バナジウムブロンズの構造と電気化学特性に対するNb含有の効果

陳 路, 金子 吉一*

Effect of Addition Nb on Electrochemical Property and Structure of Vanadium Bronzes

Lu CHEN and Yoshikazu KANEKO*

Received November 25, 1997; Accepted May 13, 1998

The layer structure phase, $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ and the tunnel structure phase, $\beta\text{-M}_x\text{V}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Li}, \text{Ca}$) were synthesized by molten salts electrolysis in the electrolytic bath of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ melts, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ melts and so on. The effect of the addition of niobium to vanadium bronzes on electrochemical properties was studied. The layer phase represents a higher electrical conductivity and a higher reversibility for Li^+ ions electrochemical insertion in 1 mol dm^{-3} LiClO_4/PC (propylene carbonate) electrolytes, compared with no niobium-doped $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ phase.

1 緒 言

近年、高性能二次電池の研究開発が盛んに行われている。 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Cu}$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ などのバナジウムブロンズはリチウムイオン二次電池の電極材料としてよく研究されているが¹⁻³⁾, リチウムイオンの固体のマクロ空間へのインターカレーションに伴う固体マトリックスの特性変化はまだよく理解されていない。一般に, V_xO_y のホストに挿入したゲストイオンの種類によって結晶構造や電気伝導度, 電極反応特性などが変化する⁴⁾。同じ結晶構造を有するより高いリチウム含有量のブロンズでは, より高い電気伝導度を持っていることが認められている⁵⁾。

本研究ではニオブ (Nb) 含有バナジウムブロンズを溶融塩電解によって合成し, 層状構造を有する $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ とトンネル構造を有する $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ にニオブを含有すると構造および電気化学特性がいかに変化するかを検討した。

2 実 験

2.1 溶融塩電解によるバナジウムブロンズの合成

Table 1 と 2 に示すようにバナジウムブロンズは $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ {2:1:0.05 (モル比)} 系, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O-AgCl-Nb}_2\text{O}_5$ {2:1:0.05 (モル比)} 系などの十種類の約 180 g 溶融塩電解浴を用いて合成した。

山梨大学工学部 (〒400-0016 甲府市武田 4-3-11) Faculty of Engineering, Yamanashi University (Kofu, Yamanashi, 400-0016, Japan)

Key Word: Electrolysis, Molten Salt, Vanadium Bronze, Cathode Materials

℃において電解合成した。試薬はいずれも市販特級品をそのまま後用した。結晶合成に際しては白金か金線 (直径 0.5 mm) を陰極として, 容器は白金製のつば (直径 55 mm, 深さ 120 mm) を用い, 炭素棒を陽極 (直径 7 mm) として $-0.5\text{ V} \sim -1.5\text{ V}$ の異なった電圧で定電圧電解を行った。電解に際しては既に報告⁶⁾ されている電解装置と同様なものを用い, 電解する前に, ポテンシオガルバノスタットを用いて溶融塩中のバナジウムイオンの酸化還元電位を測定した。電析物は電解終了後, 陰極を溶融電解浴から引き上げ, 冷却して電極の表面から採取した。電析物中の溶剤などの不純物は酸, アルカリおよび水によって洗浄した。そして得られた電析結晶は X 線粉末回折 (XRD), 赤外吸収スペクトル (FT-IR) および化学分析 (ICP) などによって化学組成の決定と化学構造の評価を行った。熱分析は空気雰囲気下, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 900°C まで昇温させ, 参照試料にはアルミナを用い, 示差熱重量分析装置 (TG-DTA) で測定した。

2.2 電気伝導度の測定

電気伝導度測定には電析結晶の粉末を加圧成形した密度約 $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ のペレット (直径 10 mm, 厚さ 1 mm) を用いた。ペレットには銀ペーストを付けたリード線を引いて 300°C 窒素ガス雰囲気中で一時間程度焼結した後, 直流 4 端子電位計 (HECS-929 C) を用いて室温から 120°C まで測定した。

2.3 PC 溶液中でのサイクリックボルタモグラム

溶融塩電解で得られたバナジウム電析結晶中へのリチウムイオンの出入に伴う電気化学反応の質および電極材

Table 1 Electrolysis condition and chemical composition of the layer structure products.

