

# 液相法により合成したリン酸バナジウムリチウムを用いたリチウムイオン電池の開発

## Development of Lithium-ion Cells with Lithium Vanadium Phosphate Positive Active Material Synthesized by Wet Process

藤野 有希子\* 渡辺 勉\* 稲益 徳雄\* 奥山 良一\*

Yukiko Fujino Tsutomu Watanabe Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

### Abstract

In polyanion-type materials, lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) is one of promising candidates for positive active material of large-size lithium-ion cells because of its low-cost and high-safety properties due to its intrinsic crystal structure. However, the performance of  $\text{LiFePO}_4$  is insufficient to meet the demand of high-power applications, especially for HEV due to its relatively high electrical resistance in applicable active materials. On the other hand, lithium vanadium phosphate ( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) with expected safety property from its polyanion-type structure shows high ionic-electronic conductivity compared with  $\text{LiFePO}_4$ . In this report, carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  was synthesized by simple conventional wet process, and 5 Ah-class high-power type lithium-ion cell was then fabricated with this active material. Obtained specific power of the cell at SOC 50% was  $3900 \text{ W kg}^{-1}$ ; that is, the value was 1.48 times higher than comparative evaluation cell with using carbon coated  $\text{LiFePO}_4$ . This fact confirms that  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  is one of promising positive active material for large-size lithium-ion cells for HEV application.

*Key words* : Carbon-coated lithium vanadium phosphate; Polyanion positive active materials; HEV; High specific power

## 1 緒言

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の高さから、携帯電話やノート形PCなどコンシューマ分野向けの小形二次電池として発展してきた。これに対して、近年はハイブリッド自動車（HEV）、プラグイ

ンハイブリッド自動車（PHEV）、電気自動車（EV）などの移動体用電源として、また、電力貯蔵などの定置用電源として、その実用化が期待されている。このような用途では、従来のコンシューマ分野以上のレベルで、高安全かつ高性能なリチウムイオン電池の開発が求められており、これに向けた技術開発が必要となっている。

安全性という観点から見ると、コンシューマ分野

\* 研究開発センター 第二開発部

で実用化されてきたコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) に代表される層状岩塩形構造を持つ正極活物質は 300 °C 付近の温度で、酸素を放出することが知られており、これが電池の安全性向上の観点から問題の一つとされてきた。これに対して高温下でも酸素を放出しない安定した結晶構造をもつポリアニオン系正極活物質材料が期待されており、さまざまな検討が実施されている。それらのポリアニオン系正極活物質中でも、リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) の研究が最も活発であり、高い安全性と、長寿命が報告されている<sup>1)</sup>。

しかしながら、リン酸鉄リチウムはそれ自体の電子導電性が室温で  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  程度と極めて低く、活物質を微粉化するとともに、活物質表面にカーボンの導電層を設けるなどさまざまな工夫が検討されているものの、極めて高いレベルでの出力性能が要求される HEV 用電池へ適応は難しいと言わざるを得ない。

著者らはリン酸鉄リチウムと同等の高安全性が期待できるポリアニオン系正極活物質の中から、リン酸鉄リチウムよりも電子導電性が大きいリン酸バナジウムリチウムに注目し<sup>2)</sup>、これらの活物質の合成方法ならびに、その電池特性の検討をおこなってきた。本研究では、カーボンを担持したリン酸バナジウムリチウムを比較的簡便なプロセスである液相法にて合成し、その物性評価と電気化学的特性について調べた。また、この活物質を用いた 5 Ah 級リチウムイオン電池を作製し、その電池特性を検討したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 リン酸バナジウムリチウムの合成および物性評価

