

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20710090

研究課題名(和文) オキソ酸遷移金属化合物ナノ粒子の結晶配向制御と電気化学活性

研究課題名(英文) Preparation of Particles of Electroactive Transition Metal Compounds

研究代表者

獨古 薫 ( DOKKO KAORU )

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70438117

研究成果の概要(和文):オキソ酸遷移金属化合物の一種でありオリビン型構造を有する  $\text{LiMnPO}_4$  のナノ粒子の水熱合成を行った。水熱合成時の前駆体の濃度が  $\text{LiMnPO}_4$  の粒子サイズに及ぼす影響について検討し、極めて高濃度で合成を行うことにより、50nm 程度のナノ粒子を合成することに成功した。 $\text{LiMnPO}_4$  粒子へカーボンコーティングを施し、定電流充放電法により電気化学的反応活性を評価した。粒子径が小さくなるに従って反応活性が増大し、粒子径 50nm の試料で充放電容量  $135 \text{ mA h g}^{-1}$  (理論容量の 79%) を達成した。

研究成果の概要(英文): The olivine-type compound  $\text{LiMnPO}_4$  was prepared via a reaction between  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and a  $\text{MnSO}_4$  aqueous solution under hydrothermal conditions at  $190^\circ \text{C}$ . The specific surface area and particle morphology of  $\text{LiMnPO}_4$  changed depending on the amount of water in the reaction mixtures, and the particle size decreased as the amount of water decreased. It was found that nanosized  $\text{LiMnPO}_4$  particles of ca. 50 nm can be prepared through the reaction between  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and the molten aqua-complex of  $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 4$  or  $5$ ). Galvanostatic charge and discharge tests revealed that the electrochemical reactivity of  $\text{LiMnPO}_4$  at  $30^\circ \text{C}$  increased as the particle size decreased. The small particle size contributes to the decrease in the overpotential for  $\text{Mn}^{2+/3+}$  redox and to the increase in the utilization of  $\text{LiMnPO}_4$  as an active material in the cathode of lithium batteries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ粒子、水熱合成、リチウム二次電池

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムインターカレーション化合物はリチウムイオンを結晶構造内に可逆的に挿入・脱離可能な機能性材料である。電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離可能なリチウムインターカレーション化合物はリチウ

ムイオン二次電池の正極材料および負極材料として実用化されており、層状構造を有する  $\text{LiCoO}_2$  などがリチウムインターカレーション化合物として広く知られている。遷移金属酸化物の場合、固体内で遷移金属の酸化還元反応が起き、これに伴って電解液中のリチ

ウムイオンが結晶構造内に挿入または脱離する。オキソ酸遷移金属化合物  $\text{Li}_x\text{M}_b(\text{XO}_4)_c$  の場合も同様に結晶構造中のリチウムイオンを脱離・挿入することが可能である。しかしながら、オキソ酸化合物は導電率が  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  程度でほぼ絶縁体であり、固体内リチウムイオン拡散係数も  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度とかなり小さいため、通常は電気化学的な反応活性が極めて低い。これらのオキソ酸化合物の電気化学的な活性を向上させるためには微粒子化（ナノ粒子化）が必要である。これを実現する方法として、比較的低い温度で高品質な無機材料微粒子を合成することが可能な水熱法やポリオール法などのソフト溶液プロセスが好適である。微粒子化により粒子内の  $\text{Li}^+$  イオン拡散パスは短くなるため、粒子の中心部まで電気化学的に酸化還元を行うことが可能になる。これらのオキソ酸化合物の結晶構造は異方性を有している場合が多い。この場合、粒子の結晶配向により  $\text{Li}^+$  イオンの固体内拡散抵抗が大きく変化し、さらには、電解液と粒子の界面で起きる電荷移動 ( $\text{Li}^+$  イオン界面移動) 過程が結晶面によって大きく変化することが予測される。