Electrolytic bath (molar ratio)	Temp. (°C)	Voltage (V)	Current density ($\times 10^3$ A. cm $^{-2}$)	Time (hr)	Product
V ₂ O ₅ +Li ₂ CO ₃ (2:1)	710	-1.5	-0.76 $\rightarrow$ -1.17	2	Li _{0.36} V ₃ O ₈
V ₂ O ₅ +Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ (2:1:0.05)	710	-1.5	-0.76 $\rightarrow$ -1.02	2.5	Li _{1.0} V _{2.6} Nb _{0.4} O ₈
(2:1:0.1)	710	-1.3	-0.46 $\rightarrow$ -0.58	2.5	Li _{1.18} V _{2.52} Nb _{0.48} O ₈
(2:1:0.2)	710	-1.2	-0.31 $\rightarrow$ -0.51	2.5	Li _{1.29} V _{2.27} Nb _{0.73} O ₈

Table 2 Electrolysis condition and chemical composition of the tunnel structure products.

Electrolytic bath (molar ratio)	Temp. (°C)	Voltage (V)	Current density ($\times 10^3$ A. cm $^{-2}$)	Time (hr)	Product
Ag ₂ O+V ₂ O ₅ (1:10)	695	-1.5	-0.76 $\rightarrow$ -1.53	3	β -Ag _{0.2} V ₂ O ₅
Ag ₂ O+V ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅ (1:10:1.5)	780	-1.5	-0.51 $\rightarrow$ -0.71	2	β -Ag _{0.2} V ₂ O ₅ +V ₃ Nb ₁₇ O ₅₀
Ag ₂ O+V ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅ +AgCl (0.2:10:0.5:1)	730	-1.5	-0.31 $\rightarrow$ -0.66	2	β -Ag _{0.2} V _{1.7} Nb _{0.3} O ₅
V ₂ O ₅ +CaCO ₃ +Nb ₂ O ₅ (5:1:0.2)	720	-0.5	-0.76 $\rightarrow$ -1.07	2	β -Ca _x V _{2-y} Nb _y O ₅
V ₂ O ₅ +Li ₃ PO ₄ + Nb ₂ O ₅ +Li ₂ CO ₃ (10:1:0.5:1.6)	695	-1.5	-0.51 $\rightarrow$ -0.66	3.5	β -Li _{0.2} V _{1.6} Nb _{0.4} O ₅
V ₂ O ₅ +Li ₃ PO ₄ (10:2)	720	-2.0	-1.02 $\rightarrow$ -1.22	2.5	β -Li _{0.24} V ₂ O ₅

料の可逆性を調べるため、サイクリックボルタモグラムの測定を $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{PC}$ (プロピレン炭酸塩) 電解質を用い、得られた針状結晶を作用電極とし、Ag/AgCl を参照電極として測定した。

3 結果と考察

3.1 電解条件と電析結晶の化学組成

Table 1 と 2 に電解浴の化学組成と電解条件および陰極生成物を示す。陰極生成物として、Li_{0.36}V₃O₈ の結晶が V₂O₅-Li₂CO₃ より、Li_{1.0}V_{2.6}Nb_{0.4}O₈ の結晶が V₂O₅-Li₂CO₃-Nb₂O₅ 系の電解浴より得られた。電析結晶中のニオブの含有量は電解浴中の Nb₂O₅ の溶解量の増加に従って増加し、ニオブ含有量の増加に従って電析結晶中のリチウム含有量も増加する傾向がみられる。類似した傾向は層状構造を持ったガンマーバナジウムブロンズにおいてもモリブデン含有によってリチウム

含有量が増加した γ -Li_{1.2}V_{1.9}Mo_{0.1}O₅ が得られることを既に報告した⁴⁾。一方、ベーターバナジウムブロンズでは β -Ag_{0.2}V_{1.7}Nb_{0.3}O₅ や β -Li_{0.2}V_{1.6}Nb_{0.4}O₅ の化学組成を有する電析結晶が得られ、Nb 含有による銀やリチウム含有量の増加は認められない、層状構造を有する Li_xV₃O₈ や γ -Li_xV₂O₅ においてはニオブ含有によるリチウム含有量も増加が認められるが、トンネル構造を有する、ベーターバナジウムブロンズではニオブ含有によってもリチウムや銀の含有量の増加が認められなかったのは、トンネル構造では比較的構造が安定で歪みによって銀やリチウムイオンを取り込むことが困難なためと考えられる。