カーボンを担持したリン酸バナジウムリチウムは液相法にて合成した<sup>3)</sup>。その手順を示す。まず、リチウム源として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、バナジウム源として  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、リン酸源として  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、およびカーボン源として有機化合物を順次イオン交換水に溶解させることにより、前駆体水溶液を調製した。この水溶液を乾燥することによって前駆体粉末を得た。この前駆体粉末を窒素雰囲気下、800 °C で 6 時間焼成することで、カーボンが担持されたリン酸バナジウムリチウムを得た。この材料の結晶構造は放射光 X 線回折 (XRD)、粒子形態は走査電子顕微鏡 (SEM)、走査イオン顕微鏡 (FIB-SIM) および電界放出形分析透過電子顕微鏡 (FE-TEM/EDS) によって調べた。さらに、BET 比表面積 (多点法)、粒度分布 (レーザー回折法)、カーボン担持量、タップ密度を測定し、粉体特性を検討

した。なお、放射光 X 線回折は Spring-8(BL19B2) にて測定し、RIETAN-2000 を用いて解析した<sup>4)</sup>。

### 2.2 活物質の電気化学的特性調査

リン酸バナジウムリチウム正極活物質の電気化学的特性を調べるため、以下の方法で正極を作製した。合成したカーボン担持リン酸バナジウムリチウムと、導電材としてアセチレンブラックと、バインダーとしてフッ素系バインダーとの混合物 (質量比 84 : 8 : 8) に N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えてペーストを調製した。また、比較のため、水熱法で合成されたカーボン担持リン酸鉄リチウムを活物質に用いたペーストを、同様の方法にて調製した。これらのペーストを、アルミニウム集電体に塗布した後、150 °C で乾燥して、溶媒を除去した後、プレスして厚さを調整することによって正極を作製した。

充放電特性は、作製した正極を作用極とし、金属リチウム箔を対極および参照極に用い、さらに電解液としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) およびエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 1 : 1 : 1 で混合した溶媒に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解させたものを用いた 3 電極式のガラスセルを用いて評価した。

#### (1) 初期充放電性能

0.8 mA (0.1 C 相当) の電流で 4.3 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  まで充電したのち、同電圧で定電圧充電を合計 15 時間おこなった後、0.8 mA で 2.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  に達するまで放電することによって、充電電気量および放電容量を求めた。

#### (2) 各率放電性能

0.8 mA で 4.3 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  まで充電したのち、同電圧で定電圧充電を合計 15 時間おこなった後、0.8, 16, 40, 80, および 16 mA の電流で 2.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  に達するまで放電し、各率放電特性を求めた。

#### (3) 充放電サイクル性能

8.0 mA の電流で 4.3 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  まで充電したのち、同電圧で定電圧充電を合計 2 時間おこなった後、8.0 mA で 2.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  に達するまで放電をおこない、これを 50 サイクル繰り返すことによってサイクル特性を評価した。なお、それぞれの評価において、比較として用いたリン酸鉄リチウムの場合には、充電終止電圧を 3.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  とし、放電終止電圧を 2.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  とした。

### 2.3 電池の作製

5 Ah 級リチウムイオン電池はつぎの方法で作製した。正極は、合成したリン酸バナジウムリチウム、導

電材およびNMPに溶解したフッ素系バインダーを混合したのち、アルミニウム箔上に塗布することによって作製した。負極は、ハードカーボン粉末およびNMPに溶解したフッ素系バインダーを混合した後、銅箔上に塗布することによって作製した。これらの正・負極をポリオレフィン製の多孔性セパレータを介して巻回したのち、アルミニウム製の電池ケースに挿入した。さいごに、ケース内に有機電解液を注入して、密封した。なお、電解液には、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1:1で混合した溶媒に、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解させたものを用いた。

電池の仕様および外観をTable 1およびFig. 1にそれぞれ示す。さらに、比較のためリン酸鉄リチウムを用いた電池を同様の手順で作製した。

#### (1) 初期容量評価

周囲温度  $25^\circ\text{C}$  にて、1 C (5.8 A) の電流で 4.2 V まで到達してから定電圧で合計 3 時間充電した後、

Table 1 Specifications of lithium-ion cell with  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  positive active material.

