

(様式第 5 号)

## 導電性バナジン酸ガラス正極の局所構造解析

### Local structure analysis of vanadium oxide glass using XAS measurement

喜多條 鮎子、小林 栄次  
Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi

京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット、九州大学 先導物質化学研究所  
ESICB, Kyoto University, IMCE, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

導電性ガラス材料の電子伝導性の改善を目指して、Zr や Ca ドープを行った試料について XANES 測定を行った。その結果、Zr ドープを行うことにより、バナジウムの価数が一部 5 価から 4 価となるだけでなく、V=O 結合由来のプリエッジ強度の変化から、バナジウム周辺の局所構造が Zr ドープにより変化していることが明らかとなった。このことから、V=O 結合が減少することにより、電子伝導性の改善が可能であるという指標を得た。

#### (English)

We investigated about local structure and valence state of Vanadium in vanadium oxide glass using XANES measurement. The oxidation state of a partial V changed to +4 from +5, and the pre-edge intensity of samples decreased by increasing the Zr doping level. It suggested that there is the relationship between local structure of V and electronic conductivity of vanadium oxide glass sample.

#### 2. 背景と目的

再生エネルギーを利用した発電を行う場合に、電力平準化用の大型蓄電池の構築が必須である。現行の定置型蓄電池としては、NAS 電池が利用されているが、300℃という高温での作動が必要であり高温駆動が可能な蓄電池の開発が急務となっている。この課題に対して、安価なナトリウムを利用したナトリウムイオン電池や多価カチオン電池が注目されている。しかしながら、大容量かつ安価という二つの課題を両立しうるナトリウムイオン電池や多価カチオン電池用の正極材料として有望な正極材料の報告例は数少ない。現在、リチウムイオン二次電池の正極としてすでに実用化されているバナジン酸系正極は負極に Li 金属を用いる必要があることから、安全性の観点から小型二次電池としてのみの利用に留まっている。しかしながら、このバナジン酸系正極は、初期構造中にキャリアである Li や Na を持たないことから、ナトリウムイオン二次電池や多価カチオン電池の正極材料への応用が可能であるが、上記のように負極に金属リチウムやナトリウムを用いる必要があるために実用化が難しい。しかしながら、マグネシウム電池用正極として用いる場合、金属マグネシウムが Li や Na と比べ比較的安定であり、電池の安全性も高くなることから、負極にマグネシウム金属を利用可能であるために大容量を有するバナジン酸系正極はマグネシウムイオン二次電池用正極として有望視される。我々は、マグネシウム二次電池用正極材料としてバナジン酸ガラス正極が利用可能であるのかについて検討を行い、大容量かつ安価なマグネシウム二次電池の構築を目指している。現在、電子伝導性の向上を狙ったバナジン酸ガラス正極の開発に取り組んでいるが、電子伝導性の改善が局所構造にどのような影響を与えるかなどの知見はほとんど得られていない。そこで本研究では、最適なマグネシウムイオン二次電池用正極の開発を目的とし、得られたバナジン酸ガラスのバナジウム金属周辺の局所

構造と電子伝導性の相関について解明を進める。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Zrを各濃度でドーピングしたバナジウム酸ガラスと窒化ホウ素を混合したものをφ10、0.5 mmのディスク状に成形したものを測定に用いた。XANES測定は、図1のように透過法にて行った。

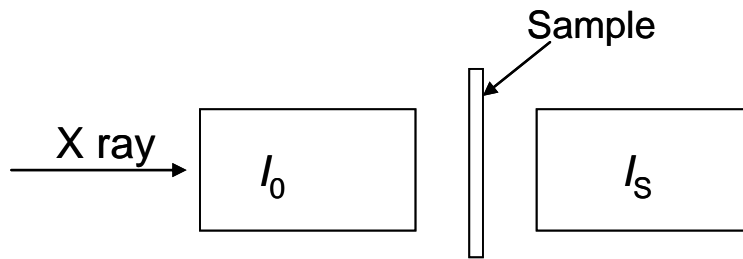


図1 透過法を用いた XANES 測定簡略図

### 4. 実験結果と考察

図2に Zr ドーピングを行ったバナジウム酸ガラスの XANES スペクトルを示す。標準サンプルとして、 $V_2O_3$  ( $V^{3+}$ )、 $VO_2$  ( $V^{4+}$ )、 $V_2O_5$  ( $V^{5+}$ ) についても測定を行った。その結果、Zr をドーピングすることにより、プリエッジのピーク強度が減少していく傾向が見られた。バナジウム K-XANES で見られるプリエッジピークはバナジウムの3d軌道と酸素の2p軌道の混成から形成される軌道への遷移を示しており、 $V_2O_5$  のプリエッジピークは、バナジル基( $V=O$ )に由来する電気双極子遷移によるものであることが、Siprらにより報告されている<sup>1,2)</sup>。そのため、Zr がドーピングされることにより、より不均一さが増すことで、 $V=O$  結合が弱まる、又は、 $V^{4+}$ 成分の増加によりことでプリエッジのピーク強度が減少しているものと推測できる。また、電子伝導性との相関について見てみると、Zr ドーピング量が増加するにつれて、電子伝導性が向上している傾向が見られた。これは、Zr ドーピングにより、 $V^{4+}$ 成分が増加することやガラス構造に不均一さが増加したことに由来していると考えられる。