## 2. 研究の目的

本研究では、オキソ酸遷移金属化合物  $\text{Li}_x\text{M}_b(\text{XO}_4)_c$  ( $M =$  遷移金属、 $X = \text{Ge, Si, Sb, As, P}$ ) のナノ粒子を水熱法により合成し、粒子成長メカニズムを検討するとともに結晶配向性や表面状態の制御を目的とした。これらの化合物の粒子径 10~50 nm 程度のナノ粒子を合成し、ナノ粒子の電気化学的なリチウム挿入・脱離反応へ及ぼす粒子サイズ、結晶配向性、粒子の表面状態の影響について検討を行うことは興味深い。本研究では、特に  $\text{LiMnPO}_4$  のナノ粒子の合成方法を確立することを中心に検討し、リチウム二次電池用電極材料への応用展開を進めた。

## 3. 研究の方法

出発物質に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 4, 5$ ) を用いて、水熱法により  $\text{LiMnPO}_4$  の合成を行った。本実験では、50 ml テフロン容器を用いた。表 1 に出発物質の仕込み量を示す。反応容器内(テフロン容器)に存在する  $\text{MnSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  (結晶水+純水) のモル比を  $x = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Mn}]$  として表示している。

モル比  $x$  が 116.1, 60.6, 20.9 のサンプルの合成は  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に窒素バブリングを施した純水に溶解させ、この溶液と  $\text{MnSO}_4$  と等モルの  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をテフロン容器内で混合した。モル比  $x$  が 7.8 のサンプルは  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を乳鉢で混合した後、テフロン容器内で窒素バブリングを施した純水を加え、混合した。モル比  $x$  が 5.0, 4.0, 1.0 に関して  $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 5, 4, 1$ ) と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を乳鉢で混

合しテフロン容器内に入れ合成した。すべての試料において反応時間 12 h、反応温度 190 °C で合成した。190 °C で熱処理を施した後、超純水で洗浄・吸引ろ過した。その後 80 °C、5 h の加熱真空乾燥を行い、水を除去し目的の物質を得た。

$\text{LiMnPO}_4$  粒子にカーボンコーティングを施すため、 $\text{LiMnPO}_4$  とスクロース溶液を混合し、乾燥した後、 $\text{Ar-H}_2$  混合ガス (3% $\text{H}_2$ ) 流通下 700°C で 1 時間熱処理を行い  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  を得た。合成した試料の結晶構造は、X 線回折法 (XRD) により解析した。

$\text{LiMnPO}_4$  の電気化学特性を解析するため、定電流充放電測定を、2032 型コインセルを用いて行った。正極合材は  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 、導電助剤 (AB)、PVdF を 75 : 10 : 15 (wt%) の比で混合して作製した (活物質 : ca. 2.7 mg  $\text{cm}^{-2}$ 、電極厚み : 30  $\mu\text{m}$ )。負極に金属リチウム箔、電解液に 1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (EC : DEC = 1 : 2 by volume) を用いて 30°C にて定電流充放電試験を行った。定電流充放電試験の電流密度は  $1\text{C} = 171 \text{ mA g}^{-1}$  と定義した。

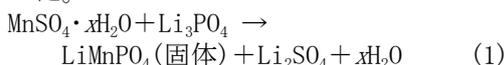
表 1  $\text{LiMnPO}_4$  を水熱合成するための出発物質の仕込み量

$x$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ (g)	$\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (g)	Distilled water (mL)
116.1	0.8105	1.687 ( $n = 5$ )	14.0
60.6	1.621	3.378 ( $n = 5$ )	14.0
20.9	5.673	11.813 ( $n = 5$ )	14.0
7.8	8.105	16.876 ( $n = 5$ )	3.5
5.0	5.789	12.054 ( $n = 5$ )	0
4.0	5.789	11.121 ( $n = 4$ )	0
1.0	5.789	8.451 ( $n = 1$ )	0

## 4. 研究成果

図 1 に合成した試料の XRD 測定の結果を示す。水のモル比  $x$  が 116.1~4.0 の場合、水熱合成によって得られた試料は、いずれも斜方晶  $\text{LiMnPO}_4$  (空間群:  $Pnma$ ) に帰属でき、単一相であることを XRD により確認した。これまでも水のモル比が大きな場合 (116.1, 60.6, 20.9) には、 $\text{LiMnPO}_4$  の不純物なしに合成できることは知られていたが、モル比が 7.8, 5.0, 4.0 のように小さく、出発物質が極めて高濃度の条件で  $\text{LiMnPO}_4$  の合成が可能であることは今回の検討で初めて明らかとなった。特に、 $x = 4.0, 5.0$  の場合には、 $\text{MnSO}_4$

の結晶水以外には水を反応容器内に加えていないが、下記の反応(1)がすることが分かった。



(1)式の反応が進行するためには、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が溶解する必要がある。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の25℃での水中における溶解度積は $2.37 \times 10^{-11}$ であり、溶解度は $9.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と非常に小さい。水熱条件下(190℃)においては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が少量溶解し、溶解によって生成した $\text{Li}^+$ イオンと $\text{PO}_4^{3-}$ が溶液中の $\text{Mn}^{2+}$ と反応することにより $\text{LiMnPO}_4$ の粒子が生成するものと考えられる。 $\text{LiMnPO}_4$ の25℃での水中における溶解度積は約 $10^{-16}$ であり、溶解度は $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ と計算される。水熱条件下(190℃)における $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と $\text{LiMnPO}_4$ の溶解度は不明であるが、 $\text{LiMnPO}_4$ の溶解度が圧倒的に小さいため、 $\text{LiMnPO}_4$ の析出反応が優先されるものと考えられる。また、 $\text{LiMnPO}_4$ の収率はいずれの場合も95%以上であった。(1)式の反応では、副生成物として $\text{Li}_2\text{SO}_4$ が生成するが、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ は純水で洗浄することにより、簡単に取り除くことが可能であった。

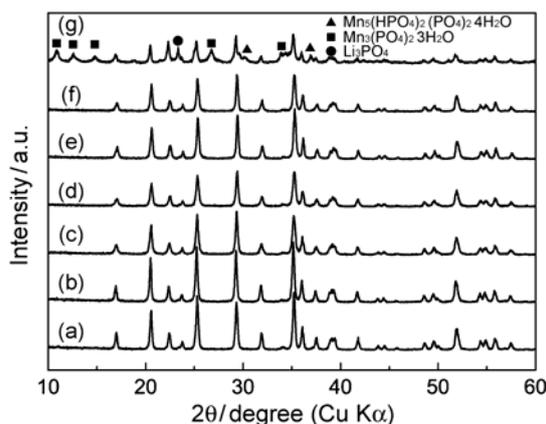


図1  $\text{LiMnPO}_4$ のXRDパターン。 $\text{LiMnPO}_4$ を合成する際の水のモル比 $x$ は(a)  $x = 116.1$ , (b)  $x = 60.6$ , (c)  $x = 20.9$ , (d)  $x = 7.8$ , (e)  $x = 5.0$ , (f)  $x = 4.0$ , (g)  $x = 1.0$ 。

仕込み時の水のモル比 $x = 1.0$ の場合には、XRD測定から $\text{LiMnPO}_4$ に加えて、原材料である $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が不純物として確認された。 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水は190℃以下で起こるが、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水は220℃付近で起きる。よって、 $x = 1.0$ の場合には、190℃においても液体の水がほとんど存在しないため、 $\text{LiMnPO}_4$ の生成反応が極めて遅いと考えられる。

図2に $\text{LiMnPO}_4$  ( $x = 5.0$ )の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。 $\text{LiMnPO}_4$  ( $x = 5.0$ )のTEM写真から、50~100nm程度の粒子が得られていることが分かった。合成された $\text{LiMnPO}_4$ 粉末の比表面積を窒素吸脱着測定(BET法)

により求めた。図3に仕込み時の水のモル比 $x$ に対して、 $\text{LiMnPO}_4$ の比表面積をプロットした図を示す。また、 $\text{LiMnPO}_4$ が球状粒子であると仮定して、比表面積と $\text{LiMnPO}_4$ の密度( $3.4 \text{ g/cm}^3$ )から算出した平均粒子直径も $x$ に対してプロットした。 $\text{LiMnPO}_4$ の比表面積は、仕込み時の水のモル分率 $x$ が減少するに従って大きくなることが分かる。 $\text{LiMnPO}_4$  ( $x = 5$ )の比表面積は $32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径は約50nmであることが分かった。この平均粒子径の値は図2に示したTEM観察の結果と良い一致を示している。仕込み時の水のモル比が小さい場合には、反応容器中で $\text{Li}_3\text{PO}_4$ および $\text{MnSO}_4$ の濃度が高くなるため、核発生頻度が高くなり、粒子径が小さくなった(比表面積が大きくなった)と考えられる。

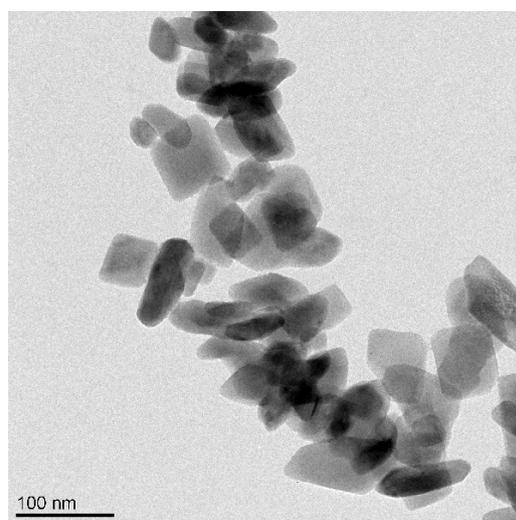


図2  $\text{LiMnPO}_4$  ( $x = 5$ )のTEM写真。

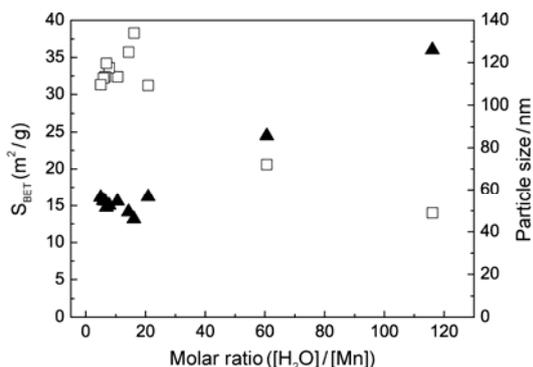


図3  $\text{LiMnPO}_4$ のBET比表面積および平均粒子径。

次に、 $\text{LiMnPO}_4$ 粒子にカーボンコーティングを施した。カーボンコーティング後の $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  ( $x = 5.0$ )の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図4に示す。カーボンコーティング処理を行った後も大幅な粒子成長は起きておらず、100nm以下の微粒子であることが分かる。さらに、粒子表面には約2nm程度の厚さ

でカーボンがコーティングされていることが分かった。LiMnPO<sub>4</sub>/C の熱重量分析(TG)を酸素フロー下で行い、カーボン量を測定した。試料のカーボン含有量は約 5 wt%であった。LiMnPO<sub>4</sub>の粒子径が 50nm であり、この粒子にカーボン層が 2nm の厚さで均一にコートされているとして、カーボンの密度が 2g/cm<sup>3</sup> と仮定すると、LiMnPO<sub>4</sub>/C 複合体に含まれるカーボン量は 6.1 wt%と計算され、TG 分析結果と良い一致を示した。

