

平成21年6月12日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2006～2008
課題番号：18510111
研究課題名（和文） 電解還元法によるリチウム電池用正極材料のナノ構造制御
研究課題名（英文） Preparation of the nano-structure controlled electrochemically formed cathode material for lithium ion batteries.
研究代表者 片倉 勝己（Katakura Katsumi） 奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授 研究者番号：80169466

研究成果の概要：

電解還元沈降法によって生成した水酸化マンガンを前駆体とするスピネルマンガン酸リチウムの微細形状制御に関する基礎的な検討をおい、以下の知見を得た。

(1) 水酸化マンガン生成に及ぼす電気化学パラメータの影響を検討したところ、生成機構がマンガンの物質輸送と核生成支配モデルを用いて説明できることが確認でき、直径が1 μm 以下から数 μm 以上の円盤状結晶や極めて大きなアモルファスが得ることに成功した。

(2) (1)で得られたマンガン系水酸化物から合成されたマンガン酸リチウムは、電析時の微細形状をほぼ保っていることが確認され、既存法で作製したリチウム含有マンガン系酸化物電極に比べて高いレート特性を有することが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	1,000,000	0	1,000,000
19年度	1,500,000	450,000	1,950,000
20年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	750,000	4,250,000

研究分野：工業電気化学

科研費の分科・細目：複合新領域 / ナノ・マイクロ科学 / マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マンガン酸リチウム、電解還元沈降法、リチウムイオン二次電池、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

電池をはじめとする電気化学的エネルギー変換システムは、クリーンでエネルギー変換効率が高いことから、環境負荷の低いシステムとして、エネルギーの有効利用、地球温暖化ガスの排出量低減、さらには廃棄物リサイクル等の地球環境やエネルギー問題の解決手段として注目されている。特に、高電圧、

高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池は、ユビキタス時代を目前にして、携帯電話等のモバイル機器用電源としてなくてはならないものであり、さらなる小型・薄型化、高容量・高出力化といった進展が期待されている。また、今後マイクロマシン開発や電源内蔵 IC チップなどの新デバイスにおいては従来とは異なるマイクロバッテリー

への要求が予想されるが、このようなマイクロバッテリー等に関する研究は少なく、新しい電極材料作製技術の確立が不可欠である。

研究代表者は、これまで、環境とエネルギーとの調和をキーワードに、高分子膜燃料電池、二次電池、光半導体触媒をはじめとした、電気化学的エネルギー変換システムによる環境クリーニングや環境負荷の低いエネルギー源の開発を目指して、液相からの各種金属酸化物の生成とその機能性無機材料への応用研究に取り組んできた。

本研究は、その中の『水溶液中における電解還元沈降法を併用した LiMn_2O_4 高性能リチウムイオン二次電池材料の合成』を進展させるものとして位置づけられる。リチウムイオン二次電池材料の中でもスピネル構造

(LiMn_2O_4) を代表とするマンガン系化合物は安全性が高く安価であり、高電圧を有しているため高性能リチウムイオン二次電池用正極材料として注目されているが、 LiMn_2O_4 およびその類似物質は主に固相法で合成され、これにさまざまな添加剤を混合後塗布することで電極が製造されている。

電解還元沈降法による金属水酸化物の電極基盤上への生成は、これまで電池用水酸化ニッケル電極の合成には利用されていたが、マンガン水酸化物への適用例は無かった。

この手法は、電極の微細構造制御やマイクロバッテリーのような微量な活物質の実装にも役立つ事が期待されるため、マンガン酸リチウム系材料合成に適用することは、画期的な例として位置づけることができ、マンガン酸リチウム系材料の合成メカニズム、合成条件が電極性状に及ぼす影響、新規材料合成への応用の可能性など、基礎的なデータの取得が、新たな展開には不可欠な状況であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、『水溶液中における電解還元沈降法を併用した LiMn_2O_4 高性能リチウムイオン二次電池材料の新規作製法』の学術的見地からの検証と、この手法によって得られる電極材料の評価を通じてその作製技

術を確立することにある。

電池に要求される様々な性能（出力密度・長期サイクル特性・高温特性）を満足する電極材料を合成するためには、電極材料の微細構造を傾斜的に制御することが有用な手段と考えられるので、本法を用いて電池材料のナノ・マイクロスケールでの微細構造制御と傾斜制御を試み、その基礎的知見を得ることも、本研究の目的の一つである。