Nominal voltage / V	3.5
Nominal capacity / Ah	5.0
Dimensions / mm	W 112 × D 21 × H 81
Mass / g	321
Positive active material	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
Negative active material	Hard carbon
Separator	Polyolefin microporous film
Electrolyte	$1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{LiPF}_6$ in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume



Fig. 1 Outer appearance of lithium-ion cell with  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  positive active material.

1 C の電流で 2.4 V に到達するまで放電して容量を求めた。

#### (2) 出力性能評価

出力性能は電池を、SOC 50% に調整した後、2, 3, 6, 9, および 12 C の電流で 15 秒間の定電流放電をおこない、この際得られた放電 V-I 特性から直線近似をおこない、下限電圧の 2.5 V のときの電流値を推定し、この電流値と下限電圧との積から算出した。なお、リン酸鉄リチウムを用いた比較電池の充電終止電圧は 3.5 V、放電終止電圧および下限電圧は 2.0 V とし求めた。

## 3 結果および考察

### 3.1 リン酸バナジウムリチウムの物性

合成したカーボン担持リン酸バナジウムリチウムの X 線回折パターンを Rietveld 解析した。その結果を Fig. 2 に示す。結晶構造は、リン酸バナジウムリチウムの単斜晶 (空間群  $\text{P}2_{1/n}$ ) と一致し<sup>5)</sup>、不純物相は生成していないことがわかった。これより、安価な液式合成法においても、単一相のリン酸バナジウムリチウムが得られることがわかった。つぎに、リン酸バナジウムリチウムの粒子形態の SEM 像を Fig. 3 に示す。図より、二次粒子は直径  $20 \mu\text{m}$  程度の球形をしており、一部割れが生じていることがわかる。つぎに、粒子内部の様子を FIB-SIM にて観察した結果を Fig. 4 に示す。FIB を用いて二次粒子を切断し、その断面を観察した SIM 像より、二次粒子内部は細かい一次粒子の凝集体になっており、部分的に空隙が存在するこ

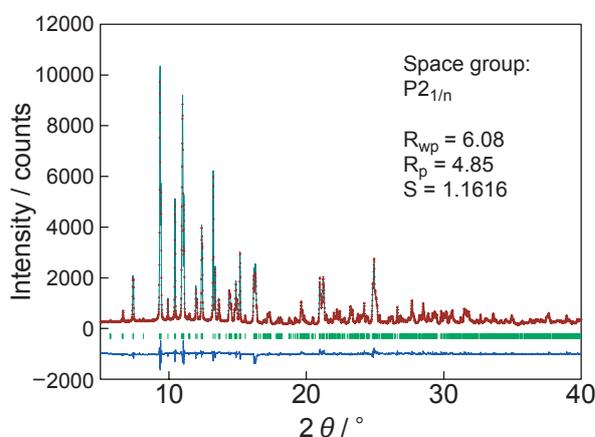


Fig. 2 Rietveld fitting result for the X-ray diffraction data of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  synthesized by wet process. The wavelength of the incident synchrotron radiation is  $0.700389 \text{ \AA}$ .

とがわかる。さらに、カーボン担持の様子を確認するために、Fig. 5 に TEM 像 (a) とカーボンの EDS マッピング (b) を示す。これらの結果から、カーボンは比較的均一に分布していることがわかる。

粉体物性を測定した結果を Table 2 に示す。表から、カーボンを担持したリン酸バナジウムリチウムの比表面積は、一般的な層状酸化物系正極活物質と比較して、 $12.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と極めて大きく、また、タップ密度は  $0.87 \text{ g cm}^{-3}$  と比較的小さいことがわかる。これらの粉体

Table 2 Physical properties of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  particles synthesized by wet processes.