3.2 電析結晶の XRD

Fig. 1 と 2 には溶融塩電解により得られた Li_xV_{3-y}Nb_yO₈ と β -Ag_{0.2}V_{1.7}Nb_{0.3}O₅ の XRD パターンを示す。Li_{1.29}V_{2.27}Nb_{0.73}O₈ の (100) 反射ピークの 2θ は

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Li}_x \text{V}_{3-y} \text{Nb}_y \text{O}_8$ synthesized by molten salts electrolysis at 710°C for 2.5 hours. (A) $\text{Li}_{1.29} \text{V}_{2.28} \text{Nb}_{0.72} \text{O}_8$, (B) $\text{Li}_{1.18} \text{V}_{2.52} \text{Nb}_{0.48} \text{O}_8$, (C) $\text{LiV}_{2.6} \text{Nb}_{0.4} \text{O}_8$.

Nb含有量の増加に従って 13.90° から 13.82° にシフトした。これに類似した反射ピークのシフトは $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_2 \text{O}_5$ にNb含有した $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_{1.7} \text{Nb}_{0.3} \text{O}_5$ においても見られる。Table 3は文献値¹⁰⁾と試料の格子定数を示すトンネル構造の $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_2 \text{O}_5$ はNbの含有によってa軸とc軸が大きくなることが $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_{1.7} \text{Nb}_{0.3} \text{O}_5$ の格子定数の測定値より認められる。しかし、層状構造をもった $\text{Li}_x \text{V}_{3-y} \text{Nb}_y \text{O}_8$ と $\text{Li}_x \text{V}_3 \text{O}_8$ の格子定数は $\text{Li}_{1+x} \text{V}_3 \text{O}_8$ 値との変化は認められない。よって、トンネル構造のものがニオブ含有によって層状構造のものより変形しやすいといえる。

Fig. 2 XRD pattern of $\beta\text{-Ag}_{0.3} \text{V}_{1.7} \text{Nb}_{0.3} \text{O}_5$ and $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_2 \text{O}_5$ synthesized by molten salts electrolysis. (A) $\beta\text{-Ag}_{0.3} \text{V}_{1.7} \text{Nb}_{0.3} \text{O}_5$, (B) $\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_2 \text{O}_5$.

3.3 電析結晶の赤外吸収スペクトル

Fig. 3は $\beta\text{-M}_x \text{V}_{2-y} \text{Nb}_y \text{O}_5$ と $\beta\text{-M}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ および $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ の赤外吸収スペクトルを示す。いずれのベーターバナジウムブロンズにおいてもNb含有によって 820 cm^{-1} 付近に新たな吸収帯が現れる。この吸収帯は(A)の酸化ニオブの吸収帯とはほぼ一致し、Nb-Oの伸縮振動による吸収帯と見なされる。しかしエネルギーの低い吸収帯領域ではスペクトルの変化は見られず、Ag, Li, Caなどによる 1000 cm^{-1} 付近に 10 cm^{-1} より小さなバンドシフトが認められる。バナジウムブロンズの 1013 cm^{-1} と 992 cm^{-1} はそれぞれ $\text{V}^{5+}=\text{O}$ と $\text{V}^{4+}=\text{O}$ の吸収帯として報告されているので⁷⁾ Ag, Li, Caなどの含有量及び種類がバナジウムの原子価の存在比に影響することが認められる。

Fig. 4は $\text{Li}_x \text{V}_3 \text{O}_8$ と $\text{Li}_x \text{V}_{3-y} \text{Nb}_y \text{O}_8$ の赤外吸収スペクトルを示す。Fig. 3に示したベーターバナジウムブロンズと異なり、層状構造の $\text{Li}_x \text{V}_3 \text{O}_8$ と $\text{Li}_x \text{V}_{3-y} \text{Nb}_y \text{O}_8$ とは 830 cm^{-1} に特徴的なV-Oの吸収帯が認

Table 3 Lattice constant of vanadium bronzes.

	Lattice constant			
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
$\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_2 \text{O}_5$	10.063	3.611	15.365	109.71
$\beta\text{-Ag}_{0.2} \text{V}_{1.7} \text{Nb}_{0.3} \text{O}_5$	10.113	3.625	15.413	109.67
$\beta\text{-Ag}_{0.35} \text{V}_2 \text{O}_5$ (reference)	10.043	3.6046	15.339	109.71
$\text{LiV}_{2.6} \text{Nb}_{0.4} \text{O}_8$	6.673	3.611	12.045	107.75
$\text{Li}_{1.29} \text{V}_{2.28} \text{Nb}_{0.72} \text{O}_8$	6.682	3.618	12.06	107.6
$\text{Li}_x \text{V}_3 \text{O}_8$	6.681	3.612	12.01	107.7
$\text{Li}_{1+x} \text{V}_3 \text{O}_8$ (reference)	6.68	3.60	12.03	107.8

Fig. 3 Infrared spectra of the tunnel structure products. (A) Nb_2O_5 , (B) $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, (C) $\beta\text{-Li}_{0.28}\text{V}_{1.62}\text{Nb}_{0.38}\text{O}_5$, (D) $\beta\text{-Ag}_{0.2}\text{V}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_5$, (E) $\beta\text{-Ca}_x\text{V}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_5$.

められる。Nb-Oの伸縮振動の吸収帯もこの吸収帯に近いので比較的多量のニオブ含有量にもかかわらず明確なNb-Oの吸収帯は現れなかった。しかしNb含有によって $\text{V}^{5+}=\text{O}$ と $\text{V}^{4+}=\text{O}$ の吸収帯と見なされる 1000 cm^{-1} と 960 cm^{-1} の吸収強度の相対的な比率の変化が認めら

Fig. 4 Infrared spectra of the layer structure products. (A) $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, (B) $\text{Li}_{1.29}\text{V}_{2.27}\text{Nb}_{0.73}\text{O}_8$.

れる。これは四価のバナジウムの増加がNb含有の効果としてのリチウム含有量の増加によってもたらされると考えられる。

3.4 $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ と $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の示差熱重量分析結果

Fig. 5は $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ の結晶と $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の結晶の示差熱重量同時測定結果を示す。 $\text{Li}/(\text{Li}+\text{V})$ の値は $0.28\sim 0.36$ である $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ は 100°C 以上で水分の蒸発による重量減少、 400°C 以上でバナジウム四価から五価への酸化反応によって酸素の吸収による重量増加および 560°C と 600°C での相転移による熱ピークが現れた。一方、 $\text{Li}/(\text{Li}+\text{V})$ の値は 0.11 である $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ は 600°C と 640°C に熱ピークが見られ、Nbの添加によって相転移温度が約 40°C 低下することが認められた。Fig. 6の状態図¹¹⁾において見られるように

Fig. 5 TG/DTA for $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ and $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ heated at $+10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air.

$\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の分解溶融点が 600°C , 560°C に共晶点があることから, $\text{Li}/(\text{Li}+\text{V})$ の値が $0.28 \sim 0.36$ の $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ では Fig. 6 の状態図のガンマー (γ') に対応した組成の電析結晶が得られたものとおもわれる。

3.5 $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ と $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の電気伝導度

Fig. 7 でバナジウムブロンズの電気伝導度の温度の依存性を示す。電気伝導度は室温において $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ で $3.16 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$, $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ で $2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であった。これらの値は 112°C で $5.62 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ と $1.51 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ に増加する。Mo を含有する $\gamma\text{-Li}_{1.2}\text{V}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_5$ の電気伝導度は室温で $2.75 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であると報告されているが⁶⁾, Nb を含有した層状構造のバナジウムブロンズの電気伝導度は Nb 含有の効果と比較的大である。しかし $\beta\text{-M}_x\text{V}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_5$ では Nb 含有によって変化が認められなかった。測定される電気伝導度はイオンと電子の混合伝導度と見なされる。Nb と V のイオン半径が近いので $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の V サイトが Nb によって置換され, 電気伝導度の増加に寄与すると考えられる。

Fig. 6 Li-V-O phase diagram.

Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity.

3.6 $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ と $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の PC 溶液中でのサイクリックボルタモグラム

Fig. 8 に PC 溶液中での $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ の電析結晶のサイクリックボルタモグラムを示すように -1.2V において 1 つの還元過程の後に電圧のプラス側に酸化過程が観察できなかった。これは, PC 溶液中で $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 結晶格子中に挿入された Li^+ イオンが貴の電位で放出されにくいことを示し, 電気化学過程が不可逆と見なされる。しかし, Fig. 9 で示すように Nb 含有によって可逆的な電気化学過程に変化した。電流-電位曲線において, $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ 中のバナジウムの五価から四価への還元による -0.3V と -1V の二つのピークが認められる。酸化過程においても二つのピークが認められ, 還元過程と酸化過程のピークがほぼ対称関係にあることから $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ の間の電気化学過程が可逆的であると見なされる。 V_2O_5 に関する研究⁹⁾ によるとこの過程は, 反応式 (1) によって記述されるような, 結晶格子へのリチウムイオンの出入に相当すると考えられる。

一方, トネル構造 $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ においては可逆的な Li^+ イオンの出入がすでに報告されている⁵⁾。Fig. 10 で示すように Nb 含有した $\beta\text{-Li}_x\text{V}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_5$ と $\beta\text{-}$

Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ in PC solution with scan rate of 0.1mV/sec .

Fig. 9 Cyclic voltammograms of $\text{Li}_x\text{V}_{3-y}\text{Nb}_y\text{O}_8$ in PC with scan rate of 0.1mV/sec .

Fig. 10 Cyclic voltammograms of β - $M_x V_{2-y} Nb_y O_5$ in PC solution with scan rate of 0.1 mV/sec. (A) β - $Li_x V_{2-y} Nb_y O_5$, (B) β - $Ca_x V_{2-y} Nb_y O_5$.

$Ca_x V_{2-y} Nb_y O_5$ においても可逆的な Li^+ イオンの出入が認められる。

4 結 論

- (1) 熔融塩電解によって層状構造の $Li_{0.36} V_3 O_8$ と Nb 含有による、高いリチウム含有量の $Li_{1.29} V_{2.27} Nb_{0.73} O_8$ が合成され、トンネル構造の β - $Ag_{0.2} V_{1.7} Nb_{0.3} O_5$ や β - $Li_{0.2} V_{1.6} Nb_{0.4} O_5$ などでは Nb 含有によるリチウム含有量の増加は認められなかった。
- (2) トンネル構造のペーターバナジウムブロンズでは Nb 含有によって格子定数の a-軸と c-軸は 0.3~0.5

%の増加が認められ、層状構造では認められなかった。

- (3) 層状構造の $Li_x V_3 O_8$ は Nb 含有によって伝導度の増加が認められ、そのリチウムイオンの出入は PC 溶液中では可逆性を増すことがサイクリックボルタモグラムの測定によって確認された。

文 献

- 1) 津田惟雄, 柳瀬 章, 白鳥紀一, 電気伝導性酸化物, 裳華堂 (1983).
- 2) P. Novák, W. Scheifele, F. Joho and O. Haas, *Electrochemical Technology of Molten Salt*, Sintra, Portugal (1993).
- 3) C. Lampe-Önnerud, P. Nordblad and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, **81**, 189 (1995).
- 4) Y. Kaneko, T. Okazaki and H. Kojima, *Denki Kagaku*, **61**, 7 (1993).
- 5) 金子吉一, 熔融塩および高温化学, **39**, 1 (1996).
- 6) Y. Kaneko and H. Kojima, *Solid State Ionics*, **49**, 167 (1991).
- 7) J. W. Johnson and A. J. Jacobson, *Inorganic Chemistry*, **26**, 8 (1987).
- 8) L. D. Frederickson, Jr and D. M. Hausen, *Anal. Chem.*, **35**, 818 (1963).
- 9) J. P. Pereira-ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 379 (1996).
- 10) A. D. Wadsley, *Acta. Crystallogr.*, **10**, 261 (1957).
- 11) D. G. Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1939 (1965).