

# Synthesis of Three Types of $\text{LiVOP04}$ ( $\alpha$ , $\alpha 1$ , and $\beta$ ) and the Electrochemical Characteristics in Li-ion Battery

野島, 昭信

<https://doi.org/10.15017/4060195>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学) , 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 野島 昭信

論 文 名 : Synthesis of Three Types of  $\text{LiVOPO}_4$  ( $\alpha$ ,  $\alpha_1$ , and  $\beta$ ) and the Electrochemical Characteristics in Li-ion Battery  
(3種類の  $\text{LiVOPO}_4$  ( $\alpha$ ,  $\alpha_1$ , and  $\beta$ ) の合成とリチウムイオン電池におけるその電気化学特性)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、再生エネルギーの普及や電子デバイスの更なる発展に必要とされているリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化と高安全性の両立を実現に向け、リチウムイオン二次電池の電池特性を特徴づける部材である正極活物質に関する研究である。

現在リチウムイオン二次電池に使用されている正極活物質は  $\text{LiCoO}_2$  をはじめとした層状岩塩構造を有する材料が高いエネルギー密度を有することから、幅広いデバイスのリチウムイオン二次電池に使用されている。しかし、層状岩塩構造を有する正極活物質は充電時に Li が抜けることで結晶構造が不安定になり、サイクル劣化や安全性が低下するという課題がある。一方、オリビン構造を有する正極活物質は  $\text{PO}_4$  が強い二重結合で結ばれているため、劣化や安全性低下の原因となる正極活物質からの酸素脱離が起りにくい。そのため  $\text{LiFePO}_4$  は長寿命と高い安全性の点に優れるため注目されている。しかしながら平均放電電圧が低く、そのためエネルギー密度が  $\text{LiCoO}_2$  と比べて低いことから、携帯電話やノート PC などでは十分な軽さが得られず携帯性を求められるデバイスでは使われていない。そこで理論容量は  $\text{LiFePO}_4$  と同等でありながら平均放電電圧が高い  $\text{LiVOPO}_4$  に着目をした。 $\text{LiVOPO}_4$  は3つの結晶構造 ( $\alpha_1$ -,  $\beta$ -,  $\alpha$ - $\text{LiVOPO}_4$ ) がある。また、 $\text{LiVOPO}_4$  は多電子反応が可能な材料としても知られており、放電電圧を 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) まで放電することでバナジウムの価数が3価になり  $\text{Li}_2\text{VOPO}_4$  となる。しかしこれまでの研究事例では、低レートでは理論容量に近い容量を示すことはできても、1 C 程度の放電レートでは理論容量の半分程度しか電池容量が得られていない。また、合成方法によって各結晶相の発現する電池容量が異なり、どの結晶相がリチウムイオン二次電池に最適であるかを議論することが難しい。

本研究の目的は、量産性を考慮した  $\text{LiVOPO}_4$  の合成方法を確立し、理論容量を達成し、レート特性を向上させるとともに、電気化学的特性と結晶構造の関係を明らかにすることである。そして、どの結晶相がリチウムイオン二次電池に最適な正極活物質であるかを判断する。

第1章は、本研究の背景となるリチウムイオン二次電池が果たす社会への役割、リチウムイオン二次電池の市場について詳説し、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の向上が重要であることを説明した。また、これまでの  $\text{LiVOPO}_4$  に関する研究事例について説明した。

第2章は、一つの前駆体から3つの結晶相を作り分けることが可能な合成方法を確立し、得られた各結晶相の電池特性の評価と結晶構造解析を行った。昇温 *in situ* XRD から各結晶相が出現する温度を明確にした。本合成方法によって得られた各  $\text{LiVOPO}_4$  は、 $\alpha_1$ - $\text{LiVOPO}_4$  は約 400°C 以下の低温で現れ、500 nm の比較的大きな粒子であるにも関わらず約 80 % のリチウムが充放電に寄与している

ことを示した。 $\beta$ -LiVOPO<sub>4</sub> は 420 °C から 690 °C で出現し、140 mAh の放電容量を実現した。 $\alpha$ -LiVOPO<sub>4</sub> は 700°C 以上で現れ、理論容量の半分程度の容量であったがレート特性に優れることを確認した。理論容量が発現しない理由を明確にするために STEM-EELS によって充電後の活物質中に残留する Li を分析した。その結果、200 nm 以下の粒子からは充電により Li が抜けていることが確認でき、それ以上の粒子からは抜けていないことを示した。

第 3 章は、低電位領域における LiVOPO<sub>4</sub> の電池特性と構造変化を充放電 *in situ* XRD と XAFS によって明らかにした。2.8–4.5 V の充放電カーブは各結晶相で大きな違いは見られないが、2.8 V 以下の挙動は大きく異なることを示した。2.8–4.5 V では理論容量の半分程度しか発現していない  $\alpha$ -LiVOPO<sub>4</sub> であるが、低電位領域では理論容量に近い容量を示し粒子サイズによる影響が異なることを示した。 $\alpha_1$ -、 $\beta$ -LiVOPO<sub>4</sub> は 1.0 V まで放電することで V<sup>3+</sup> 以下の状態であることを XAFS により示した。また、満充電状態と Li 過剰状態における熱安定性を DSC で評価した。これにより LiVOPO<sub>4</sub> の熱安定性は LiFePO<sub>4</sub> 並みに優れることが明らかになった。

第 4 章は、両極とも各結晶相の LiVOPO<sub>4</sub> で構成されたバイポーラセルを作製し、電池特性と最適な組み合わせについて評価した。 $\alpha_1$ -LiVOPO<sub>4</sub> を負極に用いると、分極が大きく負極には適さないことを確認した。一方、 $\beta$ -LiVOPO<sub>4</sub> と  $\alpha$ -LiVOPO<sub>4</sub> は同程度の負極特性であり、充放電カーブのみが異なった。

第 5 章は、本研究成果を総括した。