

リチウム二次電池用正極材料 V_2O_5 の研究

A Study on V_2O_5 Cathode Active Material for Rechargeable Lithium Batteries

沖 尚 彦* 野 口 実* 佐 藤 健 児*
Naohiko OKI Minoru NOGUCHI Kenji SATO

要 旨

リチウム電池は重量当たりのエネルギー密度が大きいことから研究が活発に行なわれ、金属酸化物、金属カルコゲン化物、高分子重合体等の正極活物質が試験されている。

放電容量、サイクル安定性を検討した結果、基本組成に遷移金属酸化物の中から五酸化バナジウム（以下 V_2O_5 ）を選択した。しかし、結晶質 V_2O_5 ではリチウム参照電極に対して 2.0V 以上で放電容量 150Ah/kg 以上、1,000 サイクル以上という目標値を達成できない。

そこで V_2O_5 を基本組成とした遷移金属複合酸化物の非晶質化、複合化、さらには熱処理による結晶制御を行った結果、その放電容量、サイクル安定性を向上させることに成功した。この正極活物質は表面が微結晶に覆われた粒子であり、それを用いた正極半電池サイクル試験で 1,000 サイクル以上という高電流密度型としては世界に類を見ない充放電繰り返し耐久性を実証した。

ABSTRACT

Rechargeable lithium batteries are actively studied for the reason that it have high specific energy density. Several solid materials, such as metallic oxides, metallic chalcogens, polymers, etc., have been examined as candidates for it's cathode active materials.

We selected vanadium pentoxide (V_2O_5) among transition metallic oxides because of its high discharge capacity and stability of cycle life. However crystal V_2O_5 can not achieve targets purpose of specific capacity (150Ah/kg to 2.0V versus lithium) and cycle stability (1,000cycle).

To improve cycle stability and specific capacity, we have tried rapid solidification to obtain amorphous state, addition of other elements and heat treatment for partial crystallization. Particles of new cathode active material is covered with microcrystals. And it has been demonstrated 1,000 cycle by charge-discharge cycle test in cathode half cell. Nowhere in the world has a lithium battery of such long-term endurance through multiple discharge/charge cycles been developed.

1. まえがき

近年、都市部の深刻な大気汚染が社会問題となり、排出ガスを出さない電気自動車（EV）の開発が盛んに行なわれている。EVの性能は搭載される電池に大きく依存す

るため高性能電池の開発が重要な課題である。しかし、現在の鉛電池では、エネルギー密度が低いことから一充電走行距離が短く、特定の用途以外への適用は難しいのが現状である。

* 和光基礎技術研究センター

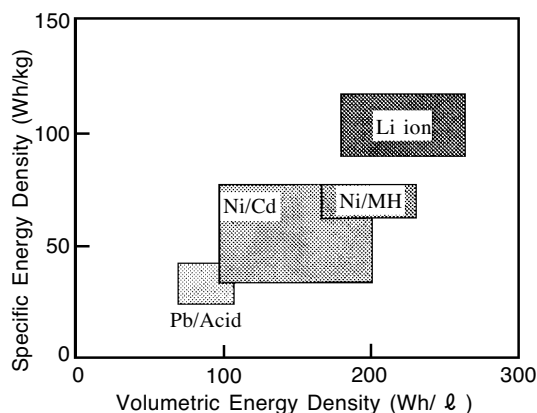
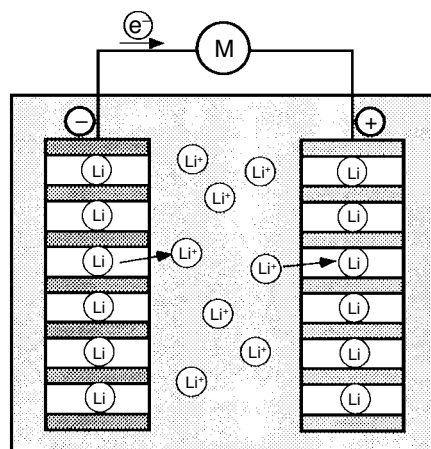


