

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04911

研究課題名（和文）マイクロバブルによる多発核生成反応を用いた微細粒子合成

研究課題名（英文）Fine Particle Synthesis by Multiple Nucleation Reaction using Microbubbles

研究代表者

門磨 義浩（Kadoma, Yoshihiro）

八戸工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90431460

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：新規電極材料の合成手法として、マイクロバブルを用いた手法を取り入れ、合成した試料の電極特性を検討した。マイクロバブルを用いることで同時多発的に核生成反応を引き起こすことができ、粒子の微細化、均一化が期待できる。マイクロバブルを用いて、マンガン酸化物系の電極材料を合成することに成功し、均一な粒子を得ることができた。また、マンガンの一部を置換した試料も合成することが出来た。合成した試料は、良好な電極特性を示すことが分かった。これは、粒子の均一化による電極抵抗の減少に起因することが示唆された。新規材料合成手法として、マイクロバブルを用いた合成手法の有用性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極材料の合成にはこれまで、様々な手法やが用いられ、詳細な組成の検討がなされてきた。そのような状況の中で、マイクロバブルを合成手法に取り入れることにより、同時多発的に核生成反応を起こし、試料を微細化、均一化することができた。また、この手法は溶液法を主体としており、試料の組成制御や大量合成化にも対応可能である。マイクロバブルを用いた手法が確立されれば、スケールアップも比較的容易であることから、量産化および低コスト化が期待できる。これにより、これからの電池の大型化に向けた、材料供給に関わる需要にも貢献可能となる。

研究成果の概要（英文）：A method using microbubbles was incorporated as a new method for synthesizing electrode materials, and the electrode properties of the synthesized samples were investigated. The use of microbubbles can induce simultaneous nucleation reactions, which is expected to obtain finer and more uniform particles. Using microbubbles, manganese oxide-based electrode materials were successfully synthesized, and uniform particles were obtained. The samples with a partial substitution of manganese were also able to synthesize. The synthesized samples were found to exhibit good electrode properties. It was suggested that the improvements were due to the decrease in electrode resistance caused by the homogenization of the particles. The microbubble-based synthesis method was shown to be useful as a new material synthesis method.

研究分野：無機材料化学

キーワード：マイクロバブル 核生成反応 電極材料

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、携帯機器を筆頭に駆動電源として広く普及し、社会の発展に大きく貢献し、人々の生活様式を一変させてきた。リチウムイオン二次電池の開発フェーズは、材料開発の余地はあるものの工業的な生産技術にシフトしてきていた。特に、電気自動車やスマートグリッドなどの大型蓄電池の開発および供給に向けた研究開発が求められるようになった。また、電池の発煙・発火事故などにより、従来の負極材料であるカーボン系材料では安全性が課題となり、低価格かつ高安全性な新規電極材料の開発が急務となっていた。そこで本研究では、低毒性、低コスト、低環境負荷といった特徴をもつホランダイト型  $MnO_2$  に注目し、マイクロバブルを用いた同時多発的核生成反応により微細な新規マンガン - チタン系酸化物材料の開発を行うこととした。

### 2. 研究の目的

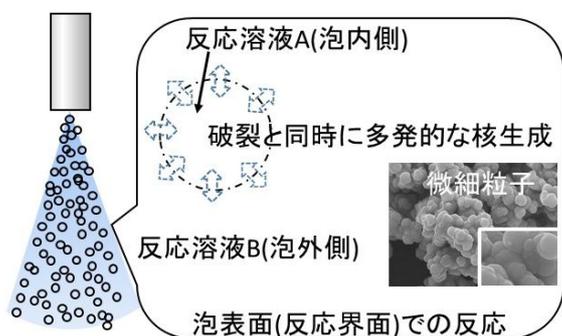
リチウムイオン二次電池の正極活物質としてコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどが用いられている。そのマンガン系酸化物として、ホランダイト型  $MnO_2$  ( $\gamma$ - $MnO_2$ ) が注目されている。このホランダイト型  $MnO_2$  は、低毒性、低コスト、低環境負荷、充放電試験において初回サイクルでは高い放電容量を示すといった特徴をもつが、充放電サイクルに伴ない大きく容量が減少するためサイクル特性が乏しく、初期不可逆容量が大きいという欠点もある。一方で、一部のチタン系酸化物はエネルギー密度が小さいものの、高安全性で良好なサイクル特性を示すという特徴を有している。そこで本研究では、目的物質として高い放電容量と良好なサイクル特性を併せ持つ新規電極材料の開発を目的として、ホランダイト型  $MnO_2$  のマンガンの一部をチタンに置換することでマンガン - チタン系酸化物を合成することにした。

ホランダイト型  $MnO_2$  の合成方法にはかつては固相法が採用されてきたが、高性能化に繋がる微細粒子合成のため水熱法などの液相法等が検討されてきた[ ]。本研究では、水溶液法にマイクロバブルを取り入れて反応界面において同時多発的に核発生を促進し、効率的で均一な微細粒子の合成を試みる。そして、組成および物性が電気化学的特性に与える影響を検討し、電極材料の新規合成手法として提案することを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、電極材料合成の新たな手法の一つとして、溶液中で無数のマイクロバブルが弾けるエネルギーを活用することを考えた。まず、この手法について述べる。

マイクロバブルのエネルギーを用いて反応界面において同時多発的に核発生を促進し、多数の微細粒子の合成を目指す。図1に概要と用いたスプレーノズルおよび合成の様子を示す。反応溶液 A を高圧ポンプでマイクロバブル発生ノズルへ送りマイクロバブル化を行う。マイクロバブル化された反応溶液 A は、反応溶液 B に噴霧されると、破裂と共に同時多発的に核を発生させる。従来の方法よりも泡状にすることで反応面が球型となるため、反応する表面積が増加し、理論的には粒子が微細化する。マイクロバブル破裂のエネルギーは核生成に利用されるため粒子の成長が抑制される。従ってマイクロバブル化により、微細かつ均一な粒子が合成可能となり電極材料の表面積増加、則ち反応活性点が増加し、電極を効率的に利用することが可能となり、高性能化が期待できる。



マイクロバブルが弾ける際の衝撃エネルギーにより反応界面で同時多発的な核生成反応を促進。この衝撃エネルギーは主に核生成に使われるため、その後の粒子成長を抑制し微細粒子の合成が可能。



図1 (左)マイクロバブル合成の概念、(中)スプレーノズル、(右)材料合成の様子

次に、合成手順を簡潔に示す。硫酸マンガン水溶液( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )をベースとして、硫酸チタン水溶液を所定比(Mn:Ti 比 = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100)で混合した試料溶液を 500ml 調製する。そして、酸化剤であるペルオキソ二硫酸カリウム  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  水溶液を 500ml 調製する(必要に応じて加温)。硫酸マンガンと硫酸チタンの混合試料溶液を高圧ポンプに通し、高圧化させノズル(図 1 中央)内で多段階の噴霧を経ることでマイクロバブルを発生させた。それをペルオキソ二硫酸カリウム水溶液に噴霧し無置換型  $\text{MnO}_2$  およびチタン置換型  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  を合成した。この際に、核発生が起こっていれば、粒子成長が起こり、ホランダイト型  $\text{MnO}_2$  の黒色沈殿が得られることになる。反応期間として、噴霧後、数日程度放置したのち、吸引ろ過、蒸留水で洗浄後、乾燥し目的の試料とした。

物性評価として、X 線回折装置(XRD)を用いた結晶構造の解析、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた粒子の形態観察、ガス吸着量測定装置を用いた比表面積測定(BET 法)を行った。電極特性評価を行うために、作用極に電極活物質:PVdF:アセチレンブラック=70:20:10(wt.%)の混合物、対極に金属リチウム箔、電解質に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 / \text{EC+DMC}(30:70\text{vol.})$  を用いて、R2032 コインタイプセルを作製した。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定は掃引速度 50、100  $\text{mV s}^{-1}$  の条件で行った。定電流充放電試験では負極材料としての評価を行うため、カットオフ電圧を 0.1~3.0 V の条件で行った。また、電流密度を 1-10 サイクルまでは  $25 \text{ mA g}^{-1}$ 、11-15 サイクルまでは  $50 \text{ mA g}^{-1}$ 、16-20 サイクルまでは  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 、21-100 サイクルまでは  $25 \text{ mA g}^{-1}$  と変化させ、レート特性(出力特性)についての評価も行った。また、サイクリックボルタンメトリー(CV)および交流インピーダンス測定による電気化学特性評価も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) マイクロバブルによる試料合成

まず、マイクロバブルによる合成について述べる(図 2)。噴霧後半から試料溶液は薄く黒ずみはじめ、噴霧後の試料溶液中に微細な粒子がわずかに漂っている様子が観察できる。さらに、長時間放置すると、黒色の沈殿を確認できた。このことから目的である核の同時多発的な発生が起こっていることが確認できる。初期段階は、通常の水溶液法と比較して微細粒子が多く、長時間放置することによって通常の水溶液法での合成試料に近い粒子サイズの試料が得られた。

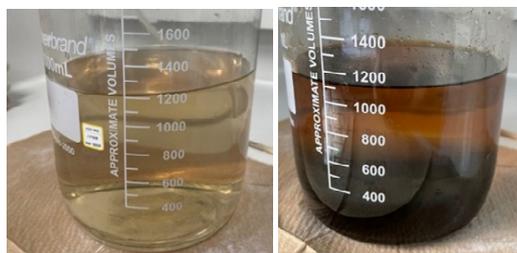


図 2 (左)マイクロバブル噴霧直後、(右)2 日放置後の試料溶液

##### (2) 物性評価

図 3 に合成した試料の代表的な XRD パターンを示す。図の下部に、比較用にホランダイト型マンガン酸化物のピーク位置を示した。マンガンのみ(M:Ti=100:0)で合成した試料(No.3)では、ブロードなピークではあるものの、 $37^\circ$  付近だけでなく  $42^\circ$  や  $56^\circ$ 、 $60^\circ$  付近にもピークが見られ、ホランダイト特有の回折ピークを確認することができた。このことから、マイクロバブルを用いた手法においてもホランダイト型  $\text{MnO}_2$  を合成可能であることが確認できた。また、チタンを混合(M:Ti=75:25)して合成した試料(No.2)においても、ホランダイト特有の回折ピークを確認することができた。このことから、チタン置換型マンガン酸化物の合成が可能であることが示唆された。一方で、チタン混合比をさらに増した(M:Ti=25:75)試料(No.3)では、ほとんどのピークがブロード化してしまい、チタン置換により相転移などの影響が出ていることが示唆された。

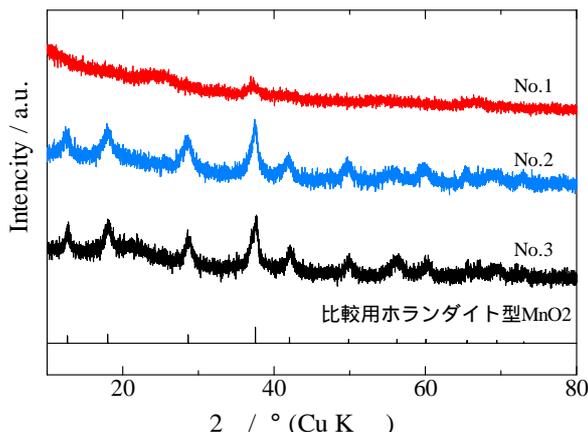


図 3 合成した  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  試料の XRD パターン

No.1 Mn:Ti=25:75,  
No.2 Mn:Ti=75:25,  
No.3 Mn:Ti=100:0.

図 4 に合成した試料の FE-SEM 像を示す。マンガンのみ(M:Ti=100:0)試料(No.3)およびチタンを混合(M:Ti=75:25)試料(No.2)では、粒子表面にホランダイト型構造特有の太さ数 10 nm 程度の針状の結晶が観察され、数  $\mu\text{m}$  程度のウニ状の 2 次粒子を形成していることがわかった。一方で、チタン混合比を増した(M:Ti=25:75)試料(No.1)では、微細な粒子は得られたものの針状の結晶構造は見られなかった。この結果は、XRD の結果を支持しており、チタン置換量の増加に伴い、結晶構造が変化していることがわかった。いずれの試料も、微細な粒子が得られていることから、マイクロバブルを用いることで、核生成反応を多発的に起こし、均一な粒子成長を促すことができることが示唆された。

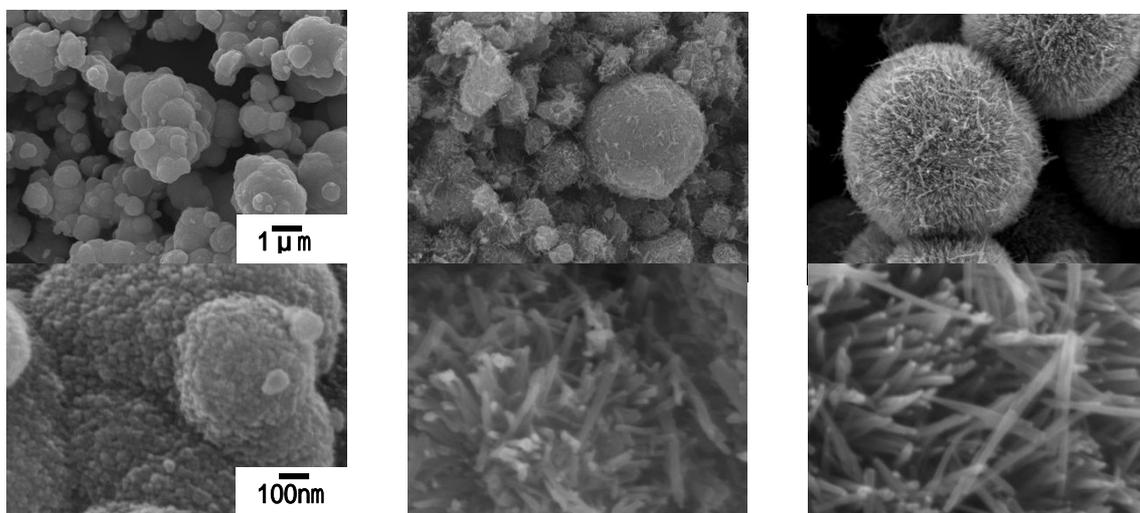


図4 合成した  $Mn_{1-x}Ti_xO_2$  試料の FE-SEM 像(下段：拡大図)  
 (左) No.1 Mn:Ti=25:75, (中) No.2 Mn:Ti=75:25, (右) No.3 Mn:Ti=100:0

### (3) 電気化学特性評価

図5に定電流充放電試験の代表的な結果を示す。CV測定の結果と合わせて、チタンの添加量が増加するに伴い作動電圧が0.5 V付近から1.0 V付近に上昇し、チタンの酸化還元反応由来の電池反応が発現していることが分かった。マンガンのみ(M:Ti=100:0)試料(No.3)は  $310 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の高い初期放電容量を示した。しかし、電流密度を  $100 \text{ mA g}^{-1}$  から  $25 \text{ mA g}^{-1}$  へ戻した後の50サイクル目の放電容量は、初期の  $25 \text{ mA g}^{-1}$  時(10サイクル目)と比べて大きく減少していた。これに対しチタンを混合(M:Ti=75:25)試料(No.2)の初期放電容量は、約  $165 \text{ mAh g}^{-1}$ 、チタン混合比を増した(M:Ti=25:75)試料(No.1)では約  $135 \text{ mAh g}^{-1}$  となり、チタン添加量の増加に伴い初期放電容量が減少することが分かった。しかし、(No.2)、(No.1)ともに電流密度を  $100 \text{ mA g}^{-1}$  から  $25 \text{ mA g}^{-1}$  へ戻した後も初期の  $25 \text{ mA g}^{-1}$  時とほぼ同等の放電容量を示していたことから、チタン置換した試料は大きな電流負荷を与えても電極構造が破壊されず、内部構造を維持し、電池として正常に作動することが分かった。11サイクル目から20サイクル目にかけて電流密度を変化させたときの容量減少率が、マンガンのみ(No.3)では50%だったのに対し、チタン置換した(No.2)、(No.3)では40%であった。チタン置換した試料のほうが高電流密度時の容量減少率が小さいことから、レート特性に優れていることが分かった。さらに、21サイクル目から50サイクル目にかけて一定の電流密度で充放電を繰り返したときの容量保持率は、無置換試料では70%だったのに対し、チタン置換した試料ではいずれも100%近い値を示した。このことから、チタンの添加によってサイクル特性が大きく改善することが分かった。

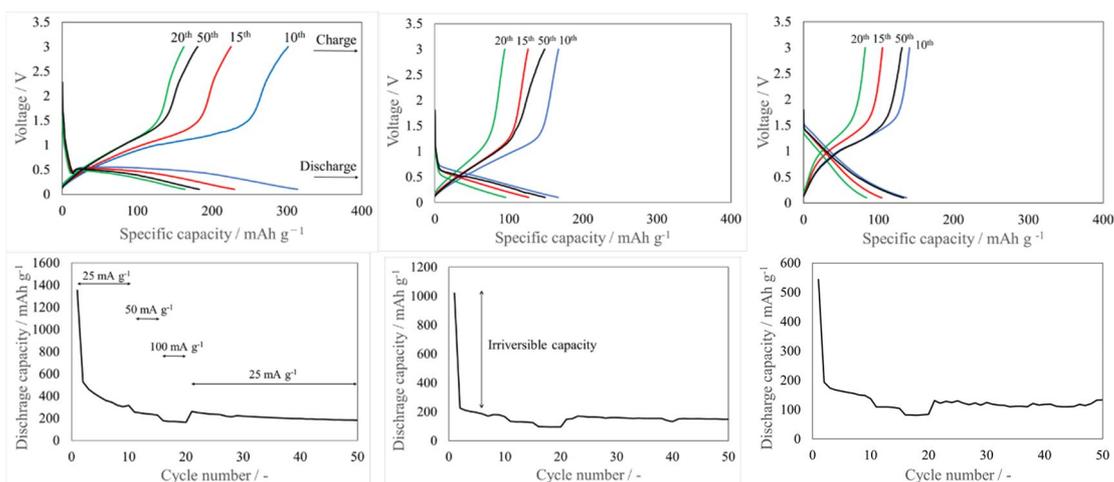


図5 合成した  $Mn_{1-x}Ti_xO_2$  試料の充放電曲線(下段：サイクル特性)  
 (左) No.1 Mn:Ti=25:75, (中) No.2 Mn:Ti=75:25, (右) No.3 Mn:Ti=100:0

図6に交流インピーダンス測定の結果を示す。いずれの試料も高周波数側(頂点周波数 200 Hz 付近)に電荷移動抵抗由来と考えられる半円状の領域、低周波数側にバルク内拡散由来と考えられる直線領域がみられた。半円の大きさと電荷移動抵抗には相関関係があり、フィッティングを行ったところ、マンガンのみ(M:Ti=100:0)試料(No.3)では約 590 Ω、チタンを混合(M:Ti=75:25)試料(No.2)では約 120 Ω、チタン混合比を増した(M:Ti=25:75)試料(No.1)では約 500 Ω の値であった。Ti 置換試料は無置換試料より電荷抵抗の値が小さくなる傾向がみられた。特に、チタンを混合(M:Ti=75:25)試料(No.2)は電荷移動抵抗が最も小さく、充放電試験におけるレート特性改善と抵抗の関連性が示唆された。(No.1)試料については、相転移の影響も半円が二つ重なった歪な形状となっており、うまく抵抗成分を分離できていないためと考えられた。

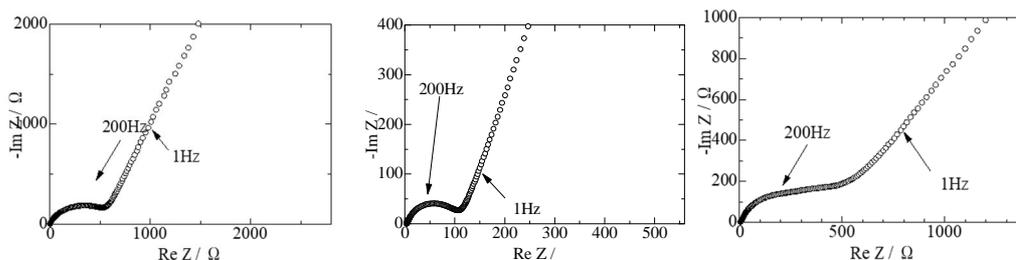


図6 合成した  $Mn_{1-x}Ti_xO_2$  試料のコールコールプロット  
(左) No.1 Mn:Ti=25:75, (中) No.2 Mn:Ti=75:25, (右) No.3 Mn:Ti=100:0

#### (4) まとめ

本研究では、硫酸マンガンをベースとした試料溶液をマイクロバブル化して酸化剤溶液に噴霧することによって、チタン置換したホランダイト型  $Mn_{1-x}Ti_xO_2$  の黒色(一部茶褐色)の試料を合成することに成功した。

XRD による回折パターン分析の結果、チタン置換した試料を合成できていることがわかった。一方で、チタン置換量が増すと結晶構造が変化し、相転移することが示唆された。表面形態観察の結果、いずれの試料も微細かつ均一な球状粒子が確認できたことから、核生成反応が同時多発的に起こったと考えられた。充放電試験により、チタン置換によりサイクル特性、レート特性が向上することが示唆された。これは、交流インピーダンス測定の結果から、チタン置換により電荷移動抵抗が減少したためと考えられた。合成方法およびマンガンとチタンの割合を最適化することで、粒子形態を制御できれば、さらなる電極特性の向上が期待できると考えられた。

以上の結果より、マイクロバブルを用いることで、微細な粒子を効率的に合成可能であることが示され、電極材料合成手法として有用であることが明らかとなった。

#### <引用文献>

Yoshihiro Kadoma, Satoru Oshitari, Koichi Ui, and Naoaki Kumagai, "Synthesis of Hollandite-type  $Li_xMnO_2$  by  $Li^+$  ion-exchange in molten salt and lithium insertion characteristics", *Electrochim. Acta*, **53**, 1697-1702 (2007).

YOSHIHIRO KADOMA, TATSUYA AKAHIRA, TSUBASA FUKUDA, KOICHI UI and NAOAKI KUMAGAI, "SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANO FIBER HOLLANDITE-TYPE MANGANESE OXIDES USING A HYDROTHERMAL METHOD", *Functional Materials Letters*, 査読有, **5**, (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------