研究解説

バナジウム酸化物ゾルの光によるキャラクタリゼーション

—新型リチウム電池の開発を目指して—

Characterization of Vanadium Oxide Sol as a Starting Material for Cathodes of a Novel Li Battery by Optical Techniques

渡邉　崇*・池田雄次**・日比野光宏***・工藤徹一****
細田真妃子*****・酒井啓司*・宮山　勝*
Takashi WATANABE, Yuji IKEDA, Mitsuhiro HIBINO, Tetsuichi KUDO,
Maiko HOSODA, Keiji SAKAI and Masaru MIYAYAMA

1. 緒　言

電気自動車や燃料電池車などに搭載する補助電源としてスーパーキャパシタと呼ばれる新たな電源デバイスが議論されている．装置重量が軽く，大容量エネルギーの貯蔵が可能であり，発進時や加速時には瞬時に大きなエネルギーが取り出せることが要求される．すなわち，高エネルギー密度と高出力密度の両方の条件が要求される．

スーパーキャパシタ実現のアプローチとしては，二次電池を高出力密度化する方法と電気化学キャパシタを高エネルギー密度化する方法が議論されてきた．我々はリチウム二次電池が，電気化学キャパシタに比べ高エネルギー密度であるのと同時に，他の電池と比べ高い電池電圧を示すことから，その出力密度を向上することによりスーパーキャパシタとして要求される条件を満たす新型電池の開発を目指してきた．

リチウム二次電池の電極はリチウムインターカレーションホストとして機能する物質で構成される．そして，リチウム原子がそのインターカレーションサイトに脱挿入されるときに伴う酸化還元反応を利用して電池として機能する．代表的な正極材料としてはコバルト酸化物やマンガン酸化物等が知られているが，電池電圧の高さとインターカレーション反応の可逆性とを兼ね備える非晶質酸化バナジウムが有望である．

我々はある溶液プロセスにより従来のリチウム二次電池用電極よりも高出力密度で充放電可能なV_2O_5/カーボン複合電極（正極）を作製することに成功した．その電極はリチウム挿入量をほとんど損なうことなく従来の酸化バナジウム電極と比較して100倍程度の電流密度で放電可能である．その構造は図1に示すようなカーボン粒子の凝集体（アグロメレート構造体）が100 nm以下のV_2O_5ゲル層で覆われたものがニッケル基板表面を覆っていると考えられる．しかし，「どのような過程によりその複合体が形成されるのか？」，また「カーボン表面のV_2O_5層の構造はいかなる構造なのか？」は不明である．さらに，電極作製プロセスの途上でゾルが調製されるが，そのゾル溶液中ではV_2O_5の一次構造がさらに高次構造を形成し，その構造がコロイド粒子として振る舞う．そして，その高次構造の形態が電極の電化学的性能に影響を及ぼすと考えられる．

これらの疑問に答えることに加え，電極のさらなる性能向上を実現すべく，近年発展のめざましいレーザー光源を利用した手法を用いてゾルのキャラクタリゼーションを行った．その理由はこれらの新しい手法はゾル中のデリケートなV_2O_5コロイド粒子の形態についての多くの情報を直接与えるからである．本稿では，V_2O_5コロイド粒子の形

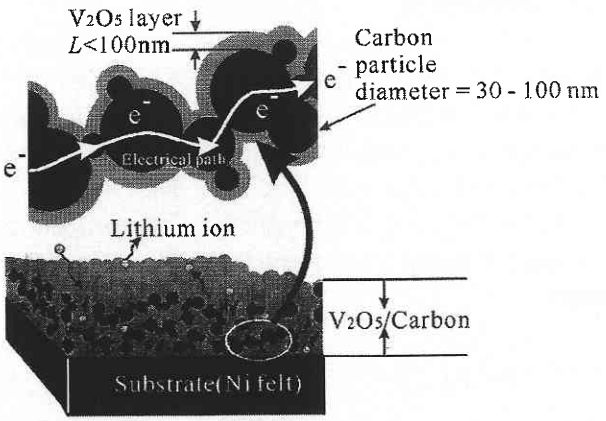

図1　新型リチウム二次電池用V_2O_5/カーボン複合正極の模型

*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
**日本電気株式会社
***東京大学生産技術研究所　物質・生命部門
****東京大学生産技術研究所　名誉教授
*****東京農工大学