Fig. 1 Energy Density of Several Rechargeable Batteries

Fig. 1 に各種二次電池のエネルギー密度を示す。リチウム二次電池は、リチウム金属が他の負極活物質と比較して際だって卑な電位 (-3.05V vs.SHE) を示すこと、さらに理論容量密度が極めて高い (3.86Ah/g) ことから高いエネルギー密度を示す。しかし、リチウム金属を負極に用いた場合、充放電の繰り返しによりデンドライトが析出しショートする危険がある。そこで炭素材料中にリチウムを担持させた負極が主流となっており、図中の値も炭素負極を用いた場合を示した。EV に搭載した場合、既存の鉛電池に対して一充電走行距離で 3～4 倍の増加が見込める。

リチウム二次電池の動作原理の模式図を Fig. 2 に示す。正極、負極間を Li^+ イオンが移動することにより充放電が行なわれる。本報とは別に負極炭素材料についても研究を行い、ポリパラフェニレンを 700℃ で焼成した炭素負



$LiC_x \rightleftharpoons xC + Li^+ + e^-$ $V_2O_5 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons LiV_2O_5$
Fig. 2 Schematic Illustration of Lithium Battery

極で 680Ah/kg と非常に大きな放電容量をもつ材料を見だし、そのリチウム吸蔵機構についても検討し、すでに報告している^{1) 2)}。

これまでに検討されてきた正極活物質としては金属酸化物、金属カルコゲン化物、高分子重合体があるが、この中で金属酸化物を用いる場合、金属カルコゲン化物より電圧が高く、高分子重合体よりエネルギー密度が大きい。さらに金属酸化物は原料が入手しやすい、空気中で取り扱えるなどの利点がある。

金属酸化物の中からスクリーニングを行った結果、放電容量、サイクル安定性からは、 V_2O_5 と $LiCoO_2$ が有望であった。しかし、すでに携帯用電子機器の電源として実用化されているリチウム二次電池の正極材料である $LiCoO_2$ は、Co が資源的に少なく戦略物質であるため、EV の様な大量の用途には適しないと判断し除外した。よって、資源の面を考慮に入れ V_2O_5 を正極材料の候補とした。

V_2O_5 がリチウムを吸蔵放出することは古くから知られ、リチウム一次電池の正極材料としてはすでに実用化されている。しかし、二次電池用正極材料としては放電容量、サイクル安定性ともに充分な性能は有しない。

本研究では V_2O_5 を正極として用いた二次電池の放電容量、サイクル安定性を向上させる目的で V_2O_5 の非晶質化、複合化、熱処理を行った。その結果、熱処理による結晶制御によって、優れたサイクル安定性を示す正極材料を得たのでここに報告する。

2. 正極材料の設計

本報でのリチウム二次電池の目標はエネルギー密度で 115Wh/kg である。これを 1.0V (vs Li/Li^+) 以下で 200Ah/kg の放電容量をもつ負極を用いた場合の正極活物質の目標値になおすと以下の様になる。

放電容量：150Ah/kg to 2.0V (vs Li/Li^+)

サイクル安定性：> 1,000 サイクル

(電極面積当たりの電流密度：1.6mA/cm²)

これらの目標を達成するための材料設計は V_2O_5 を基本組成として次に示す 3 つの考え方により行った。

(1) 非晶質化 (リチウムイオン拡散向上)

非晶質化は固体内のイオンの拡散を向上させるためによく用いられる手法である³⁾。 V_2O_5 についても P_2O_5 を添加し、銅の双ロール法で 10℃/sec 程度の冷却速度で非

晶質化が行なわれている。

さらに小さな冷却速度での非晶質化を可能にするため第二非晶質化助剤の添加を検討した。その結果、 P_2O_5 と共に CaO を添加することにより融液を銅板で挟むだけ ($10^3^{\circ}C/sec$) の低い冷却速度での非晶質化が可能であることがわかった。添加の際には P_2O_5 の吸湿性を考慮して、リン酸二水素カルシウム $\{Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O\}$ の形で用いることとした。

(2) 遷移金属酸化物添加 (層間距離を広げる)

サイクル安定性が悪い理由の一つに充放電の繰り返しにより V_2O_5 層間の Li^+ イオンの拡散経路が塞がることによる Li^+ イオンの拡散低下が考えられる。そこで層間距離を広げ、 Li^+ イオンの拡散経路を確保する目的で遷移金属酸化物を添加した。

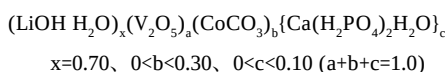
(3) 熱処理による結晶制御 (電子導電性向上)