電気化学反応系は、以下に示すように僅かな電位・電流制御だけで反応条件をきめ細かく変化させることができ、電池材料の微細構造制御に有効な手段として期待できる。

- ① 数 mA の電流制御だけで、材料生成量を数 ng オーダー以下で制御可能
- ② 合成途中でも電解条件を容易に変更できるので、動的な合成パラメータ制御が可能
- ③ 溶液 pH 等の二次的合成条件を、不要なイオン等を添加しなくても容易に制御可能

本研究では、電極のマイクロ・ナノ構造制御を達成するために上記の電気化学反応系の特徴を活かして、水酸化ニッケルの合成に利用されている電解還元沈降法を拡張させ、基板上への電極材料の新規直接合成法の開発するための基礎的なデータを取得することを主たる目的とした。

本研究における主たるターゲット材料は、リチウム二次電池用正極材料として期待されている LiMn_2O_4 スピネル系材料であり、以下の2点について検討する。

- ① 『電解還元プロセスを利用した新規合成法における合成条件の影響』
- ② 『微細構造制御に関する基礎的検討』

本法の特徴は、原理的に集電体の大きさや形状には影響されずに電極材料を実装できる点にあり、マイクロバッテリーの作製のような、少量の電極材料を微小な集電体と一体化させる技術が必要となるような場面において、特にその威力を発揮することが期待できる。そこで、生成物への電気化学的なりチウムイオンの挿入・脱離反応、いわゆる充放電過程についても検討する。

3. 研究の方法

研究の目的を達成するために、二段階で研究を遂行した。いずれの場合も電極作製は次に示す手順 (Fig. 1) で行った。

白金板を電極基板として用い、これを白金対極と組み合わせて脱気された種々の濃度の硝酸マンガン水溶液中に浸して電解系を構築し、定電流下で一定時間、電解還元を行い作用極表面に水酸化マンガンを析出させた。得られた水酸化マンガンは水酸化リチウム水溶液に浸漬してリウチウムを含有する前駆体を生成し、これを空气中750°Cで熱処理することで最終生成物である電極一体構造を有するスピネルマンガン酸リウチウム電極を作製した。

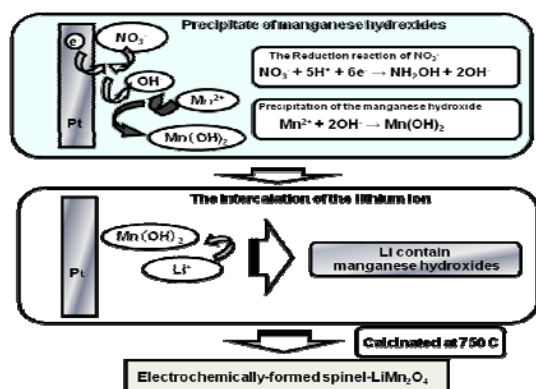


Fig. 1 The scheme of the preparation of electrochemically prepared spinel-LiMn₂O₄

1) 電解還元沈降法によるマンガン系水酸化物の析出機構の解明と微細構造制御

初めに、電解還元沈降時における電流、溶液濃度等の様々な条件が水酸化マンガンの形成・性状に及ぼす影響について、電気化学的水晶振動子微小秤量装置およびICPによる電解生成物のin situ 定量的評価を試みた。また、走査型電子顕微鏡およびX線回折装置による試料のキャラクタリゼーションならびに表面観察を試みた。

2) 電気化学的電解還元沈降法によって生成した水酸化マンガンへのリチウムイオン導入条件の検討と粒子制御された電極一体構造を有するスピネルマンガン酸リウチウムの合成とその電気化学的挙動の検討

電解生成物へのリチウムイオンの導入は、リチウム電池用正極材料の合成には不可欠である。そこで、リチウムイオンの導入条件を変えて、サンプルを合成し、その水溶液中での電気化学的挙動をICPによるリチウムおよびマンガン量の定量結果に基づいて評価した。

また、還元沈降時に電極表面へ析出する水酸化マンガンの微細構造を制御し、これを処理して電極一体型構造の電極を得て、その基本的な電気化学的挙動を、サイクリックボルタンメトリを用いて検討した。

なお、電極表面に析出する水酸化マンガンの質量は、共振周波数が10 MHzの電気化学水晶振動子微量天秤 EQCM (HOKUTO DENKO Model EQCM-H101) を用いて電解中の共振周波数変化を測定し、Sauerbrey式(1)に基づいて析出物の質量に換算した。

$$\Delta f = -2 f_0^2 \Delta m / (A (\rho_q \rho_q)^{1/2}) \quad (1)$$

また、生成物の組成(マンガン、リチウム量)は、全析出物を塩酸水溶液に溶解させた後、誘導プラズマ発光分光装置ICP (Shimadzu Model ICP-7000 ver. II)を用いた定性・定量分析によって決定した。