態に関するキャラクタリゼーションについての結果と，そのゾルを用いて作製された電極のリチウム挿入量とコロイド粒子の形態との関係を示す．

2. 実　　験

2.1　電極の作製

図2は電極の作製過程を示す．はじめに過酸化水素水と金属バナジウムを反応させることにより，V_2O_5を主成分とするゾルを得た[1]．次に，そのゾルに，水，アセトン，カーボン粉末を加えた．本例の場合，アセチレンブラック（AB）をカーボン粉末として用いた．その直径は10-100 nmである．最後に，ニッケルフェルトをこの混合物に浸し，それを乾燥し，さらに120 °Cで5時間熱処理して，電極を得た．

2.2　電極のキャラクタリゼーション

三電極セルを用いて電極の電気化学的特性を評価した．金属リチウム板を参照極と対極として用いた．1.0 mol/lの$LiClO_4$/炭酸プロピレン溶液を電解質として用いた．放電試験は自動充放電試験装置（北斗電工，HZ-3000）を用い，電流密度に対するリチウム挿入量の依存性を2.0～3.7 V（vs. Li/Li^+）のセル電圧の範囲で調べた．

電極の表面観察は走査型電子顕微鏡（SEM，日立，S-4500）を用いて行った．

2.3　V_2O_5ゾルのキャラクタリゼーション

水溶液系のバナジウムの酸化物については多様な化学種が存在する．室温程度の温度領域では，それらの形成はpHと濃度に依存することが知られている[2]．また，これらの条件に伴いコロイド粒子の構造も変化する．電極の電気化学的性能は電極表面のマイクロまたはメソ構造に依存する．本例の場合にはゾルから電極が作製されることから，ゾル中のV_2O_5コロイド粒子の特徴が電極の構造と電気化学的性能に影響を及ぼすと考えられる．そこで，光を用いた三つのキャラクタリゼーション手法により，コロイド粒子のサイズと密度と形状を見積もった．

2.3.1　動的光散乱法

はじめに，図3に示す装置を用いて動的光散乱測定（DLSM）により粒子サイズを見積もった[3]．光源として出力35 mW，波長632.8 nmのHe-Neレーザー（Research Electro-Optics, Inc., LSRP-3501）を用いた．ゾル溶液で満たしたセル内部に入射光をレンズにより集光した．フォトマルチプライヤにより入射光方向に対して角度θ方向の散乱光強度の時間発展$I(t)$を測定した．$I(t)$から自己相関関数

$$g(\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T I(t)I(t+\tau)dt=\exp(-\Gamma\tau),\quad\cdots\cdots(1)$$

を計算した．ここで，Γは減衰定数であり，

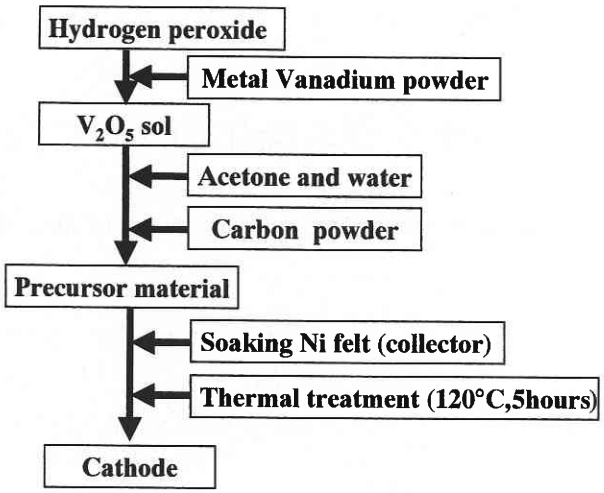

図2　V_2O_5/カーボン複合正極の作製プロセス

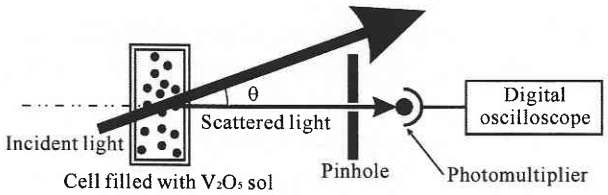

図3　動的光散乱法に用いた装置

$$\Gamma=2Dq^2,\quad\cdots\cdots(2)$$

で与えられる．また，Dはコロイド粒子の溶媒中の拡散係数であり，qは入射光と散乱光の波数ベクトルの差である．コロイド粒子の形状を球形と近似すると，Stokes-Einsteinの拡散に関する関係式から溶媒中のコロイド粒子の拡散係数