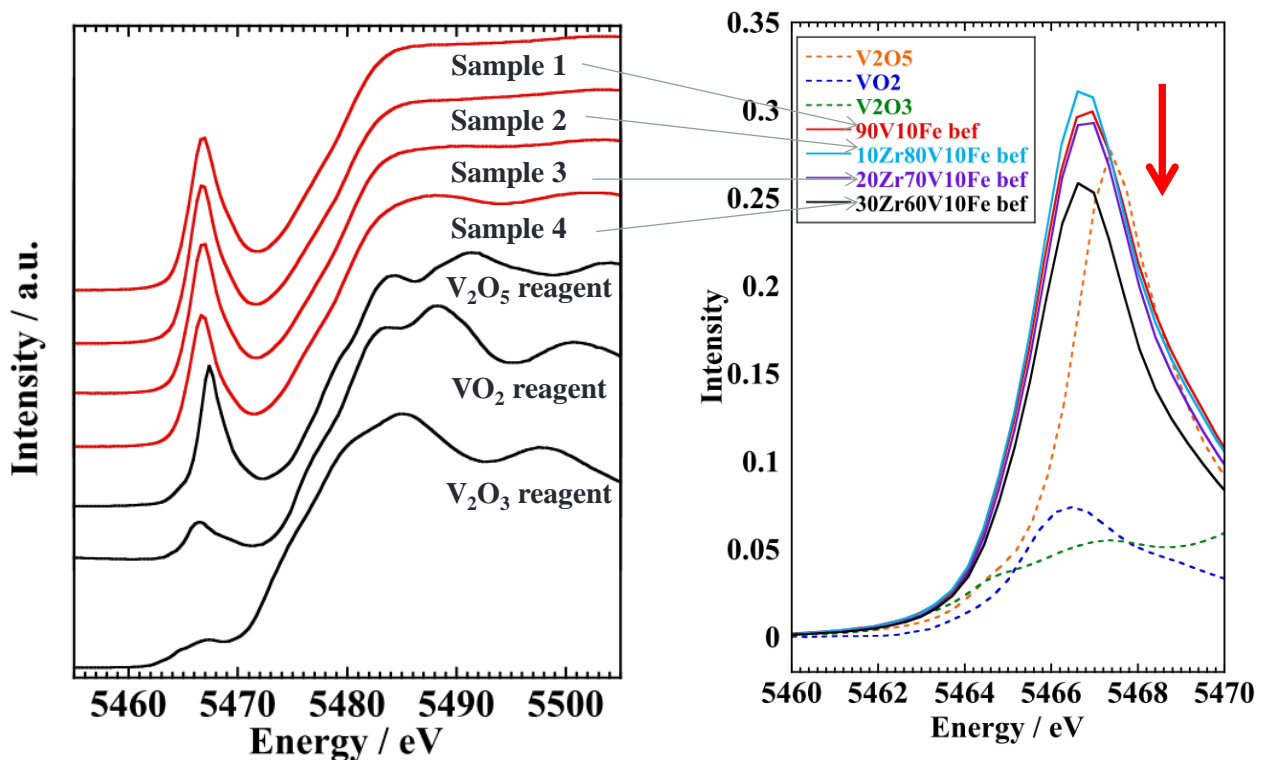


図2 Zr ドーピングバナジウム酸ガラスの XANES スペクトル

次に、Zr ドーピングしたバナジウム酸ガラス及び、これに Ca をドーピングしたサンプルの熱処理を施したサンプルについての XANES 測定を行った(図3)。その結果、Ca ドーピングなしの試料については、熱処理の有無にかかわらず XANES ピークにほとんど変化は見られなかった。一方、Ca ドーピングしたサンプルでは、熱処理を施すことにより、プリエッジ強度の減少が見られた。この結果は、上記の Zr ドーピングの場合と同様に、熱処理を施した Ca ドーピング試料では電子伝導性の向上がみられたことから、バナジ

ウムの電子状態だけでなく、金属周辺のゆがみなどにより材料の電子伝導性に影響を与えていることが示唆されることを明らかとした。

## 5. 今後の課題

今回は、電極材料自体の電子伝導性と金属の価数及び、局所構造の相関について検討を行った。今後は、実際に電極反応後の価数変化及び、局所構造変化について検討を進めていくことで、各種金属のドーブ効果と構造変化などの相関について明確にしていく。

## 6. 参考文献

- 1) J. Wong, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **30**, 5596 (1984).
- 2) O. Siper, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **60**, 14115 (1999).

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

・ XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。

・ リチウムイオン二次電池

現在商用化されている Graphite/LiCoO<sub>2</sub> の電極に代表されるような、電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンを挿入脱離することにより、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) | (報告時期：           年    月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出          | (提出時期：    H26年  10月)     |