活物質が非晶質であることによる電気抵抗率の高さを改善する目的で、熱処理により粒子表面に微結晶を析出させ、電子導電性を向上し、副反応を抑制することを狙った。

3. 実験方法

3. 1. 活物質作成方法および電極作成方法

V_2O_5 を基本とする活物質組成の最適化は



の範囲で行った。原料を秤量後、乳鉢で混合し、るつぼに入れ V_2O_5 の融点 ($690^{\circ}C$) より高い $740^{\circ}C$ で溶融後、その融液を銅板上に落として上から銅板で挟み込むことにより急冷した。この試料を遊星型ボールミルで粗粉碎後、超音速ジェットミルで微粉碎し平均粒径 $2.0 \mu m$ の活物質粉末を得た。熱処理は $150cc$ のるつぼで大気中において各温度で2時間保持後炉冷した。

この粉末に導電剤であるカーボンブラックを重量比で7.5%、結着剤であるテフロンを7.5%添加し混合、圧粉、圧延し、 $40mm \times 40mm$ 、厚さが $0.2mm$ の電極を成形した。

3. 2. 活物質のキャラクタリゼーション

上述のようにして得た活物質をX線回折装置 (XRD) : マックスサイエンス社製、MPX03、熱分析装置 (DSC) : リガク社製、TAS-100 により非晶質状態を調べ、活物質粉の導電率は2端子法で測定した。

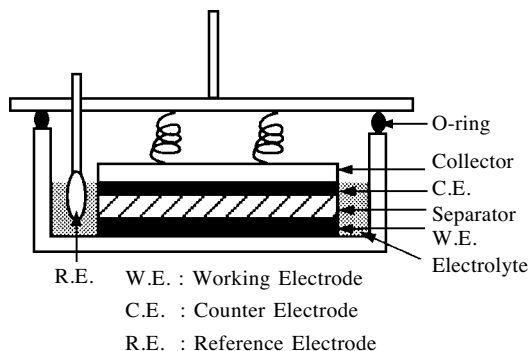


Fig. 3 Schematic View of Test Cell

バナジウムの定量分析は、硝酸第一鉄アンモニウム滴定法により、酸素は酸素素素同時分析装置 : LECO 社製、TC-136 型により行った。

3. 3. 電気化学的特性評価

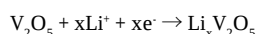
Fig. 3 に評価用セルを示す。得られた電極を作用極とし参照極にリチウム金属を用いた。対極は作用極と同じ正極活物質からなり、厚さ、重量は3倍である。この対極にはあらかじめ電気化学的に Li^+ イオンを吸蔵させておいた。電解液には体積比 1 対 1 で混合したエチレンカーボネートとジメトキシエタンに支持塩である $LiPF_6$ を $1mol/l$ 溶かしたものを使用した。電解液中の水分量は $20ppm$ 以下である。セルの組み立ては露点 $-90^{\circ}C$ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

評価セル組み立て後、周波数応答解析器 : NF 回路社製、5090 を用いて $100kHz \sim 100mHz$ の周波数範囲にわたりインピーダンスを測定し、電極界面の挙動を調べるために Cole-Cole Plot を描かせた。充放電サイクル試験は三極式正極半電池で、充放電電流 $25mA$ ($1.6mA/cm^2$)、 $150Ah/kg$ ($2.0V \sim 3.8V$) の定容量放電で充放電を繰り返した。

4. 実験結果

4. 1. 結晶質 V_2O_5 の特性

結晶質 V_2O_5 は Fig. 4 に示すように (010) 面にへき開面を有する層状構造であり、 Li^+ イオンはこの層間に収容され酸素を配位して安定化する。結晶質 V_2O_5 の Li^+ イオンの挿入反応は



の電気化学的還元反応により進行するとされている。

このときの Li^+ イオン挿入量と電位変化の関係を非晶質と併せて Fig. 5 に示す。 Li^+ イオンの挿入に伴い平坦な電

位領域が段階的に変化していく。 $Li_xV_2O_5$ の電位変化は大きく分けると x の値が $0 < x < 1$ の 3V 以上の範囲と、 $x > 1$ の 2 段階からなる。 $0 < x < 1$ の範囲では相の骨格を形成する V-O 結合が切断されず、層構造が保持されるので Li^+ イオンの挿入脱離の可逆性は大きい。しかし、 $x > 1$ まで Li^+ イオンを挿入すると相転移による V-O 結合の組み換えがおこるため、3 V 以上の平坦な電位域が消失し不可逆変化になることが知られている。