$$D=\frac{k_BT}{6\pi\eta a},\quad\cdots\cdots(3)$$

が与えられる．ここで，k_Bはボルツマン定数，Tはゾルの温度，ηは溶媒の粘性率，aは粒子の球形近似半径である．従って，球形近似直径dは

$$d=2a=2\frac{k_BTq^2}{3\pi\eta\Gamma}\quad\cdots\cdots(4)$$

で与えられる．

2.3.2　平均散乱自由行程法

コロイド粒子の密度は平均散乱自由行程（SMFP）の測定により見積もった[4), 5), 6)]．SMFP測定は図4に示す装置を用いて行った．光源はDLSMで用いた光源と同じ出力35 mWのHe-Neレーザーである．光源からの光は光路長x

のゾルで満たされたセルに入射し，セルを透過した光の時間平均強度$\bar{I}$（x）をオプティカルパワーメータ（Coherent, Inc., LaserMate-Q）により測定した．光路長が異なるセルを用意し，それらを用いての光路長依存性を調べた．散乱の強度Sは

$$S(x) = -\ln[T_S(x)] = -\ln\left[\frac{\bar{I}(x)}{\bar{I}_0}\right] \quad \cdots\cdots (5)$$

で与えられる．ここで，T_s（x）は透過，$\bar{I}_0$は入射光の強度を示す．ゾルが十分に希薄ならば，散乱Sは距離xについては

$$S(x) = \varepsilon\zeta x \propto \sigma\zeta x \quad \cdots\cdots (6)$$

で表される関係を満たす．ここで，εは散乱断面積，σは幾何断面積，ζは粒子の数密度である．しかし，残念ながら散乱断面積に関する厳密な関係式が不明なため，コロイド粒子の密度の議論において球形近似と幾何断面積を用いることにする．T_sがe^{-1}となるとき，すなわちSが1のとき，その距離xを平均散乱自由行程と定義する．lとaを用いて粒子の相対密度を

$$\rho \propto \frac{3M_{V_2O_5}C}{8\pi a^3\zeta} = \frac{3M_{V_2O_5}Cl}{8a} \quad \cdots\cdots (7)$$

と定義する．ここで，$M_{V_2O_5}$はV_2O_5の分子量，CはV_2O_5の濃度である．

2.3.3　超音波誘起複屈折法

細長い形状の粒子が媒質中に分散しているとき，室温では熱擾乱により各々粒子はランダムな方向を向いている．そのコロイド溶液内に超音波を伝搬させると，その放射圧により粒子を配向させるトルクが発生し，粒子の方向を揃えることができる．次に，超音波の伝搬を停止させると，熱擾乱により，その配向性は徐々に失われ，コロイド粒子はもとのランダムな方向を向くに至る．コロイド溶液中で細長い粒子の配向が揃っているとき，その溶液は複屈折を示すことが知られている．超音波の伝搬によりコロイド溶液が複屈折を示すか否かを調べることにより，そのコロイド粒子形状が細長い棒状なのか，それとも球形に近い形状なのかが，定性的ながら直接知ることができる．

図5は超音波複屈折率測定に用いた装置を示す[7]．光源はDLSMの光源と同じHe-Neレーザーを用いた．光源からの光は，偏光子，ゾルを満たしたセル，λ/4波長板，検光子の順に通り抜け，フォトマルチプライアに至る．偏光子は超音波の伝搬方向に対して透過光電場の振動方向が45°の方向になるように設置した．λ/4波長板は遅相方向軸と超音波の伝搬方向を揃える方向に設置した．検光子は偏光子とクロスニコルの関係になるように設置した．透過光強度はフォトマルチプライアで測定し，デジタルオシロスコープで記録した．このとき，複屈折率Δnは