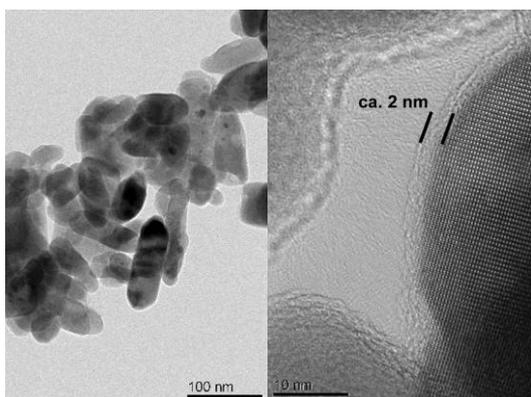


図4 カーボンコーティング施した後のLiMnPO<sub>4</sub> ( $x = 5$ )のTEM写真。

次に、LiMnPO<sub>4</sub>の電気化学特性について検討した。カーボンコーティングを施していないLiMnPO<sub>4</sub>は 0.1C レート(30°C)で定電流充放電試験を行ったが、初期の放電容量は 1.4 mAh/g(活物質利用率: 0.8%)であり電気化学的にほとんど不活性であった。これは、LiMnPO<sub>4</sub>の電子伝導性が極めて低いため、カーボンコーティングを施さない場合には、電極内で電氣的に孤立したLiMnPO<sub>4</sub>が多数存在し、LiMnPO<sub>4</sub>からの集電効率が極めて低いため、活物質としての利用率が低くなったものと考えられる。

LiMnPO<sub>4</sub>にカーボンコーティングを施した後、LiMnPO<sub>4</sub>/Cの 0.1C レート(30°C)で定電流充放電試験を行った結果を図5に示す。カーボンコーティングを施すことにより、劇的な電池特性の向上が見られた。LiMnPO<sub>4</sub>合成時の水のモル比  $x$  ([H<sub>2</sub>O]/[Mn]) の大きなサンプル(60.1)では初期放電容量は 14.9 mA h g<sup>-1</sup>(活物質利用率: 8.7%)であり、Mn<sup>3+/2+</sup>の酸化還元由来する電位プラトーはほとんど観測されなかったが、 $x$ を小さくするに従って充放電容量の大幅な改善が見られた。モル比  $x = 7.8$  で合成した試料が最も大きな充放電容量を示し、初期放電容量は 116.3 mA h g<sup>-1</sup>(活物質利用率: 68.0%)であった。合成時に水のモル分率が小さい場合には、比表面積が増加し、粒径が減少したことから、活物質粒子内のLi<sup>+</sup>の拡散抵抗が低減され、電池特性が向上したものと考えられる。また、クロー

ン効率は初期サイクルでは 77%であったが、2サイクル目以降は 95%以上を示した。初期のクローン効率が低い要因としては、電解液の分解およびヤーンテラー歪などの影響により不可逆なリチウム脱離が起きている可能性がある。

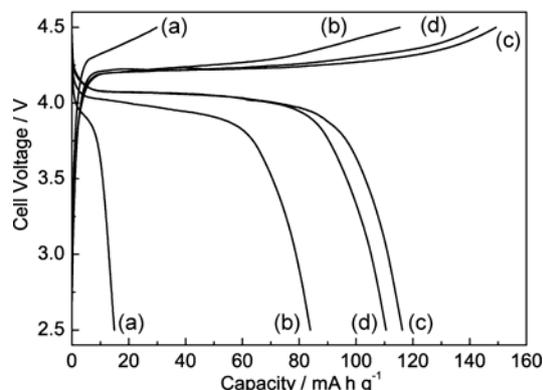


図5 LiMnPO<sub>4</sub>/Cの 0.1C レート(30°C)で定電流充放電試験を行った結果。LiMnPO<sub>4</sub>を合成する際の水のモル比  $x$  は(a)  $x = 60.6$ , (b)  $x = 20.9$ , (c)  $x = 7.8$ , (d)  $x = 5.0$ 。