生成物は、電極基板に付着した状態のままX線回折装置XRD (Shimadzu XDD1W Cu Ka, 40kV 30mA) を用いて、2θ-θ法による回折パターンを得ることでキャラクタリゼーションをおこなった。さらに、走査型電子顕微鏡SEM (JEOL JSM-5900LV) を用いて試料の表面観察を行い、生成物の形状、寸法評価を行った。試料の電気化学的挙動は、1.0 mol dm⁻³ LiClO₄ 水溶液中における三電極法によるサイクリックボルタンメトリ(CV)によって評価した。

4. 研究成果

1) 電解還元沈降法によるマンガン系水酸化物の析出挙動

Fig. 2 に、電流密度 0.4 mA cm⁻² で電解還元した際に、電解沈降法によって電極表面に析出した生成物(水酸化マンガン)中に含まれるマンガン量および析出物質量の硝酸マン

ガン濃度依存性を示す。

Fig. 2 に示すように、水酸化マンガン析出量ならびに析出物中の Mn 量の濃度依存性は、析出がほとんど認められない 2 mmol dm^{-3} 以下の領域 (A)、析出量が 4 電子/1mol Mn に相当する 0.13 mg の 3 mmol dm^{-3} から 0.3 mol dm^{-3} の領域(B)、再び析出がほとんど認められなくなる 0.3 から 3 mol dm^{-3} の領域 (C)、再び析出が認められる 3 mol dm^{-3} 以上の領域(D)の、計 4 つの領域に区分できることがわかった。XRD 測定の結果、領域 B,C では結晶性の、D ではアモルファス状の水酸化マンガンが生成していることが示唆された。

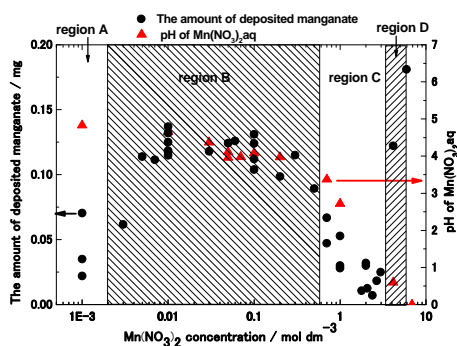


Fig. 2 The effect of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ concentration on the mass of Mn involved in the electrochemically precipitated $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

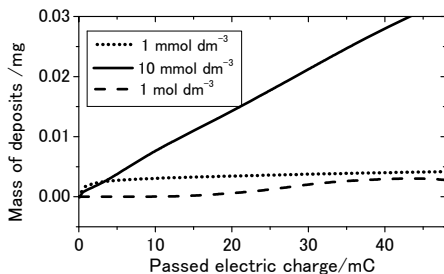


Fig. 3 The dependence of passed electric charge on the weight of the deposits prepared from different concentrations of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$

領域 A,C において水酸化マンガンが生成しない原因を明らかにする目的で、EQCM を用いて電解還元時のその場質量分析を行った。Fig.4 に示すように、低硝酸マンガン濃度領域ではマンガンの供給が、高硝酸マンガン濃度領域では溶液 pH が高くなることによる OH^- 供給が、それぞれ律速と考えられた。一方、濃厚硝酸マンガン濃度領域の領域 D での析出は極めて興味深い現象であるが、不明

な点が多く、今後の検討が必要である。

2) マンガン系水酸化物の形状とサイズ制御

水酸化マンガンの生成挙動が明らかになったため、電解条件を変えて電極表面に形成する水酸化マンガンの性状への影響について検討した。

Fig.4 に、電解電流密度や硝酸マンガン濃度を変えて電極基板上に析出させた水酸化マンガンの SEM 像を示す。この SEM 像からも、結晶性およびアモルファス状の生成物の生成が確認できる。Fig.5 に、電流密度を変えて電解沈降法によって電極表面に形成した水酸化マンガンの粒度分布をまとめた。この図からも、電解条件を固定すると、形状・寸法ともに一様な析出物が得られた。硝酸マンガン濃度が高くなり電流密度が低くなると、結晶が成長して大きなサイズの、濃度が低くなり電流密度が大きくなると結晶核の生成が支配的になって細かな粒子が形成していることがわかる。