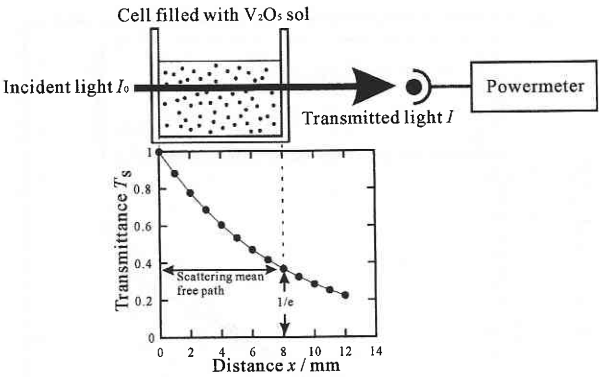

図4　平均散乱自由行程法に用いた装置

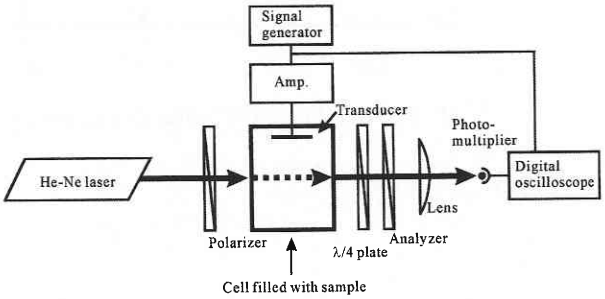

図5　超音波複屈折率測定法に用いた装置

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi l}\sin^{-1}\left(\frac{I_{on} - I_{off}}{I_{off}}\right) \quad \cdots\cdots (8)$$

で与えられる．ここで，λは光の波長（632.8 nm），lはセル光路長，I_{on}とI_{off}は超音波の伝搬時と停止時の透過光強度をそれぞれ示す．超音波については，シグナルジェネレータからのパルス信号を増幅器に送り，そこで増幅された信号がトランスデューサに送り込まれ超音波に変換された．超音波の発生時刻と停止時刻とを記録するために，そのパルス信号もデジタルオシロスコープへ送られた．

3. 結果と考察

3.1　V_2O_5コロイド粒子のサイズと密度

図6の■は水で希釈されたゾル溶液におけるコロイド粒子サイズのゾル濃度依存性を示す．球形近似による粒子の直径はゾル濃度とともに指数関数的に大きくなる．図7の■は粒子の密度のゾル濃度依存性を示す．サイズの濃度依存性とは対照的に，濃度の上昇とともに指数関数的に減少する．このことはV_2O_5の一次構造が空隙を多く含む二次および三次の高次構造（棒状構造またはリボン状構造）を形成することを示唆する[8), 9), 10)]．

図6と図7の○は体積分率33％のアセトンを含むゾル

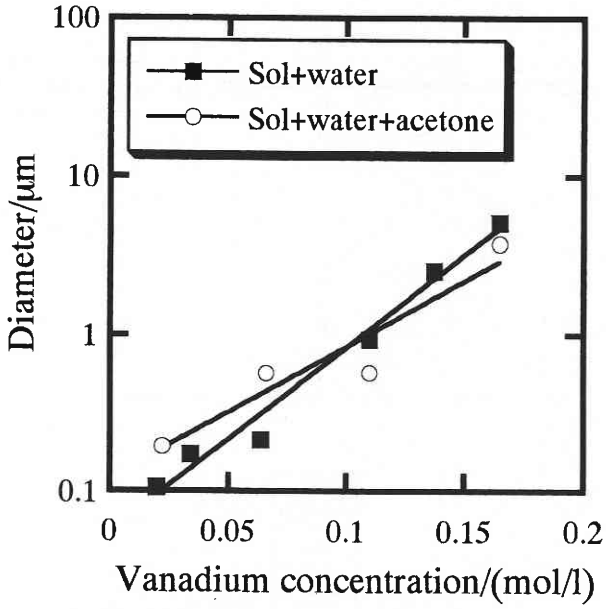

図6　V_2O_5コロイド粒子サイズの濃度依存症
■：純水で希釈，○：純水とアセトンで希釈
（体積分率33％のアセトンを含む）

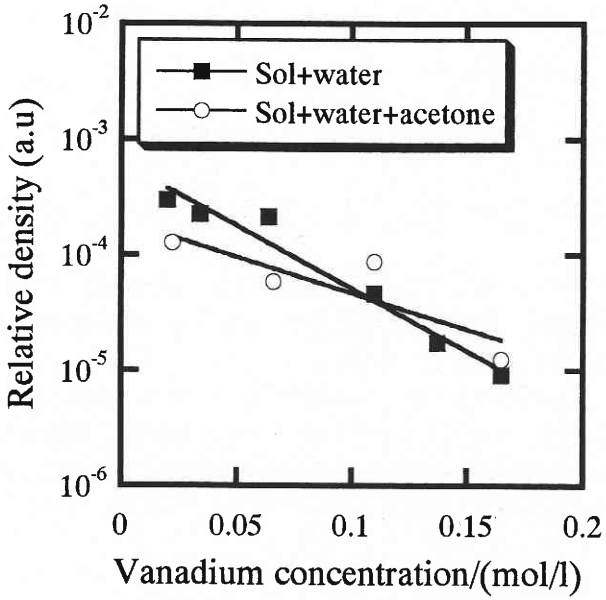

図7　V_2O_5コロイド粒子の相対密度の濃度依存症
■：純水で希釈，○：純水とアセトンで希釈
（体積分率33％のアセトンを含む）

溶液のコロイド粒子サイズとその密度の濃度依存性を示す．水で希釈した場合とほぼ同様の傾向を示し，アセトンの添加がコロイド粒子の構造形成に対してはほとんど影響を及ぼさないことを示す．

図8は超音波誘起複屈折率Δnを示す．振動数は3.1 MHz,

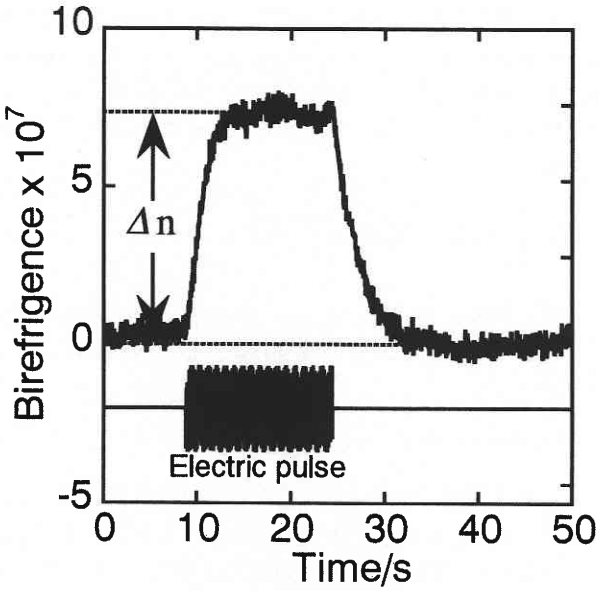

図8　超音波誘起複屈折率の測定例

温度27 °C，ゾル濃度0.03 mol/lである．図中の上段曲線が複屈折率を示し，下段の曲線は超音波発生に用いたパルス信号を示す．超音波の伝搬と同時に複屈折率が誘起される．その後，超音波の伝搬を停止させると，その直後から減衰して行く様子が示されている．このことから，溶液中のコロイド粒子の形状は球形ではなく，細長い棒状粒子が分散していることが直接確認された．

粒子形状を細長い楕円球と近似すると，そのアスペクト比はKuhnの式で与えられ[11]，

$$\omega = \frac{a_e}{b_e} = \sqrt{16\frac{\eta_S}{\phi_V}} \quad \cdots\cdots (9)$$

となる．ここで，a_eは長軸の長さ，b_eは短軸の長さ，η_sはゾルの比粘性率である．体積分率ϕ_vは

$$\phi_V = \frac{C_{V_2O_5 \cdot nH_2O}}{\rho} \quad \cdots\cdots (10)$$

で与えられる．ここで，ρは密度であり，V_2O_5一次構造の層間に挿入された水分子の数nに依存する．$C_{V_2O_5 \cdot nH_2O}$は$V_2O_5 \cdot nH_2O$の濃度である．バナジウム濃度5.5 mol/lの場合，V_2O_5がn＝1.8の水分子を含むとすると，$C_{V_2O_5 \cdot 1.8H_2O}$＝11.6 g/l，ρ＝2.8 g/cm^3，ϕ_vは0.41×10^{-3}となり，ωは7.6×10^1となる．このことは粒子の形状が極めて細長い棒状であることを示す．さらに，$G(\omega)$の因子により修正される拡散係数D_eは

$$D_e = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_e} G(\omega) \quad \cdots\cdots (11)$$

で表される[12]．$G(\omega)$ はアスペクト比の関数であり，$\omega>1$ の細長い楕円球については

$$G(\omega)=\frac{\ln\left[\omega(1+\sqrt{1-1/\omega^2})\right]}{\sqrt{1-1/\omega^2)}} \quad \cdots\cdots(12)$$

で与えられる．$\omega=7.6\times10^1$，$T=298$ K，$\eta=1.0\times10^{-3}$ Pa・s，$D_e=5.20\times10^{-13}$ m^2/s のとき，$a_e=2.1$ μm，$b_e=0.028$ μm なる．この見積もりは安田等[7]の結果とも一致する．

コロイド粒子サイズの濃度依存性は電極作製過程におけるゾルの濃度制御による電極表面構造の制御の可能性を示唆する．

3.2 電気化学的特性

図9はゾル：水：アセトンの混合比が1：1：1の混合液から作製された正極の平衡電位曲線と放電曲線を示す．放電開始前のリチウム原子がインターカレーションサイトに挿入される以前には，リチウムに対する正極の電位は3.7 V程度である．放電を開始すると，リチウムが挿入されるに従い電位が降下する．平衡電位曲線については，電位2.0 Vで約2.5個程度のリチウムがインターカレーションサイトに挿入される．図中に示した4本の放電曲線は，放電時の電流密度を増すと電圧降下の程度が増し，電圧2.0 Vにおけるリチウム挿入量が減少することを示す．

放電時に電解液から V_2O_5 層（図1のカーボン粒子の表面を覆う V_2O_5 表皮部分）に侵入したリチウムは V_2O_5 層の内部を拡散過程によってインターカレーションサイトまで到達する．電流密度大きい場合，拡散過程により侵入してきたリチウムイオンの数を上回る電子が外部回路から送り込まれる．その結果，電子の数に対してリチウムイオンの数が足らないために濃度分極が生じ，電圧降下が生じると考えられる．この電圧降下を制御するには V_2O_5 層の厚さを薄くすることが有効と考えられる．

図10は濃度の異なるゾルから作製された電極について電流密度とリチウム挿入量の関係を示す．25 A/g以下ではこれらの電極間に顕著な差違は認められないが，30 A/g以上では薄いゾル溶液から作製された電極ほどリチウムがより多く挿入される．上述したように，薄いゾル溶液中のコロイド粒子は濃いゾル溶液のコロイド粒子よりも小さい．従って，30 A/gを越える高電流密度では，より小さいコロイド粒子を含む溶液から作製された電極ほど，より多くのリチウムが挿入されることを示す．

放電に伴うリチウムの挿入挙動は V_2O_5 層の拡散過程による現象であることから，放電挙動は V_2O_5 層の厚さにも依存する．小さなコロイド粒子を含むゾル溶液から作製された電極の方が，大きなコロイド粒子を含む溶液から作製された電極よりも，カーボン表面を覆う V_2O_5 層の厚さが薄くなると推測される．その結果，濃度分極が緩和され，

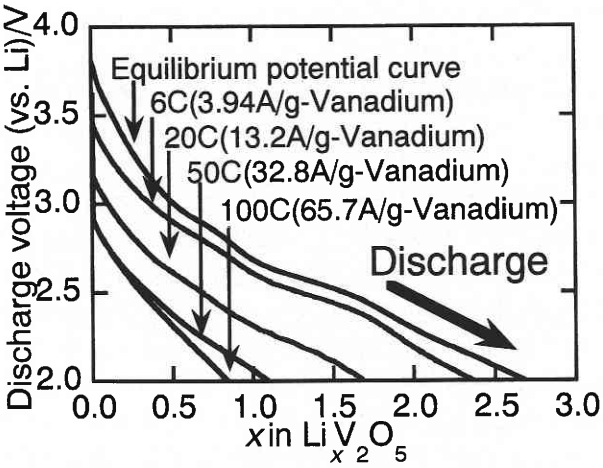

図9　V_2O_5/カーボン複合正極の放電曲線
V_2O_5 sol ： water ： acetone ＝1：1：1

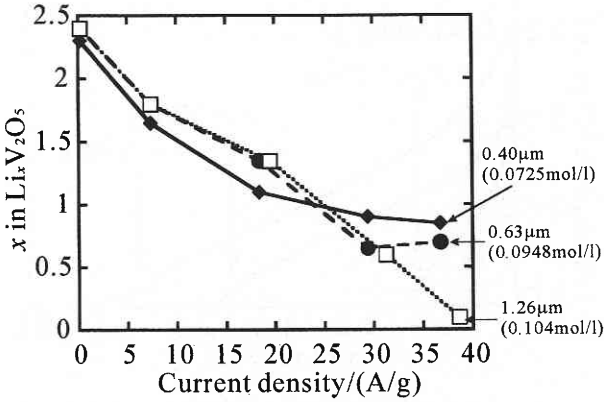

図10　電流密度とリチウム挿入量の関係
V_2O_5：純水：アセトンの組成比：◆1：1：1，
●1：1：0.3，□1：1：0.1

リチウムの挿入量が増したと考えられる．今後，30 A/g以上の電流密度で放電する電極が要求される場合には，ゾル濃度によるコロイド粒子サイズ制御は電極の作製において重要になると考えられる．

3.3 電極の構造

濃度分極による電圧降下を抑制するためには V_2O_5 層の厚さを薄くすればよいので，V_2O_5 層の厚さを把握することが重要である．そこで，本例の電極についてカーボン粒子の表面が一様な厚さの V_2O_5 層で覆われていると仮定し，その平均の厚さ L_h を見積もってみた．L_h は

$$L_h=\frac{1}{A_S\,\rho_{V2O5}}\times\frac{w_{V2O5}}{w_{AB}} \quad \cdots\cdots(13)$$

で与えられる．ここで，ρ_{V2O5} は V_2O_5,の密度，w_{V2O5}/w_{AB} はカーボンに対する V_2O_5 の重量比，A_s はカーボンの比表

面積である．$\rho_{V_2O_5}=2.8\ \mathrm{g/cm^3}$，$A_S=68\ \mathrm{m^2/g}$[13]，$w_{V_2O_5}/w_{AB}=1.0/1.3$ のとき，L_h は4.0 nmとなる．

V_2O_5 層の厚さについての簡単なモデルと拡散方程式の解により，定電流密度で放電を行う場合の放電極線（V_2O_5 層の厚さとリチウム挿入量の関係）のシミュレーションを行った[14]．図11にそのシミュレーションの例を示す．$Li_xV_2O_5$ の x と L_h を変数として実験で得られた放電曲線とシミュレーションにより得られた放電曲線を比較すると，本例の電極については V_2O_5 がカーボン粒子凝集体の表面を厚さ100 nm，被覆率10％相当すると考えられる．この被覆率は「一様な被覆」とは言い難く，より均一な厚さで被覆すれば放電性能がさらに向上することが予想される．

図12は本例の電極作製法で作製した電極の表面構造を示すSEM像である．直径100 nm程度の多数の突起状構造が認められる．SEM像から試料の化学組成を類推することは不可能であるが，形態から判断して直径10-100 nmのサイズ分布のある粒子状物質がカーボン粉末であり，不規則なアモルファス状塊が V_2O_5 であると推測される．不均一な厚さの V_2O_5 で覆われたカーボン粒子がニッケルフェルトの表面を覆っていると推測される．SEM像には棒状粒子の存在は認められず，V_2O_5 コロイド粒子がカーボン表面を被覆する際に，コロイド粒子の構造が崩壊していることを示す．

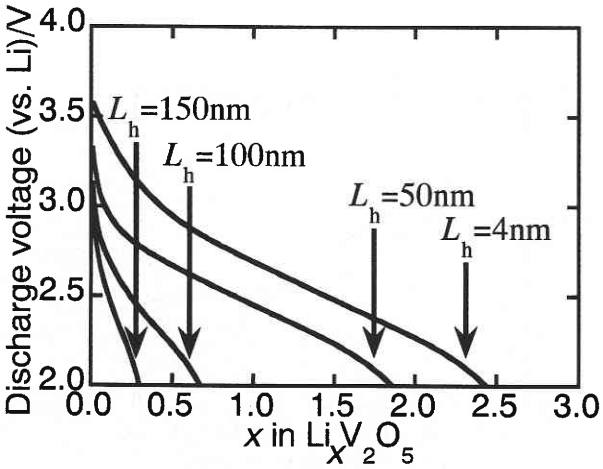

図11　リチウムイオンの V_2O_5 層中の拡散モデルに基づき計算された放電曲線（シミュレーション）
電流密度100 C（65.7 A/g-Vanadium）で計算した例

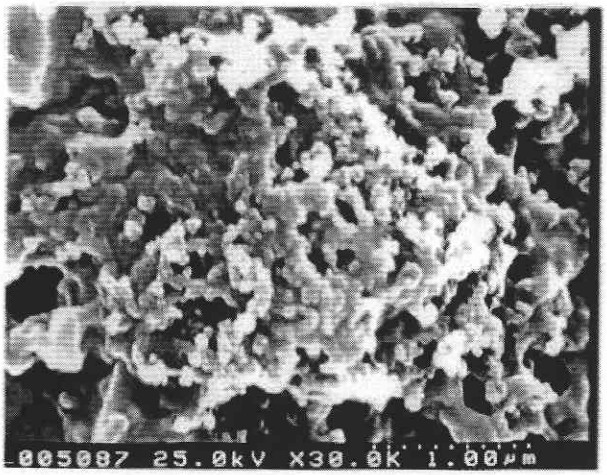

図12　V_2O_5 カーボン複合電極のSEM像
V_2O_5 sol：water：acetone＝1：1：1，倍率30000倍

本例の電極作製過程においてカーボン粉末のゾルへの分散性を促すためにアセトンが加えられたが，アセトン添加はカーボン粉末の分散性促進に加え，その機構は不明ながらカーボンと V_2O_5 の親和性を向上させるためにも重要な役割を担っていると考えられる．もしその親和性が何らかの適切な手段により向上させることが可能ならば，カーボン粒子凝集体を一様な厚さの V_2O_5 層で被覆することが可能であると考えられる．被覆性を改善した V_2O_5/カーボン複合体を用いた電極については30 A/g以上の高電流密度において本例で示した電極よりもさらに多くのリチウム挿入量が期待される．

4. ま　と　め

V_2O_5 ゾルを用いた V_2O_5/カーボン複合電極を作製するプロセスを開発した．ここでカーボン粉末のゾルへの分散性を促すためにアセトンの添加が重要である．

ゾル中のコロイド粒子の形状は細長い棒状であり，そのサイズは濃度に依存することが示され，濃度が濃いほど粒子サイズが大きくなることがわかった．

V_2O_5/カーボン複合電極のインターカレーションサイトへのリチウム挿入挙動はゾル濃度に依存することがわかった．濃度の薄いゾル溶液から作製した電極ほど，すなわち小さなコロイド粒子を含む溶液から作製した電極ほど，大電流密度でより多くのリチウムが挿入されることがわかった．リチウム挿入量はコロイド粒子サイズをある程度反映した結果であると考えられるが，電極表面構造のSEM観察において，ゾル溶液中の棒状 V_2O_5 コロイド粒子の形態的特徴に由来する構造は見出されないことから，コロイド粒子サイズがカーボン粒子表面の V_2O_5 の構造を直接決定しているわけではないと考えられる．

今後，棒状コロイド粒子のアスペクト比の濃度依存性，電極の電気化学的性能とそれとの相関，さらに電極の組成分布等について検討して行く予定である．

（2001年7月10日受理）

参　考　文　献

1)　M. Hibino, M. Ugaji, T. Kudo, Solid State Ionics **79**, 239 (1995).

2) C. F. Baes, R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley (1976), p. 197.
3) B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic light scattering", John Wiley (1976), p. 53.
4) G. Maret, P. E. Wolf, Z. Phys., **B65**, 409 (1987).
5) P. D. Kaplan, A. D. Dinsmore, A. G. Yodh, D. J. Pine, Phys. Rev. E, **50**, 4827 (1994).
6) S. J. Nilsen, A. P. Gast, J. Chem. Phys., **101**, 4975 (1994).
7) K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 2901 (1994).
8) J. Livage, Chem. Mater., **3**, 578 (1991).
9) W. Heller, "Polymer Colloids II; E. Fitch Ed.", Plenum Press, New York (1980), p. 153.
10) T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, J. Matter. Chem., **2**, 337 (1992).
11) W. Kuhn, Z. Phys. Chem., **A161**, 1 (1931).
12) F. Perrin, "J. de Phys. et Rad" V (1934)p. 497, VII (1936) p. 1.
13) Denki Kagaku Kogyo Ltd. "Denka black catalogue (in Japanese)", (1999).
14) T. Kudo, Y. Ikeda, T. Watanabe, M. Hibino, M. Miyayama, H. Abe, and K. Kajita, Solid State Ionics, submitted.