Specific surface area / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	12.3
Tap density / $\text{g cm}^{-3}$	0.87
$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	23.2
Amount of carbon / mass%	0.97

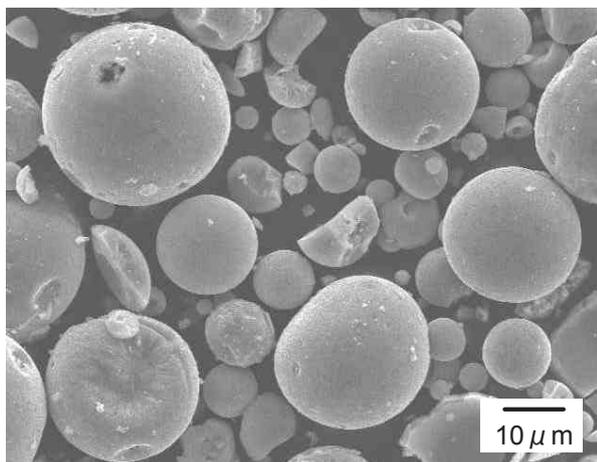


Fig. 3 SEM image of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  secondary particles synthesized by wet process.

物性は、リン酸バナジウムリチウムの二次粒子内に空隙が存在するとともに、一次粒子が極めて小さいことに起因すると考えられる。また、平均粒子径  $D_{50}$  は Fig. 3 で観察された二次粒子のサイズと良い一致を示した。

### 3.2 リン酸バナジウムリチウムの電気化学的特性

ガラスセルを用いた正極の初期充放電特性を Fig. 6 に示す。4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  までの充電では、3つの電位平坦部がみとめられる。これらの平坦部は二相共存領域であり、それぞれの電位に対応したサイトから順次リチウムが脱離することを示す。同様に、放電特性にも、充電と対応する3つの電位平坦部がみとめられる。それぞれの充放電時の平坦部の電位から、合成したリン酸バナジウムリチウムの過電圧は比較的小さいこと、さらに、放電特性より算出した平均電位は、3.8

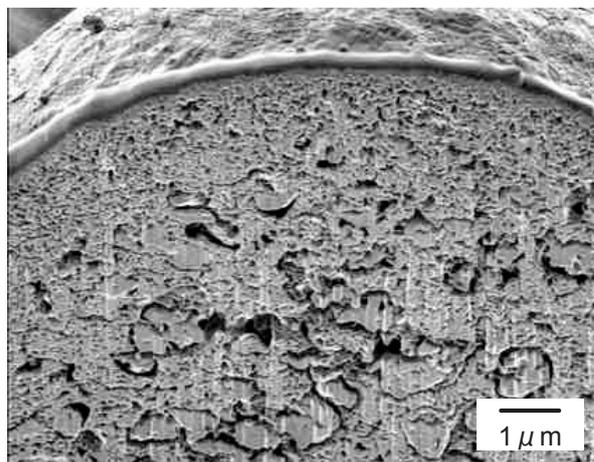
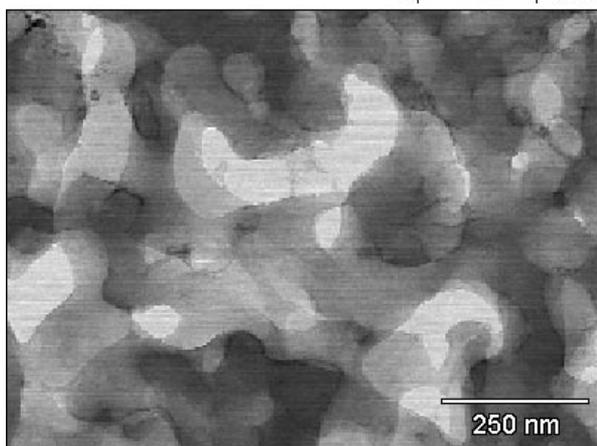


Fig. 4 Cross-sectional SIM image of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  secondary particle during cutting by FIB.