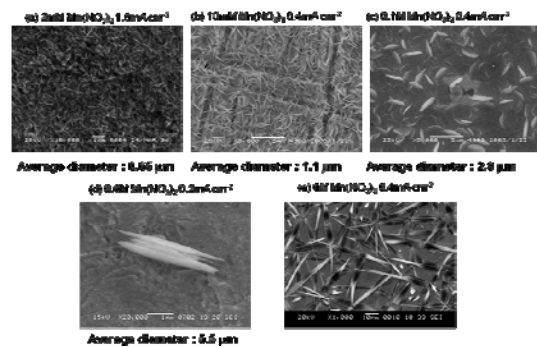


Fig. 4 SEM images of the deposits precipitated from (a) $2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mn}(\text{NO}_3)_2$ at 1.6 mA cm^{-2} , (b) $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mn}(\text{NO}_3)_2$ at 0.4 mA cm^{-2} , (c) $0.1 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$ at 0.4 mA cm^{-2} , (d) $0.6 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$ at 0.2 mA cm^{-2} , and (e) $6 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$ at 0.4 mA cm^{-2} .

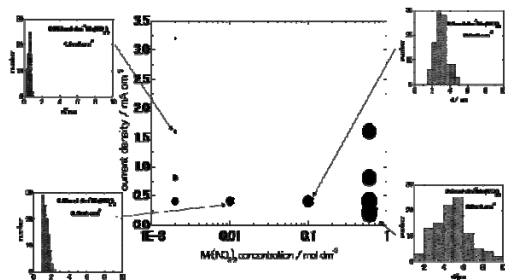


Fig. 5 The concentration and current density dependence of the crystal size distribution.

このように電解条件が、水酸化マンガン生成に及ぼす影響を、反応場における反応物質の供給速度と関連づけて説明ができることが明らかになった。また、電解条件を制御することで、一様な形状と大きさを有する水酸化マンガン、電極基板上に再現性良く形成することに成功した。

3) 電極一体構造を有するスピネルマンガン酸リウチム電極の粒子サイズ制御

1)、2) で得られた形状や大きさが制御された水酸化マンガン、電極基板上に析出した状態のまま水酸化リチウム水溶液中で浸漬処理したのち、空气中で 750 °C 24 時間焼成した。焼成後、電極基板には褐色の生成物が比較的良く密着していた。種々の電流密度で作製した水酸化マンガンを出発物質とした場合について、電極基板上に得られた生成物の XRD パターンを Fig.6 に示す。いずれの試料とも、spinel-LiMn₂O₄ と Mn₂O₃ の混合物であることが確認された。また、電解沈降時の硝酸マンガン濃度を変えた場合でも、両者の混合物が得られ、電極一体構造を有するスピネルマンガン酸リウチム電極の作成に成功した。

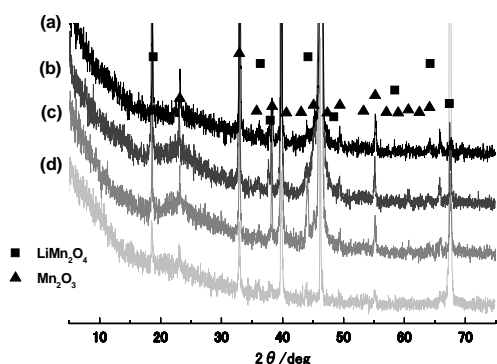


Fig.6 X-ray diffraction patterns of the precipitates prepared from 0.6 mol dm⁻³ Mn(NO₃)₂ with various current densities which soaked in 2M LiOH followed by calcined at 750 C. (a) 3.2mA cm⁻², (b) 1.6mA cm⁻², (c) 0.4mA cm⁻², (d) 0.2mA cm⁻²

得られた電極一体構造の試料は、そのままの状態ですべて 1.0 mol dm⁻³ LiClO₄ 水溶液中での CV 測定による電気化学的酸化還元挙動の評

価に供したところ、比較的高速な走査速度においてもスピネルマンガン酸リウチムに特徴的な CV パターンが認められた (Fig.7)。このサイクリックボルタモグラムは、非水溶媒中での通常の spinel-LiMn₂O₄ 電極を用いた場合に比べて 10 倍以上の高速電位走査においても、極めて可逆な応答を示した。また、CV を繰り返しても電極基板からの生成物の脱落はほとんど観察されず、電流値の減少もほとんど認められなかった。このように、通常法のようなバインダやアセチレンブラック等の導電性助材を添加して電気導電性を付与したり密着性を高めたりすることなしに、リチウムを電気化学的に高速脱・挿入可能な試料を電極上にそのまま形成ができることがわかった。

CV のレドックスピーク電流値は水酸化マンガン水酸化リチウムで処理する時間が長くなるにつれて増加する傾向を見せ、およそ 10 時間程度の浸漬によってほぼ一定となった。10 mmol dm⁻³ Mn(NO₃)₂ から合成した水酸化マンガン水酸化リチウムを 3 mol dm⁻³ LiOH 水溶液中に 24 時間浸漬した場合、得られた試料の放電容量は、試料中に含まれるマンガンがすべてスピネルマンガン酸リウチムであると想定した際に得られる理論放電容量にたいして約 60 %であった。

