mol/l の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を用いて試料にリチウムを電気化学的に挿入した. 一定電流を流した後に開回路にして, 試料内でのリチウムの濃度勾配がなくなるよう十分時間が経過してから電位を測定した. このような電位は開回路電位 (OCV, open circuit voltage) と呼ばれ, ほぼ平衡状態での電位と見なされる.

こうして測定したリチウムの電気化学的挿入における開回路電位を図 8 に示す. いずれの熱処理試料も電位の傾きの異なる領域 (Li^+/Li に対して 3.0 V 及び 2.3 V 前後) があり, 3.0 V 付近の電位挙動は熱処理による影響が見られない. リチウム原子は酸素原子の周りに位置すると考えられるので, 構造モデルに基づくと二重結合性酸素付近と $\text{VO}_{1.5}$ 層の酸素を平面四配位とする位置とがリチウムの占める位置としてふさわしい (図 9). また熱処理により層間距離や水分子の量が変化するが, 平面四配位位置はほとんど影響を受けないと期待される. したがって, 3.0 V 付近で平面四配位位置に, 2.3 V 前後で頂点酸素付近にリチウムが挿入されると考えられる. また, $4.0 \sim 2.0 \text{ V}$ の範囲での

リチウム挿入量は 100°C 熱処理を施した試料で最も小さく, 200°C 処理により増大している. このような挙動については, 本実験での電位範囲では挿入限界に達しておらず, 各サイトのサイト数が不明なため現時点では明らかではないが, 100°C 処理試料のリチウム挿入量の減少は, 層間距離の縮小によりリチウムの占有可能位置が減少するためであり, 200°C 熱処理試料では二重結合性酸素付近の水分子の脱離により, リチウム挿入サイトが増大したためと考えられる.

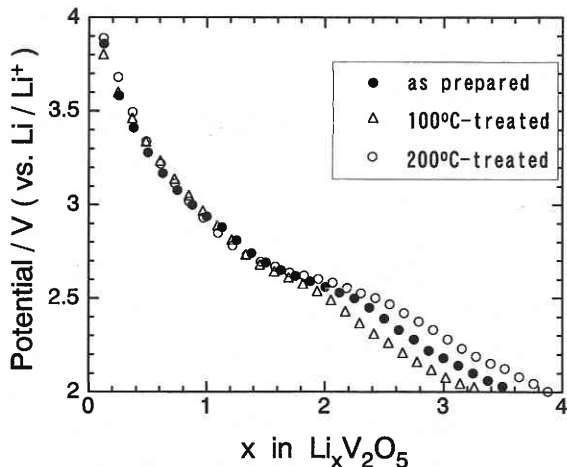


Fig. 8 Relationship between potential and inserted lithium amount of vanadium oxide gel treated at various temperatures.

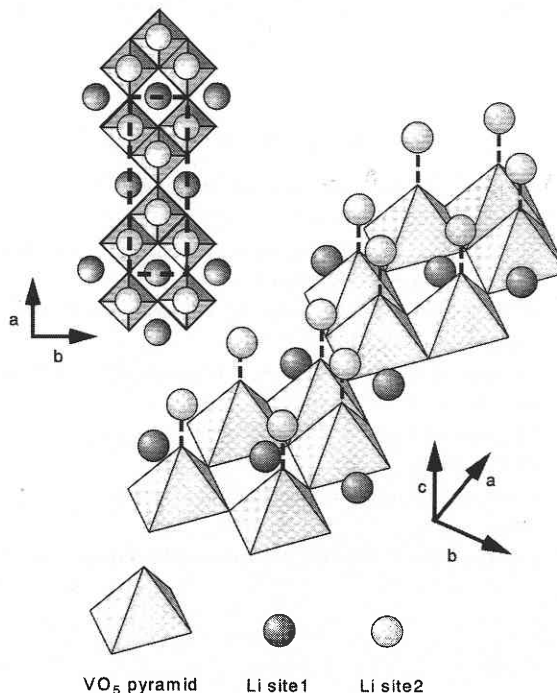


Fig. 9 Schematic image of the proposed lithium sites. The site 1 is near the center of four square-planer oxygen atoms, and the site 2 is around apical oxygen atom.

8. お わ り に

非常に簡単ではあるが、構造と熱処理によるリチウムインターカレーション特性の変化について述べたが、サイクル特性やリチウム挿入による構造の変化には触れなかった。

特に電池材料として用いる場合には二次構造の与える影響が大きい。最近、我々は酸化バナジウムゾルを界面活性剤と導電助材用炭素粉末を混合して作製した複合電極が、従来のリチウム二次電池よりも数桁大きな出力密度 (約 20 kW/kg) を持つことを示した。ハイブリッド電気自動車の加速用補助電源での目標値の目安が数 kW/kg とされているので十分大きな値を達成したと言える。

酸化バナジウムゲルは、電池正極としての応用の他にも、ITO ガラスなどの透明電極上に成膜すると、リチウムの挿入引き抜きにより色が変化するので、エレクトロクロミック材料となる。また、ガラスなどの透明基板上に成膜した後、適切な条件で熱処理すると、気温の上昇により 67°C 以上で自動的に赤外光を制限するユニークな VO₂ 薄膜を得ることができる。VO₂ 薄膜はスパッタリングなどでも得られるが、V₂O₅ キセロゲルを用いれば大規模な装置を必要としない。過酸化水素と反応するタングステン、モリブデンなどの添加により、室温或いはそれ以下に T_c (転移温度) を持つ V_{1-x}M_xO₂ (M = W, Mo) を容易に得ることも成功している。現在我々は、W, Mo 以外の金属や、二種以上の金属を同時にドーピングしており興味ある結果も得ている。

(2000 年 9 月 26 日受理)

参 考 文 献

- 1) A. Ditte, C. R. *Acad. Sci. Paris*, **101**, 698 (1885).
- 2) 熊谷直昭, 丹野和夫 電化, **48**, 432 (1980).
- 3) R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. chem.*, **277**, 359 (1990).
- 4) R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 81 (1991).
- 5) M. Ugaji, M. Hibino and T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3664 (1995).
- 6) M. Hibino, M. Ugaji, A. Kishimoto and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **79**, 239 (1995).
- 7) J. J. Legendre and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 75 (1983).
- 8) J. J. Legendre, P. Aldebert, N. Baffier and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 84 (1983).
- 9) T. Yao, Y. Oka and N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2**, 337 (1992).
- 10) T. Yao, Y. Oka and N. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 669 (1992).
- 11) E. Z. Muller, *Chem. Ind. Kolloide*, **8**, 302 (1912).
- 12) N. Gharbi, C. R'Kha, D. Ballutad, M. Michaud, J. Livage, J. P. Audiere and G. Schiffmacher, *J. Non-cryst. Solids*, **46**, 247 (1981).
- 13) S. Kittaka, S. Sasaki, N. Ogawa and N. Uchida, *J. Solid State Chem.*, **76**, 40 (1988).
- 14) J. F. Hazel and R. Santini, *J. Phys. Chem.*, **57**, 681 (1953).
- 15) J. Lemerle, L. Nejem and J. Lefebvre, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 17 (1980).
- 16) S. Hioki, T. Oishi, K. Takahashi and T. Nakazawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**, 617 (1989).
- 17) M. Hashimoto, M. Misono, M. Hibino, J. Oi and T. Kudo, *Polyhedron*, **12**, 2745 (1993).
- 18) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, **59**, 693 (1941).
- 19) P. Aldebert, H. W. Haeslin, N. Baffier and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 478 (1984).
- 20) S. Kittaka, Y. Ayatsuka, K. Ohtani and N. Uchida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 3825 (1989).
- 21) S. Stizza, M. Benfatto, A. Bianconi, J. Garcia, G. Mancini and C. R. Natolli, *J. Phys. (Paris)*, **47-C8**, 691 (1986).
- 22) S. Stizza, G. Mancini, M. Benfatto, C. R. Natolli, J. Garcia and A. Bianconi, *Phys. Rev.* **B40**, 12229 (1989).
- 23) Y. Oka, T. Yao and N. Yamamoto, *Seramikku Ronbunshi*, **98**, 1356 (1990).
- 24) T. Yao, Y. Oka and N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2**, 331 (1992).
- 25) J. E. Post and D. L. Bishi, "Modern Powder Diffraction," ed. by D. L. Bish and J. E. Post, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., Chap. 9.
- 26) 例えば, 泉富士夫, 応用物理, **59**, 2 (1990); 泉富士夫, 鉱物学雑誌, **17**, 37, (1985); 泉富士夫, 日本結晶学会誌, **27**, 23 (1985).
- 27) F. Izumi "The Rietveld method" ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- 28) S. A. Howard and K. D. Preston, "Modern Powder Diffraction," ed. by D. L. Bish and J. E. Post, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., Chap. 8.
- 29) R. C. Reynolds, "Modern Powder Diffraction," ed. by D. L. Bish and J. E. Post, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., Chap. 6.
- 30) 森口繁一, 宇田川釘一, 一松信, "数学公式Ⅲ", p. 82 岩波書店 (1993).
- 31) R. J. Hill and J. C. Madsen, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 10, 1986.
- 32) R. J. Hill and H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 356, 1987.