(a) TEM image



(b) Mapping of carbon

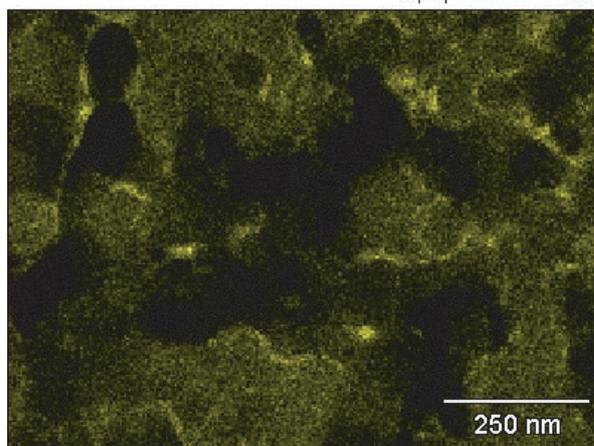


Fig. 5 Cross-sectional TEM-EDS images of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  secondary particle during cutting by FIB. (a) TEM image and (b) Distribution of carbon by EDS mapping.

V vs. Li/Li<sup>+</sup>であり、リン酸鉄リチウムの3.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>よりも貴な平均放電電位をもつことがわかる。なお、得られた130 mAh g<sup>-1</sup>という放電容量は、リン酸バナジウムリチウムにおける1電子分の反応（リチウムイオンが2個関与）に相当する。

つぎに、高率放電性能をリン酸鉄リチウムの場合と比較してFig. 7に示す。リン酸鉄リチウムは放電率の上昇にしたがって、放電容量が減少するのに対し、リン酸バナジウムリチウムは、2 C放電においても98%と高い容量維持率を示した。このように高率放電性能がすぐれる理由としては、リン酸バナジウムリチウムの電子およびイオン伝導がリン酸鉄リチウムと比較して高いこと、さらにFig. 5で示したようにカーボンが均一に分布しているため、良好な電子伝導パスが構築されていることに起因すると考えられる。ガラスセルでのサイクル性能をFig. 8に示す。図より、リン酸バナジウムリチウムは、リン酸鉄リチウムと同等のすぐれたサイクル性能を示すことがわかる。以上の結果から、リン酸バナジウムリチウムは、リン酸鉄リチウムと比較して、高い平均電位、高率放電性能、および良好なサイクル性能を示すことがわかった。

### 3.3 電池特性

合成したリン酸バナジウムリチウムを用いた5 Ah

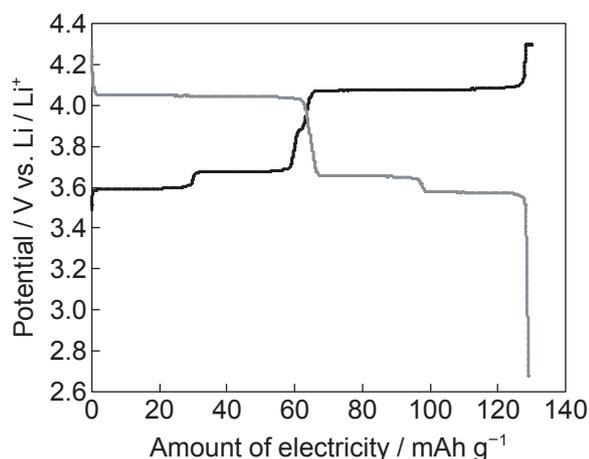


Fig. 6 Initial charge-discharge characteristics for carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  positive electrode under flooded condition.

Positive electrode:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  / AB / PVdF = 84 / 8 / 8

Counter and reference electrodes: Metallic lithium  
Electrolyte:  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  in mixed solution of EC : DMC : MEC = 1 : 1 : 1

Charge: 0.1 C to 4.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> for 15 hour in total at 25 °C.

Discharge: 0.1 C to 2.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> at 25 °C.

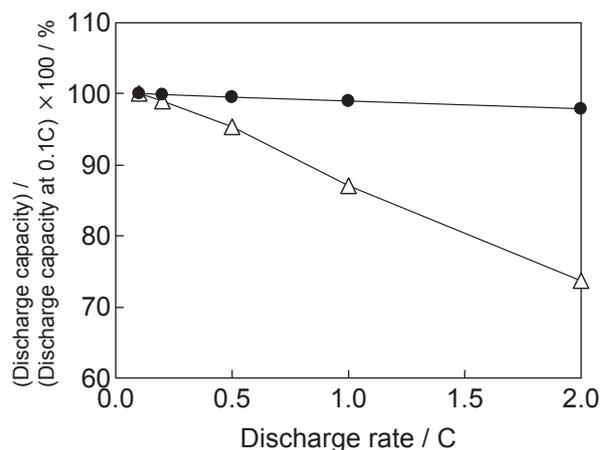


Fig. 7 Discharge performances for positive electrodes with active materials of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (●) and  $\text{LiFePO}_4$  (△) under flooded condition.

Positive electrode: Synthesized active material / AB / PVdF = 84 / 8 / 8

Counter and reference electrodes: Metallic lithium  
Electrolyte:  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  in mixed solution of EC : DMC : MEC = 1 : 1 : 1

Charge: 0.1 C to 4.3 V or 3.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> for 15 hour in total at 25 °C.

Discharge: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C to 2.7 V or 2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> at 25 °C.

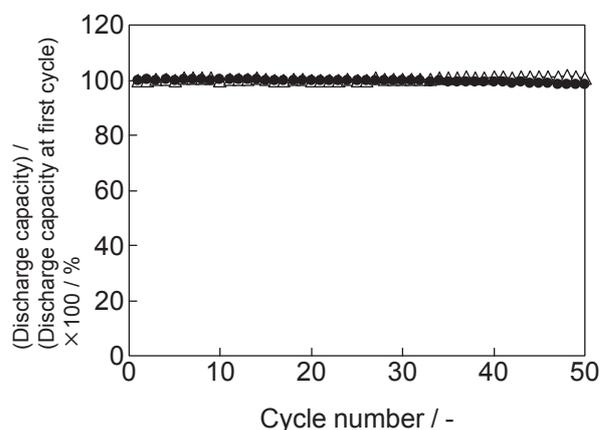


Fig. 8 Cycle life performances for positive electrodes with active materials of carbon coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (●) and  $\text{LiFePO}_4$  (△) under flooded condition.

Positive electrode: Synthesized active material / AB / PVdF = 84 / 8 / 8

Counter and reference electrodes: Metallic lithium  
Electrolyte:  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  in mixed solution of EC : DMC : MEC = 1 : 1 : 1

Charge: 1 C to 4.3 V or 3.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> for 2 hour in total at 25 °C.

Discharge: 1 C to 2.7 V or 2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> at 25 °C.

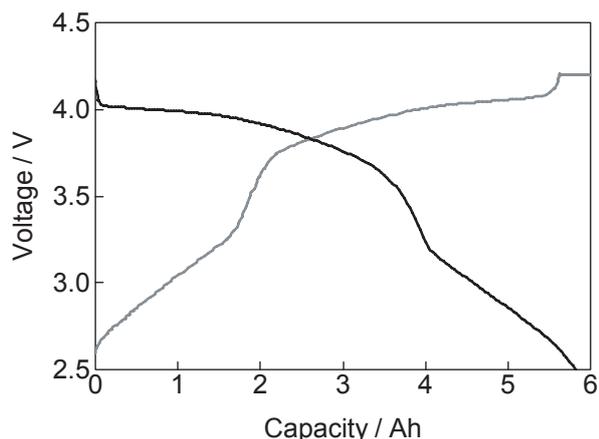


Fig. 9 Charge-discharge performances of 5 Ah-class  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{hard carbon}$  lithium-ion cell. Charge: 1 C to 4.2 V for 3 hour in total at 25 °C. Discharge: 1 C to 2.4 V at 25 °C.