$Li_xV_2O_5$ に $x=1$ まで Li^+ イオンを挿入しても、その容量は 150Ah/kg を下回る。したがって二次電池材料としては限られた用途にしか使用できず、目標に対しては不十分である。

4. 2. 非晶質化によるサイクル安定性の向上

V_2O_5 中の Li^+ イオンの拡散を向上し、 $Li_xV_2O_5$ 、 $x > 1$ での Li^+ イオン挿入に対して相転移を伴わず、可逆容量を大きくすることを狙って非晶質化を行った。

V_2O_5 にリン酸二水素カルシウムを添加、溶融、急冷することにより非晶質 V_2O_5 を得た。非晶質化は X 線回折装置および熱分析により確認した。

Fig. 5 から非晶質 V_2O_5 は結晶質 V_2O_5 のような平坦で段階的な充放電波形を示さずに、リチウム挿入量に対して直線的に電位が変化することがわかる。結晶質との大きな差異は相転移を示す急峻な電位変化が無く、 $Li_xV_2O_5$ 、 $x > 1$ の Li^+ イオンの挿入に対して相転移がおこらないために可逆性が大きく向上することにある。しかし、この場合もリチウムを挿入するためには、非晶質活物質中の局所的な V_2O_5 類似構造は必要であることが知られている⁴⁾。非晶質化により V-O 結合距離の均等化、さらにリチウムイオンの挿入サイトの均質化によって V の価数変化に伴う構造変化への緩衝作用が生じ、結晶質に比べて低原子価までの挿入が可能となる。同時に Li^+ イオンの挿入脱離の繰り返しに対する構造の安定性も増大するとされている⁵⁾。

次にリン酸二水素カルシウムの添加量の最適化を行った。モル比で 0～10% の添加量で非晶質化を試みたが、3% 以下では、銅板の挟み込みでは非晶質化しなかった。Fig. 6 に添加量による充放電サイクル試験の結果を示す。充放電試験は定容量放電であるから、活物質の可逆容量の低下に伴い放電終止電位が低下する。添加量が多いと放電終止電位が低いことから、非晶質化助剤は活物質と

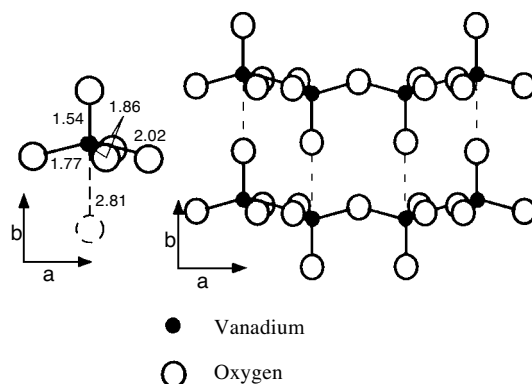


Fig. 4 Crystal Structure of V_2O_5

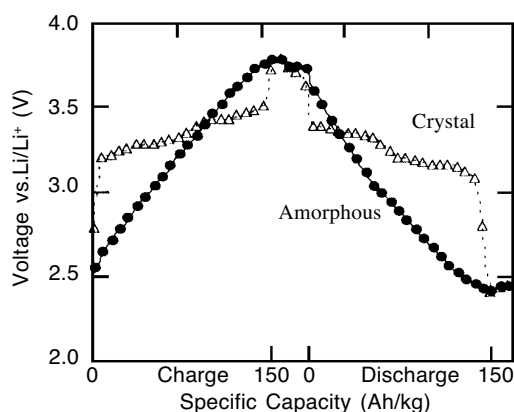


Fig. 5 Charge and Discharge Curves of Crystal and Amorphous V_2O_5 at a Current Density of 1.6mA/cm²

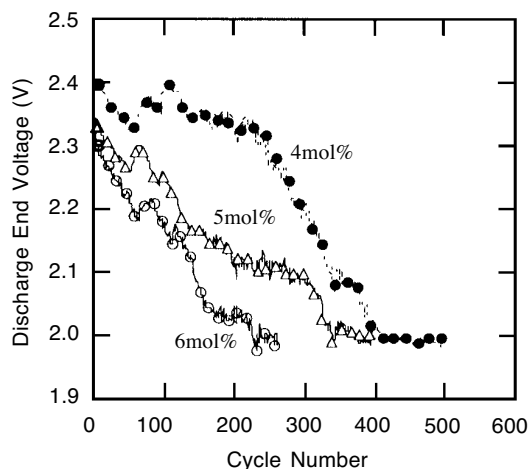


Fig. 6 Cycle Dependence of Discharge End Voltage for Various $Ca (H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ Content

して機能せず、 Li^+ イオンの収容を行っているのは V_2O_5 だけであることがわかった。このことからリン酸二水素カ

ルシウムの添加量は非晶質化に必要最小限な4%に決定した。

4. 3. 添加剤による特性改良効果

次に各種遷移金属の添加効果を調べたところ、炭酸コバルト： CoCO_3 を添加したものが良好なサイクル安定性を示すことがわかった。 CoCO_3 は融液にする際の加熱で CoO として反応する。

この非晶質物質の短距離秩序を調べるために結晶化させてXRDパターンを検討した。 CoCO_3 添加量がモル比で5%では基本組成である V_2O_5 の斜方晶系と同一であるのに対して、 CoCO_3 添加量が10%を超えると新たな立方晶

ピークが出現する。立方晶は CoO の結晶相であることから、10%を超える添加では V_2O_5 と反応せずに CoO のみの結晶相を生成していると考えられる。

CoCO_3 添加量が充放電特性に与える影響を調べるために行った充放電試験時のサイクル安定性をFig. 7に示す。最もサイクル安定性の良好なのは5%添加であり、添加量の増加と共に劣化が早くなる。

5%添加した活物質はX線による構造解析により層間隔が広がっていることが確認された。それ以上の添加では Li^+ イオンの挿入脱離に寄与しない立方晶相が生成するため、活物質の放電深度が大きくなり可逆性が低下するものと考えられる。

4. 4. 熱処理による改良効果

正極活物質はイオン伝導体である電解液と電子伝導体である集電体に挟まれて機能しなければならない。放電時は、電解液から Li^+ イオンを収容し、集電体、導電剤を通して注入された電子で電荷の均衡を保つ。

したがって、この反応過程では非晶質 V_2O_5 の電気抵抗が大きいことが問題となる。そこで非晶質 V_2O_5 の電気抵抗を下げることを目的に熱処理を試みた。

各温度で熱処理後のXRDパターンをFig. 8に示す。非晶質 V_2O_5 は非晶質特有の幅広いパターンを示し、結晶の特徴を示す回折パターンが得られない。また、ガラス転移点以下の175℃では熱処理をしない試料と差異は無い。DSC測定からも結晶化ピークが観察され、非晶質状態は

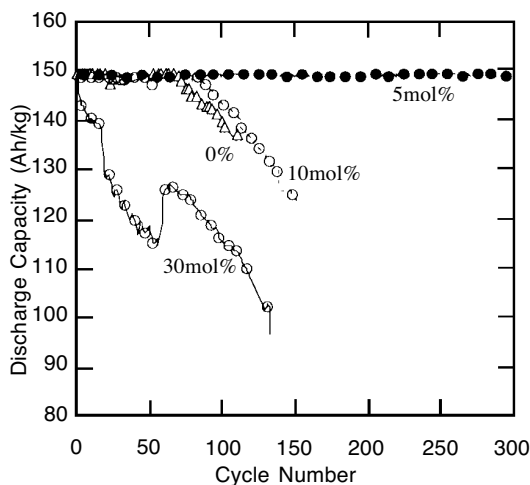


Fig. 7 Cycle Dependence of Discharge Capacity in Various CoCO_3 Content

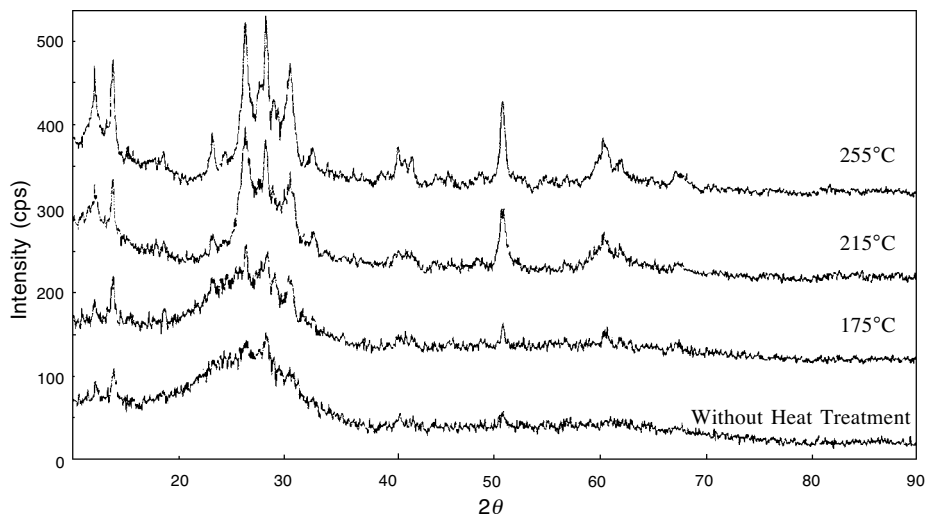


Fig. 8 X-ray Diffraction Patterns of Heat Treated Amorphous V_2O_5 (Heat Treatment Temperature is Indicated in the Figure)

確認された。一方ガラス転移点以上の温度で熱処理した試料はDSC測定から結晶化ピークは観察されず、試料が結晶化していることが確認された。XRDパターンから熱処理温度の上昇と共にピーク強度が増大するのが観察される。つまり熱処理の温度により結晶構造の規則性（結合長）が変化している。よって熱処理温度、時間により試料の結晶化度を制御できると考えられる。

次に活物質の熱処理前後の表面形態を観察した結果をFig. 9に示す。a) 非晶質活物質粉に対して、ガラス転移点以上のb) 215℃熱処理粉では粒子形状は変化しないが、粒子表面に針状の微結晶が析出しているのが観察される。融点を超えるc) 700℃で熱処理を行うと粒子形状自体が針状に変化している。このことから、215℃、2時間の熱処理では、粒子表面に微結晶が析出し、この結晶形態は、母相と同一であることが確認された。

この微結晶の組成が変化していないか確認するために主組成であるV,Oの組成分析を行った結果、温度による組成変化が無いことから、熱処理により結晶状態だけが変化していることがわかった。

一方、結晶化の狙いである電気抵抗率を測定した結果をFig. 10に示す。ガラス転移点以上の熱処理温度では電気抵抗率が大きく低下しているのがわかる。これは前述したように結晶化による効果と考えている。

この活物質粉の電気抵抗率の低減により、セルに組み込まれた電極として電気化学的にどの程度の抵抗低減効果があるか調べるために交流インピーダンスを測定した。

活物質粉末の電気抵抗低減により電荷移動抵抗 (R_{ct}) の減少が期待されたが、測定したCole-Coleプロットはきれいな半円は得られないため、代りに総抵抗で評価することとした。

Fig. 11 に交流インピーダンス測定から求めた Cole-Coleプロットの総抵抗について、電気化学的にリチウムのドーパ率を変化させて非晶質と215℃熱処理（結晶化）とについて測定した結果を示す。いずれのドーパ率においても熱処理した電極の抵抗が0.2 Ω 程度低いことがわかり、熱処理による結晶化で、電極界面抵抗が改善されることが確認された。

Fig. 12 に各熱処理温度による充放電カーブを示す。熱処理により結晶化させた活物質も充放電カーブは非晶質と同様に直線的に電位が変化するカーブを示す。これは本研究の非晶質 V_2O_5 を熱処理により結晶化させた正極材