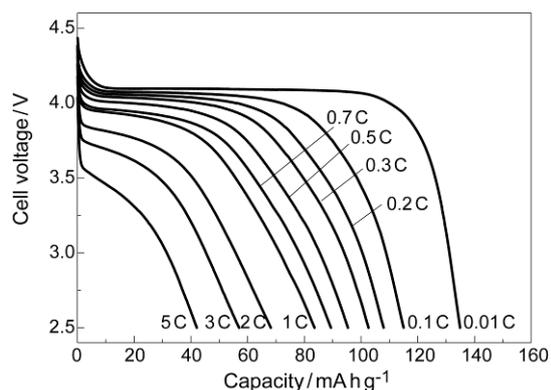


図6 LiMnPO<sub>4</sub>/C ( $x = 7.8$ )の放電レート特性(30°C)。

LiMnPO<sub>4</sub>/C ( $x = 7.8$ )の放電レート特性を評価した結果を図6に示す。LiMnPO<sub>4</sub>/C電極の充電はCCCVにより行った。0.1C レートで 4.4V まで充電後、電流値が 0.01C レートになるまで電池電圧を 4.4V 一定に保ち、その後様々な電流密度で放電試験を行った。0.01C レート(30°C)で定電流充放電試験を行った結果、135 mA h g<sup>-1</sup>(活物質利用率: 79%)であった。しかし、0.01C レートという極めて小さな電流密度で放電した場合にも理論容量(171 mA h g<sup>-1</sup>)に到達することは無く、LiMnPO<sub>4</sub>の充放電反応は極めて遅い反応であることが分かった。電流値を増大させるに従って放電容量は徐々に減少し、1C レートでは 85 mA h g<sup>-1</sup>まで低下した。今後、LiMnPO<sub>4</sub>正極のレート特性を改善するためには、LiMnPO<sub>4</sub>粒子の更なる微粒子化やMnの一部を異種元素で置換することなどが有効であると考え

られる。

以上をまとめると、オキソ酸遷移金属化合物の一種でありオリビン型構造を有するLiMnPO<sub>4</sub>のナノ粒子を水熱法によりを行った。水熱合成時の前駆体の濃度がLiMnPO<sub>4</sub>の粒子サイズに及ぼす影響について検討し、極めて高濃度で合成を行うことにより、50nm程度のナノ粒子を合成することに成功した。LiMnPO<sub>4</sub>粒子へカーボンコーティングを施し、定電流充放電法により電気化学的反応活性を評価した。粒子径が小さくなるに従って反応活性が増大し、粒子径50nmの試料では、電流密度1.7 mA g<sup>-1</sup>において充放電容量135 mA h g<sup>-1</sup> (理論容量の79%)を達成した。

#### 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5件)

- ① 獨古 薫, “リチウム二次電池活物質マイクロ粒子の電気化学特性”, 査読無, セラミックス, 45巻, 2010年, 172-175.
- ② 菅野裕士, 丸山 剛, 獨古 薫, 金村聖志, “球状LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた焼結式多孔性電極の電気化学特性の評価”, 査読有, 電気化学および工業物理化学, 77巻, 2009年, 309-314.
- ③ K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, “High Rate Discharge Capability of Single Particle Electrode of LiCoO<sub>2</sub>”, 査読有, *Journal of Power Sources*, 189巻, 2009年, 783-785.
- ④ 獨古 薫, 金村 聖志 “電気化学材料に対する水熱合成法の可能性と期待”, 査読無, 電気化学および工業物理化学, 76巻, 2008年, 691-695.
- ⑤ H. Nakano, K. Dokko, S. Koizumi, H. Tannai, and K. Kanamura, “Hydrothermal Synthesis of Carbon-Coated LiFePO<sub>4</sub> and Its

Application to Lithium Polymer Battery”, 査読有, *Journal of The Electrochemical Society*, 155巻, 2008年, A909-A914.

[学会発表] (計4件)

- ① 獨古 薫, 八田剛志, 渡邊正義, “溶融アクア錯体を用いたLiMnPO<sub>4</sub>系正極材料の合成”, 電気化学会第78回大会, 2011年3月30日, 横浜.
- ② 八田剛志, 獨古 薫, 渡邊正義, “水熱法によるLiMnPO<sub>4</sub>系正極材料の合成”, 第51回電池討論会, 2010年11月10日, 名古屋.
- ③ S. Koizumi, K. Dokko, K. Kanamura, “Carbon Coating on LiMPO<sub>4</sub> (M= Fe, Mn) Particles by Hydrothermal Method”, 214th Meeting of The Electrochemical Society, 2008年10月14日, Honolulu, Hawaii, USA.
- ④ 獨古 薫, “リチウム二次電池の高出力化と電極材料の研究開発”, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 愛知県春日井市, 中部大学.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

獨古 薫 (DOKKO KAORU)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 70438117

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: