

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655193

研究課題名（和文） 溶融アクア錯体を用いる電気化学活性オキソ酸遷移金属化合物ナノ結晶の合成

研究課題名（英文） Preparation of Nanoparticles of Electrochemically Reactive Transition Metal Compounds in Molten Aquacomplexes

研究代表者

獨古 薫 (DOKKO KAORU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・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ナノ結晶を合成する際に、目的物質の原料となる金属塩の水和物を溶融させ、この溶融アクア錯体を反応媒体として合成を行った。その結果、マイクロ波を用いて加熱を行うことにより、簡便かつ迅速にリチウムイオン二次電池の正極材料である  $\text{LiMnPO}_4$  のナノ結晶の合成に成功し、合成された  $\text{LiMnPO}_4$  が良好な電気化学活性を示すことが明らかとなった。合成条件によって、得られる  $\text{LiMnPO}_4$  ナノ結晶の粒子サイズが変化するが、粒子サイズが小さくなるに従って電池性能が向上することが分かった。

研究成果の概要（英文）：Nanoparticles of olivine-type compound,  $\text{LiMnPO}_4$ , was synthesized in molten aquacomplex of  $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Nanoparticles of  $\text{LiMnPO}_4$  can be synthesized rapidly by a heat-treatment of precursor with microwave irradiation. The obtained  $\text{LiMnPO}_4$  exhibited a high electrochemical reactivity. As decreasing the particle size of  $\text{LiMnPO}_4$ , the electrochemical reactivity was increased.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

溶融アクア錯体は、金属のアクア錯カチオン  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$  と対アニオンから構成される一種の溶融塩である。このような溶融アクア錯体中では水のモル分率は通常の水溶液と比較して極めて小さくなるため、従来の液相合成法における水溶液中の無機材料の核生成、粒子成長の環境とは異なる。液相中での粒子生成過程における水が果たす役割について研究することは学術的にも極めて興味深く、機能性無機固体材料の液相合成法に新たな知見を与えることが期待される。また、合成された微小結晶の形状や結晶配向性が、

その電気化学特性に及ぼす影響を検討することは極めて重要な研究課題である。

$\text{LiMnPO}_4$  などのオキソ酸遷移金属化合物は電気化学的に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り、リチウムイオン二次電池の正極材料として期待されている。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。オリビン型化合物である  $\text{LiMnPO}_4$  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 Li<sup>+</sup>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り、電気化学的な活性の向上が期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、熔融アクア錯体を用いることにより、オリビン型化合物  $\text{Li Mn PO}_4$  のナノ粒子を合成し、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、 $\text{LiMnPO}_4$  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。従来、 $\text{LiMnPO}_4$  の水熱合成法では、オートクレーブを用いて外部から加熱することにより合成が行われているが、この方法では昇温過程で反応容器内の温度が不均一であり、目標温度に到達するのに時間がかかる。このため、生成される  $\text{LiMnPO}_4$  の粒子サイズが不均一になりやすい。また、合成に数時間程度を要する。本研究では、マイクロ波を用いて  $\text{LiMnPO}_4$  ナノ粒子の迅速合成を試みた。水分子は双極子モーメントを有するため、マイクロ波照射により反応容器内を均一かつ迅速に加熱することが可能であると期待される。

## 3. 研究の方法

出発物質である  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をモル比 1 : 1 で混合し、これに純水を加えてマイクロ波を照射することで任意の反応温度まで昇温し、その温度で任意の時間保持した。その後、容器内の生成物を超音波分散してから吸引濾過により洗浄し、加熱真空乾燥により水を除去して  $\text{LiMnPO}_4$  を得た。得られた試料は、X線回折 (XRD) により結晶相の同定を行い、窒素吸脱着測定により比表面積を求めた。

$\text{LiMnPO}_4$  は、導電率が  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  程度でほぼ絶縁体であり、リチウムイオン二次電池の正極に適用するためには、電極内部で  $\text{LiMnPO}_4$  粒子からの集電効率を高める必要がある。本研究では、合成した  $\text{LiMnPO}_4$  にカーボンコーティングを次のようにして施すことにより、導電性の向上を図った。スクロース 0.457 g を 2.02 mL の純水に溶解させ

た後、1.5 g の  $\text{LiMnPO}_4$  粉末を加え、超音波分散をした後、ロータリーエバポレーターにより水分を除去し加熱真空乾燥により完全に乾燥させた。これを  $\text{Ar/H}_2$  混合ガス ( $\text{H}_2$  : 3%) 流通下、700 °C で 1 時間熱処理することでスクロースを炭化させた。このようにして得られた  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  複合体のカーボン含有量は酸素流通下で熱重量分析 (TG) により測定した。

$\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  複合体の電気化学特性はコイン型電池を作製して行った。 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  複合体、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比 75 : 12.5 : 12.5 で混合し、これに N-メチル-2-ピロリドンを加えて攪拌し、スラリー状にしたものを Al 箔に塗布して乾燥した後、直径 16 mm に打ち抜き電極として用いた。このようにして作製した  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  電極を正極、金属リチウム箔を負極、正極と負極を離間するためにポリプロピレン製の多孔質フィルム (Celgard 3501)、電解液として  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$  を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 2) を用いて、コイン型電池を組み立てた。コイン型電池の定電流充放電試験は電流密度  $17 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1 C レート)、電圧範囲 2.5 ~ 4.5 V、温度 30 °C にて行った。

## 4. 研究成果

はじめに、マイクロ波を用いた  $\text{LiMnPO}_4$  の合成の際に、反応容器には純水は加えない条件で合成を行った。このため、反応容器中には出発物質である  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶水に由来する  $\text{H}_2\text{O}$  のみが存在する。マイクロ波を反応容器に照射することにより、反応容器内の温度は 190 °C まで約 100 秒で到達した。

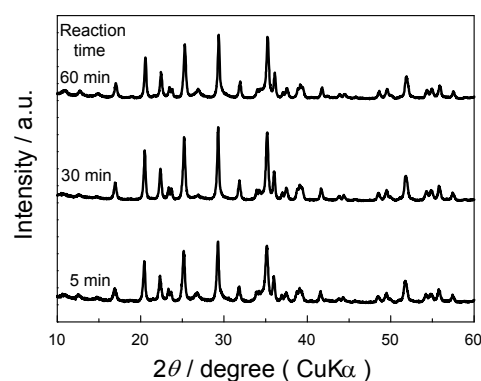
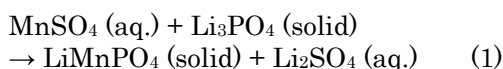


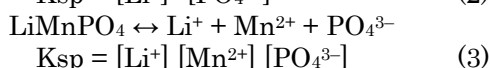
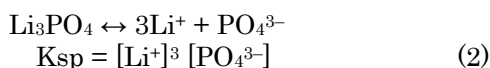
図1  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の混合物にマイクロ波照射により 190 °C に加熱して得られた試料の XRD パターン。

図1にマイクロ波照射により 190 °C で 5 分、30 分、60 分間処理し、水洗した後の試料の XRD 測定結果を示す。斜方晶  $\text{LiMnPO}_4$

(空間群: Pnma) に帰属できる XRD パターンが確認されたが、いずれの試料についても不純物のピークが見られた。MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O は融点が 57 °C であるため、熱処理温度 190 °C では溶融アqua錯体となっている。MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O は 100 °C 程度で脱水するが、反応容器が密閉されており系内にとどまるため、MnSO<sub>4</sub> は溶融状態を保ち、図 2 に示すように脱水により生じた H<sub>2</sub>O 中で下記の反応が進行していると考えられる。



Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は水には難溶解性であり、溶解度積 K<sub>sp</sub> は 25 °C で 2.37 × 10<sup>-11</sup> と非常に小さいが、190 °C では一部溶解し、これが溶融アqua錯体中の Mn<sup>2+</sup> と反応して LiMnPO<sub>4</sub> が析出すると思われる。また、LiMnPO<sub>4</sub> の水に対する溶解度積 K<sub>sp</sub> は小さく、25 °C で 10<sup>-16</sup> 程度である。



190 °C では (2) と (3) の平衡から、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の再析出と LiMnPO<sub>4</sub> の析出が競合することになるが、LiMnPO<sub>4</sub> の溶解度が極めて小さいため、LiMnPO<sub>4</sub> の生成が優先するものと考えられる。しかしながら、反応時間を 60 分程度とした場合でも、不純物の生成が確認されたことから、結晶水のみでは反応場となる水が足りないことが分かった。

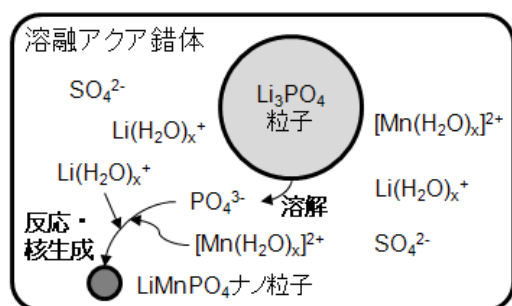


図 2 溶融アqua錯体中におけるナノ粒子の生成過程。

次に、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の溶解と LiMnPO<sub>4</sub> の生成を促進するため、反応容器に少量の純水を加え、LiMnPO<sub>4</sub> のマイクロ波水熱合成を行った。水熱合成の温度は 190 °C、反応時間は 5 分とした。以下では、反応容器内の H<sub>2</sub>O と MnSO<sub>4</sub> のモル比を [H<sub>2</sub>O] / [Mn] で表すこととする。反応容器内の H<sub>2</sub>O の量 = (MnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O

に含まれる結晶水 + 純水) である。図 3 に得られた試料の XRD 測定結果を示す。また、10 ≤ 2θ ≤ 20° における拡大図を示すが、[H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 5.7、6.4 の試料では、少量の不純物のピークが確認されたが、[H<sub>2</sub>O] / [Mn] が 7.1 以上の試料については全てのピークが LiMnPO<sub>4</sub> に帰属された。図 1 と図 3 を比較すると、合成時に少量の純水を加えることにより、不純物の生成が抑制されることが分かった。このように、マイクロ波水熱合成により、僅か 5 分の反応時間で LiMnPO<sub>4</sub> の単相の合成が可能である。

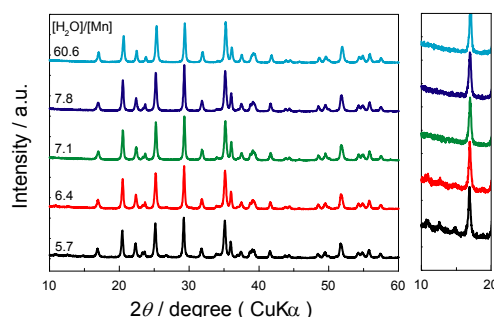


図 3 マイクロ波水熱プロセスにより合成された LiMnPO<sub>4</sub> の XRD パターン (反応温度: 190 °C、反応時間: 5 min)。

次に、マイクロ波水熱合成の反応時間が LiMnPO<sub>4</sub> の粒子サイズに及ぼす影響について検討した。合成時に H<sub>2</sub>O のモル比を [H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 7.8 または 60.6 とし、190 °C においてマイクロ波水熱合成を行い、得られた試料の比表面積を窒素吸脱着測定により求め、粒子を球状であるとして仮定して、下記の式により平均粒径を算出した。

$$d = 6 / (\rho S_{\text{BET}}) \quad (4)$$

ここで、*d* は LiMnPO<sub>4</sub> の平均粒子直径、 $\rho$  は LiMnPO<sub>4</sub> の真密度 (3.4 g cm<sup>-3</sup>)、*S*<sub>BET</sub> は LiMnPO<sub>4</sub> の比表面積である。図 4 に LiMnPO<sub>4</sub> の平均粒子径と反応時間の関係を示す。[H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 7.8、60.6 いずれの場合も反応時間を長くするに従って粒子径が徐々に増大する傾向がみられた。また、[H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 7.8 の場合の方が [H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 60.6 とした場合よりも粒子径が小さくなった。これは、[H<sub>2</sub>O] / [Mn] = 7.8 の場合の方が系内の前駆体濃度が高いため、核生成頻度が高くなり、小さな LiMnPO<sub>4</sub> 粒子が生成するためと考えられる。反応時間の増加に伴う粒子サイズの増大は、反応容器内で式 (3) の溶解・析出過程が繰り返されることにより進行すると思われる。しかし、式 (1) の反応が反応容器内で進行するに従って Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が生成

するが、反応容器内の  $\text{H}_2\text{O}$  が少ない場合  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の濃度も高濃度になるため、水熱反応によって生成した  $\text{LiMnPO}_4$  の溶解 (式(3)) も抑制された結果、粒子成長速度も  $\text{H}_2\text{O}$  が少ない場合の方が遅くなることが分かった。図5に、 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{Mn}] = 7.8$  した場合の電子顕微鏡写真を示す。合成された  $\text{LiMnPO}_4$  は  $50 \sim 100 \text{ nm}$  程度の粒子であり、窒素吸脱着測定から算出された平均粒子径と良い一致を示した。

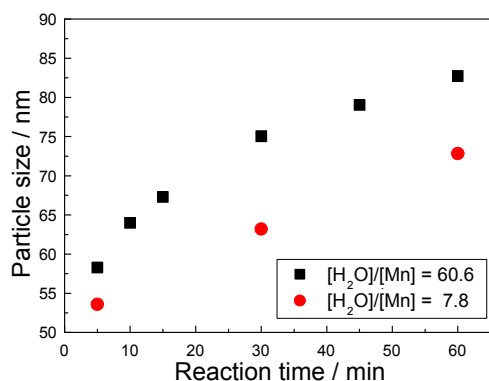


図4 マイクロ波水熱プロセスにより合成された  $\text{LiMnPO}_4$  の粒子サイズの反応温度依存性 (反応温度:  $190^\circ\text{C}$ )。

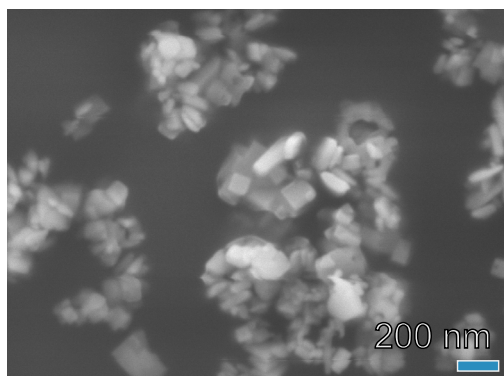


図5 マイクロ波水熱プロセスにより合成された  $\text{LiMnPO}_4$  の電子顕微鏡写真 (反応温度:  $190^\circ\text{C}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{Mn}] = 7.8$ )。

次に、 $\text{LiMnPO}_4$  の電気化学特性を評価するため、 $\text{LiMnPO}_4$  粒子にカーボンコーティングを施した。 $\text{LiMnPO}_4$  はほぼ絶縁体であるが、カーボンコーティングを行うことにより、電池の正極合材中における  $\text{LiMnPO}_4$  粒子からの集電効率を高めることができる。カーボンコーティングを施した試料の TG 測定の結果、 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  複合体には約 5% のカーボンが含まれていることが確認された。このようにして作製した  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  複合体を正極活物質に用いてコイン型電池を組み立て、定電流充放電試験を行った結果を図6に示す。 $\text{LiMnPO}_4$  では、 $4.1\text{V}$  付近の電位にお

いて結晶構造内で  $\text{Mn}^{2+/3+}$  の酸化還元反応により、下記の反応のとおり  $\text{Li}^+$  が脱離・挿入する。



図6から分かるとおり、 $\text{LiMnPO}_4$  の充電・放電反応は可逆的であり、リチウムイオン二次電池の正極材料として機能することが確認された。放電容量は  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  程度であり、理論容量 ( $171 \text{ mA h g}^{-1}$ ) の 60% 程度であった。今後、電極作製方法などを最適化することにより、電極の内部抵抗を低くすることにより、充放電容量の向上を図る必要がある。

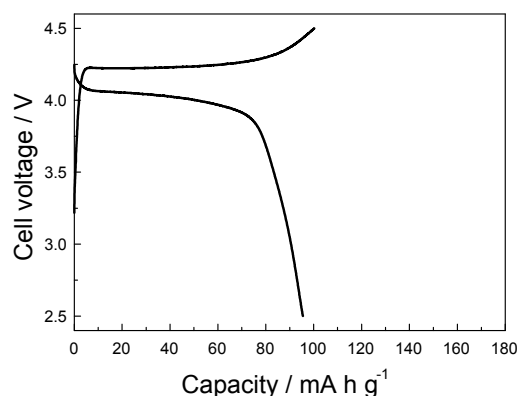


図6  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  の定電流充放電試験の結果。

以上をまとめると、本研究ではリチウムイオン二次電池の次世代正極材料として期待されているオリビン型  $\text{LiMnPO}_4$  のナノ粒子を熔融アクア錯体中で合成し、その電気化学特性について検討した。マイクロ波を用いて加熱を行うことにより、 $\text{LiMnPO}_4$  の合成を数分の反応時間で行うことが可能であることが確認された。また、水熱合成時に粒子生成の反応場となる水の量が  $\text{LiMnPO}_4$  の粒子サイズに及ぼす影響を明らかにし、水の量が少ない (前駆体の濃度が高い) 場合に、 $\text{LiMnPO}_4$  の核生成頻度が高くなり、微粒子が得られることが分かった。今回の検討で、平均粒子径約  $60 \text{ nm}$  程度の  $\text{LiMnPO}_4$  粒子を簡便かつ迅速に合成することに成功した。合成された  $\text{LiMnPO}_4$  粒子はカーボンと複合化することでリチウム二次電池の正極材料として機能することが確認された。 $\text{LiMnPO}_4$  の電気化学特性を評価した結果、放電容量は  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  程度であり、活物質の利用率は正極合材内で 60% 程度であったが、電極作製方法の改善等により今後の容量増加が期待される。

## 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) 獨古 薫、溶融アクア錯体を用いた LiMnPO<sub>4</sub> ナノ粒子の合成、電池技術委員会資料、査読無、25-01 巻、2013、1-8

(2) Kaoru Dokko, Takeshi Hachida, Masayoshi Watanabe, LiMnPO<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared through the Reaction between Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Molten Aqua-complex of MnSO<sub>4</sub>, Journal of The Electrochemical Society, 査読有、158 巻、2011、A1275-A1281

〔学会発表〕(計5件)

① 獨古 薫、溶融アクア錯体を用いた LiMnPO<sub>4</sub> ナノ粒子の合成、第365回電池技術委員会(招待講演)、2013年02月08日、大阪府豊中市

② 獨古 薫、マイクロ波を用いた水熱法による LiMnPO<sub>4</sub> の合成と電池特性、第53回電池討論会、2012年11月14日～2012年11月16日、福岡

③ Kaoru Dokko、Effect of Hydrothermal Synthesis Conditions on LiMnPO<sub>4</sub> Particle Size、222nd Meeting of The Electrochemical Society、2012年10月07日～2012年10月12日、Honolulu, Hawaii, USA

④ 谷中 秀輔, 吉田 和生, 獨古 薫, 渡邊正義、水熱合成法による LiMnPO<sub>4</sub> の粒子径制御と電池特性、電気化学会第79回大会、2012年3月30日、浜松

⑤ 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> ナノ粒子の合成、第52回電池討論会、2011年10月18日、東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

獨古 薫 (DOKKO KAORU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・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：