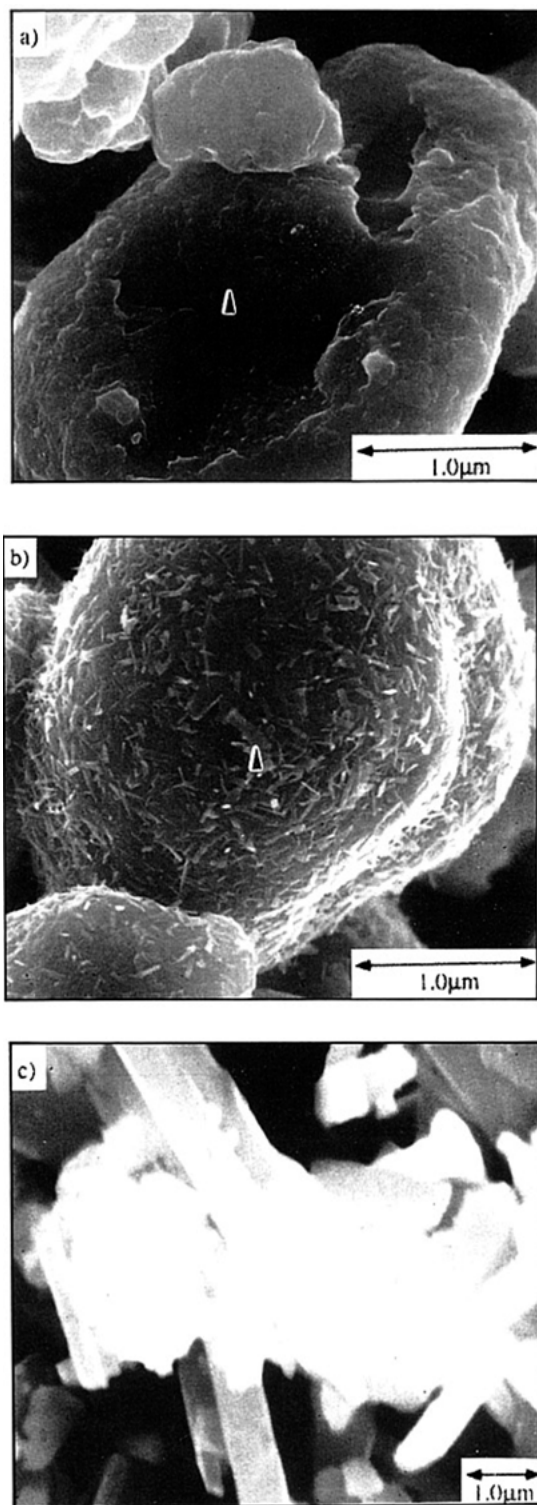


Fig. 9 SEM Photograph of V_2O_5 Power
a) amorphous
b) heat treated at 215℃
c) heat treated at 700℃

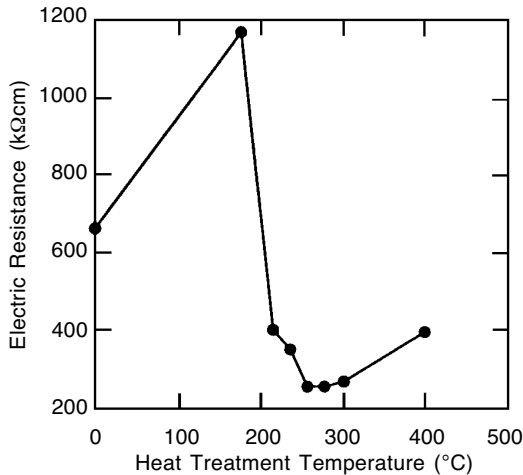


Fig. 10 Heat Treatment Temperature Dependence of Electric Resistance

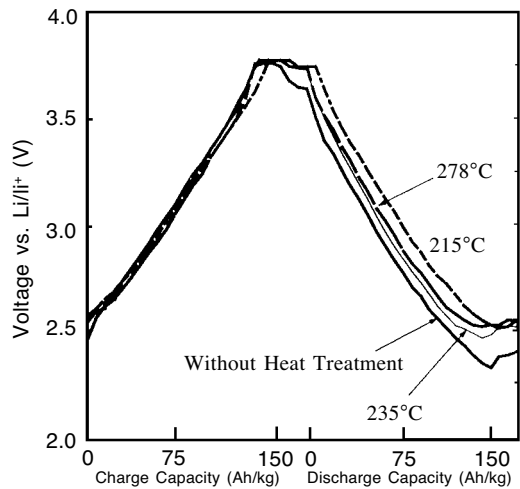


Fig. 12 Charge and Discharge Curves of Various Heat Treatment Temperature for Amorphous V_2O_5

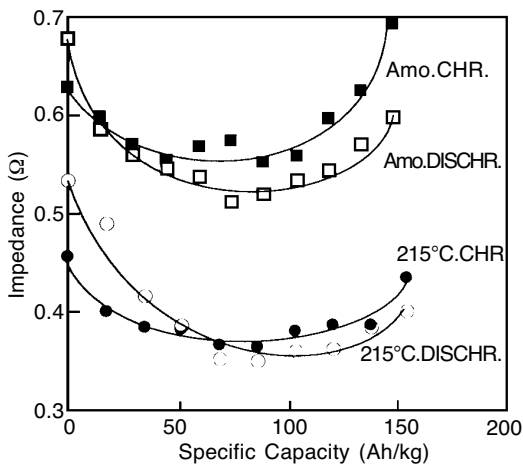


Fig. 11 Impedance vs Specific Capacity of Amorphous and Heat Treatment V_2O_5

料は、非晶質と同様の充放電カーブであり、結晶質 V_2O_5 の特徴である相転移をおこなわないため可逆性の低下はおこらないと予想される。

Fig. 13には充放電サイクル試験の結果を放電終止電位で示す。非晶質では200サイクル過ぎに2.0Vに達してしまい目標である150Ah/kgの容量を維持できないが、熱処理による結晶化で抵抗率が大きく減少したものは、1,000サイクル経過後も2.2V以上の高い放電終止電位を保ち、150Ah/kgの放電容量を維持している。

以上のことから析出した微結晶が Li^+ イオンの挿入脱離に重要な役割を果たすと考えられ、結晶のサイズが小さいことにより Li^+ イオンの挿入脱離点が増加し、粒子までの拡散距離が短くなることから高電流密度での高容量放

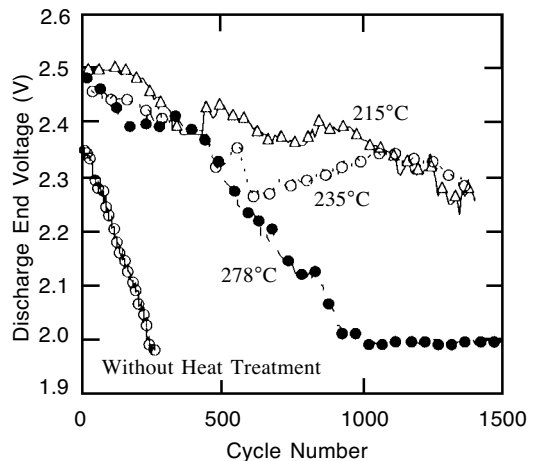


Fig. 13 Cycle Dependence of Discharge End Voltage in Various Heat Treatment Temperature

電に対する繰り返し性が良化すると考えられる。

非晶質 V_2O_5 の熱処理による結晶化で、組成の変化無く、活物質の電気抵抗率を減少させ、電気化学的には非晶質の可逆性に優れた性質を変化させないことにより、目標である放電容量：150Ah/kg、1,000サイクルを達成した。

5. まとめ

- (1) V_2O_5 基本組成の正極材料を、その Li^+ イオンの拡散を向上させるために、簡便に非晶質化する方法を検討した結果、P,Caの酸化物を添加することにより従来

より3桁低い冷却速度で安定に非晶質物が得られた。

- (2) 非晶質化助剤:リン酸二水素カルシウムの添加量を検討した結果、非晶質化助剤は Li^+ イオンの収容には関与しないことが明らかになり、非晶質化するために最低限必要なモル比は4%レベルであることを確認した。
- (3) 非晶質 V_2O_5 に $CoCO_3$ をモル比で5%添加することにより、結晶の層間隔を広げることができ、サイクル安定性が向上した。しかしそれ以上添加量を増やすと CoO の立方晶が生成し、その相は充放電に関与しないため放電容量が減少する。
- (4) ガラス転移点以上の温度での熱処理による結晶化制御で粒子表面に微結晶を析出させることにより、粉末の電気抵抗が大きく低減した。
- (5) 上記の効果により電極の界面抵抗が大幅に低下し、正極半電池サイクル試験で、150Ah/kgの放電容量を1,000サイクル維持する目標を達成できた。これは電極電流密度:1.6mA/cm²では世の中に類を見ないサイクル安定性である。

参考文献

- 1) 野口 実、宮下公一、遠藤守信:炭素、155、315(1992)
- 2) K.Sato, M.Noguchi, A.Demachi, N.Oki and M.Endo: Science, 264, 556 (1994)
- 3) A.J.Jacobson *et al.*: J.Electrochem.Soc.126, 2277 (1979)
- 4) Y.Sakurai and J.Yamaki:J.Electrochem.Soc., 135, 791 (1988)
- 5) T.Shodai, B.B.Owens, H.Ohtsuka and J. Yamaki: J.Electrochem.Soc., 141, 2611 (1994)

■著 者■



沖 尚 彦



野 口 実



佐 藤 健 児