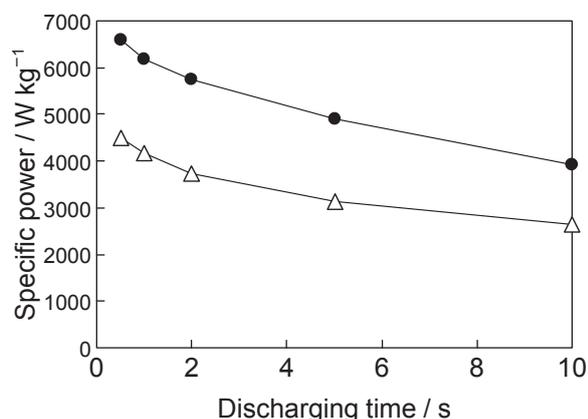


Fig. 10 Specific power with different discharging time for SOC 50% lithium-ion cells with active materials of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (●) and  $\text{LiFePO}_4$  (△).

級リチウムイオン電池の充放電特性を Fig. 9 に示す。負極にハードカーボンを用いたため、前節のガラスセルの場合と異なり、充放電特性は傾斜しているが、Fig. 6 と同様にリン酸バナジウムリチウム特有の平坦電位に対応する平坦部を確認できる。SOC 50%、25 °C における連続放電時間と出力密度との関係を Fig. 10 に示す。一般に放電時間が長くなるにしたがって電池電圧が低下するため、各放電時間での出力は低下するが、リン酸バナジウムリチウムを用いた電池は、リン酸鉄リチウムを用いた場合よりも、放電時間にかかわらず高い出力密度を維持していることがわかる。一例として、放電時間 10 秒後の出力密度は、 $3900 \text{ W kg}^{-1}$  であり、リン酸鉄リチウムを用いた電池の  $2650 \text{ W kg}^{-1}$  と比較して、48% 高い値を示した。こ

れは、リン酸バナジウムリチウムの平均電位が、リン酸鉄リチウムよりも貴であること、さらにリン酸バナジウムリチウムを用いた電池の直流抵抗がリン酸鉄リチウムの場合よりも小さいことに起因する。

## 4 結言

液相法にて前駆体を作製し、活物質の合成とカーボン担持とを一度の焼成でおこなう簡易合成法でカーボンを均一に担持した単一相のリン酸バナジウムリチウムが得られた。得られた活物質を正極に、ハードカーボンを負極に用いた電池を作製し、その電池の SOC 50% における 10 秒後の出力密度を調べた結果、その値は  $3900 \text{ W kg}^{-1}$  に達し、リン酸鉄リチウムを正極として用いたブランク電池と比較して、48% 高い出力が得られた。リン酸バナジウムリチウムは、すぐれた出力性能を発揮することから、高出力特性が求められる HEV 用リチウムイオン電池の正極活物質としての適用が期待できる。

## 謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) Isao Suzuki, Tomotada Mochizuki, Takeshi Nakamoto, Yasushi Uebo, Atsushi Funabiki, Koichi Nishiyama, and Teruo Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 20 (2009).
- 2) Tao Jiang, Chunzhong Wang, Gang Chen, Hong Chen, Yingjin Wei, and Xu Li, *Solid State Ionics*, **180**, 708-714 (2009).
- 3) Yukiko Fujino, Tsutomu Watanabe, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *The 51th Battery Symposium in Japan Proceedings*, 43 (2010).
- 4) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- 5) Peng Fu, Yanming Zhao, Xiaoning An, Youzhong Dong, and Xingmei Hou, *Electrochimica Acta*, **52**, 5281-5285 (2007).