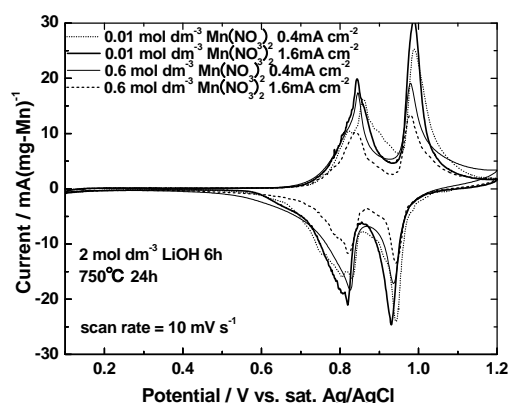


Fig.7 Cyclic voltammograms of the LiMn₂O₄/Pt electrode at different electrolysis conditions measured in 1 mol dm⁻³ LiClO₄.

電解条件の異なる電解還元沈降によって生成した試料とこれを焼成して得られた最

終生成物の典型的なSEM像を Fig. 8に示す。電解条件に関係なく、焼結前後で試料の外形状がそのまま保たれた比較的大きな焼成体

(二次粒子)が全体構造を構築し、その内部に直径がおおよそ 200 nm の微細な結晶粒 (1次粒子)が成長して長さ 1 μ m 程度の円柱を形成していることが確認された。これら 2次粒子と1次粒子が互いにネットワークを形成してつながっている様子がよく分かり、このようなネットワーク形成によって、バインダ無しでも比較的高固な電極基板密着性が得られるものと推定される。1次粒子の形状や大きさは、出発物質として用いた電解沈降水酸化マンガンあまり反映していないが、2次粒子に関しては良く相関しており、電解条件によって電極基板表面にわたるネットワーク構造を制御できることがわかった。

Fig.7には、電解条件を変えて作製したマンガン酸リチウムの CV が比較されている。リチウムの脱挿入に基づいたレドックスピークのセパレーションは、二次粒子のサイズにはあまり影響されていないことがわかる。なお、今回得られた試料のサイクリックボルタモグラムから求めたレドックスピークセパレーションの電位走査速度依存性は、C.R. Martin らが直径 230 nm の繊維状 spinel-LiMn₂O₄を用いて報告した結果とほぼ同程度であった。

このように、本法はナノ構造を有した高速充放電可能なマンガン酸リチウム材料の新規合成法として期待できることがわかった。

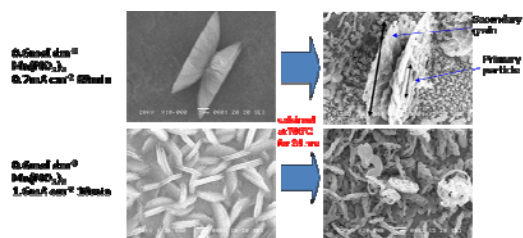


Fig.8 SEM images of the electrochemically precipitated Mn(OH)₂ after soaking in 2 mol dm⁻³ LiOH (Left images) and those of electrochemically prepared LiMn₂O₄ prepared after calcination at 750°C for 24 hours (Right images)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① Katsumi Katakura, K. Wada, Y. Kajiki, A. Yamamoto and Z. Ogumi, "Preparation of the electrochemically formed spinel-lithium manganese oxides", *Journal of Power Sources*, 189, 240-247, 2009, 有
- ② T. Hirai, K. Katakura, A Model Study for Oxygen Reduction Reaction and Durability of Pt/C Catalyst in Triple-Phase Boundary of PEFCs, *ECS Transactions*, 11(1), 809-818, 2007, 無

[学会発表] (計 7件)

- ① Katsumi Katakura, K. Wada, Y. Kajiki, A. Yamamoto and Z. Ogumi, "Preparation of the electrochemically formed spinel-lithium manganese oxides", 14th International Meeting on Lithium Battery 2008 6/22, TEDA, Tianjin, CHINA
- ② K. Wada, Y. Kajiki, K. Katakura, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi The Electrochemical Precipitation of Size Controlled Mn(OH)₂ and Their Application to Li Ion Batteries, 2008 10/15 Honolulu, HAWAII, USA 214th Electrochemical Society Meeting

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片倉 勝己 (Katakura Katsumi)

奈良工業高専・物質化学工学科・教授

研究者番号 : 80169466

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし