

機関番号：11501  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20760511  
 研究課題名（和文） 3次元規則構造を有するナノ多孔体マンガン酸リチウム電極材料の合成と電気化学特性  
 研究課題名（英文） Synthesis of the 3 dimensional ordered structure nano-porous lithium manganese oxide material and their electrochemical properties  
 研究代表者  
 松田 圭悟（MATSUDA KEIGO）  
 山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：60415792

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、液相法を用いたいくつかの合成法によりマンガン酸化物の合成を行い、材料の機能化を目指すことを目的とし、その粉体特性と電気化学特性について検討を行った。溶媒揮発法により原料塩に硝酸マンガン六水和物、硝酸リチウム、酢酸マンガン四水和物、酢酸リチウムを用いて、それぞれ硝酸塩、酢酸塩同士を組み合わせ、界面活性剤を添加しスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の合成を行ない、その粉体特性に対する界面活性剤の影響を明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

A simple technique has been developed in surface modification from liquid solution by the solvent evaporation method. Using this technique, the preparation of lithium manganese oxide,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , which is the most promising cathode material for lithium secondary batteries, was conducted for various operating conditions.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：電極材料，液相合成，多孔質

## 1. 研究開始当初の背景

携帯電子機器の小型化・軽量化に応えるため、また自動車の駆動源として、バッテリーやキャパシタ用電極材料のさらなる発展に大きな期待が寄せられている。規則性ナノ多孔体電極は、機能性電極の一つであり、従来のリチャージブル電極に比べて、飛躍的に電池性能を向上させる可能性を秘めており、この可能性を明らかにするために3次元規則構造を有するメソポーラス複合酸化物の開発

が極めて重要である。

## 2. 研究の目的

規則性ナノ多孔体複合酸化物電極材料の合成方法を確立するとともに、3次元規則構造を有するこの材料の粉体特性と電気化学特性との間の関係を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 3-1. ハードテンプレート法によるマンガン酸化物の合成

ナノロッド正極材料は非常に優れた電気化学特性を持つことが知られている。そこでここでは、規則的な細孔構造を持つメソポーラスシリカ(SBA-15)を合成しこれをハードテンプレートとして、原料塩に硝酸マンガン六水和物、硝酸リチウムを用い、ナノロッド構造を有するマンガン酸化物の合成を行なう。

### 3-2. 電気化学特性評価

得られた材料の電極材料性能を明らかにするためにCV(サイクリックボルタンメトリ)測定を行い、細孔構造と電気化学特性との間の関係について検討を行う。

## 4. 研究成果

### 4-1. ハードテンプレート法によるマンガン酸化物の合成

Fig. 1 にマンガン塩のみを用いてハードテンプレート法により合成されたサンプルのXRDパターンを示す。図には参考のため $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ (44-0992)を示した。Fig. 1(a)はマンガン塩を用いて未焼成のサンプル、マンガン塩を用いて473 Kにて焼成したサンプル、マンガン塩を用いて673 Kにて焼成したサンプルのハードテンプレート除去後のXRDパターンである。これより、合成されたサンプルは焼成温度によらず、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ が合成されていることが分かる。Fig. 1(b)にマンガン塩を用いて調製し、1 h, NaOH水溶液で洗浄を行ったサンプル、マンガン塩を用いて調製し、2 h, NaOH水溶液で洗浄を行ったサンプル、マンガン塩を用いて調製し、4 h, NaOH水溶液で洗浄を行ったサンプルのXRDパターンを示す。これらのサンプルはいずれも未焼成である。このピークよりいずれのサンプルも $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ の合成が確認できる。Fig. 2 に原料塩に硝酸マンガン六水和物と硝酸リチウムを使用して合成したサンプルのハードテンプレート除去後のXRDパターンを示す。図中には参考のために $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (35-0782)のJCPDSカードデータも示した。これより、合成したサンプルは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認できる。

Fig. 3 にマンガン塩のみを用いて未焼成のサンプル、マンガン塩を用いて473 Kにて焼成したサンプル、マンガン塩を用いて673 Kにて焼成したサンプルのハードテンプレート除去後のSEM写真を示す。Fig. 3 (a)の右上の写真より、未焼成の場合、473 K, 673 Kにて焼成を行ったサンプルと比較すると表面にロッド状粒子が形成されていることが観察できる。しかしながら、焼成温度を473 K, 673 Kと変化させても表面形態に大きな変化は見られなかった。Fig. 4 にマンガン塩を用いて調製し、2 h, NaOH水溶液で洗浄を行ったサンプル、マンガン塩を用いて調製し、4 h,

NaOH水溶液で洗浄を行ったサンプルおよび原料塩に硝酸マンガン六水和物と硝酸リチウムを使用して合成したサンプルのSEM写真を示す。SEM写真より、表面形態へのハードテンプレートの除去時間の影響はないことが分かる。また、原料塩にマンガン塩とリチウム塩を用いた場合も同様に形態に変化は確認できなかった。

Fig. 5 に Run no. b-1 の条件で合成したサンプルのTEM写真を示す。これより、不規則な直径数 nm、長さ 100 nm 程度の  $-\text{MnO}_2$  ナノロッドが形成され、さらに凝集していることがわかる。

Scheme 1 に  $-\text{MnO}_2$  ナノロッド合成のメカニズムを示す。ハードテンプレートであるSBA-15の細孔チャンネル内に原料塩が満たされ、さらに遠心分離をすることで $\text{NO}_3^-$ は分離され、チャンネル内には $\text{Mn}^{2+}$ が残り吸着される。その後、乾燥過程でチャンネル内のマンガンソースは酸化され、 $\text{MnO}_2$ を形成する。これはFig. 1(a)のXRDパターンより焼成の有無に関らず $\text{MnO}_2$ が合成されていることから明らかである。

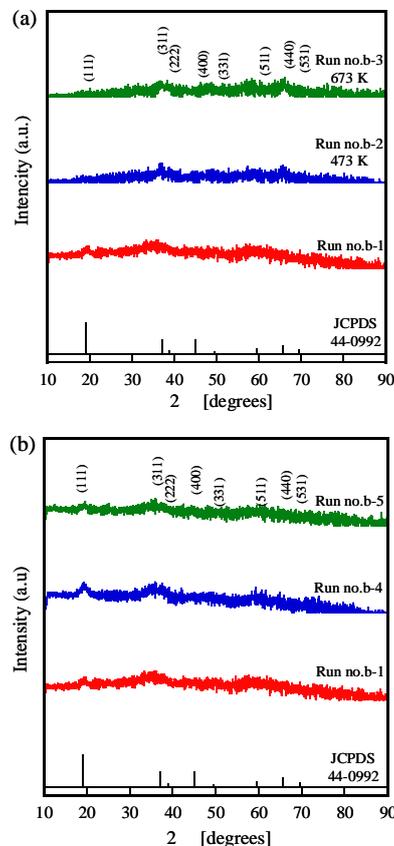


Fig. 1 (a)マンガン塩のみを使用し未焼成, 473 K, 673 Kで合成されたサンプル(Run no. b-1 ~ b-3)のXRDパターン(ハードテンプレート除去後), (b)マンガン塩のみを使用しNaOH水溶液で1 h, 2 h, 4 h 洗浄を行い合成したサンプル(Run no. b-1, b-4, b-5)のXRDパターン

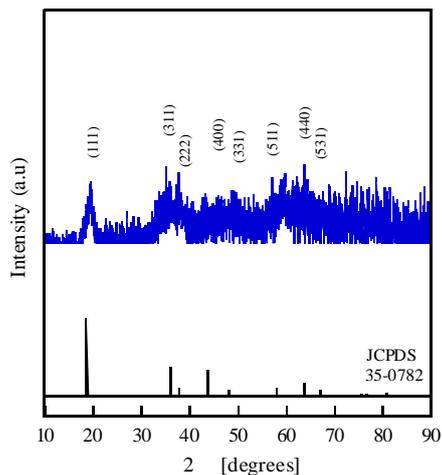


Fig. 2 原料塩にマンガン塩およびリチウム塩を使用して合成されたサンプル(Run no. b-6)の XRD パターン

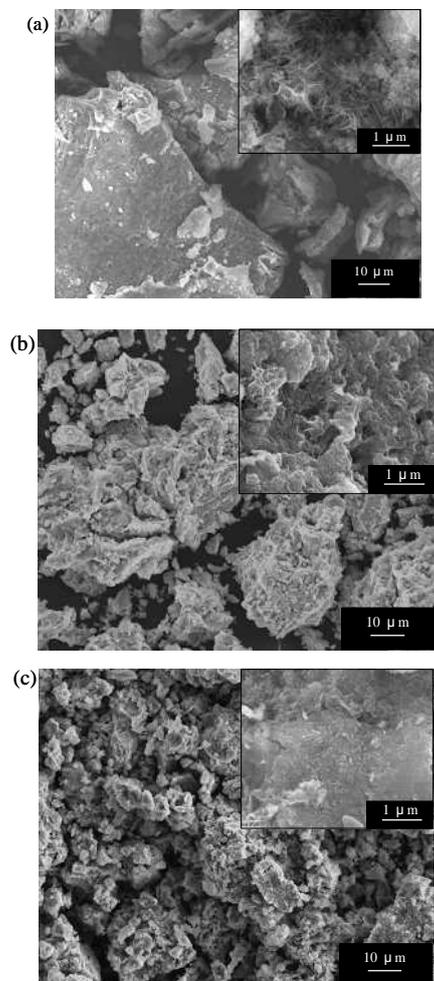


Fig. 3 マンガン塩のみを使用し未焼成, 473 K, 673 K で合成されたサンプル(Run no. b-1 ~ b-3)の SEM 写真;(a)未焼成(Run no. b-1), (b)473 K(Run no. b-2), (c)673 K(Run no. b-3)

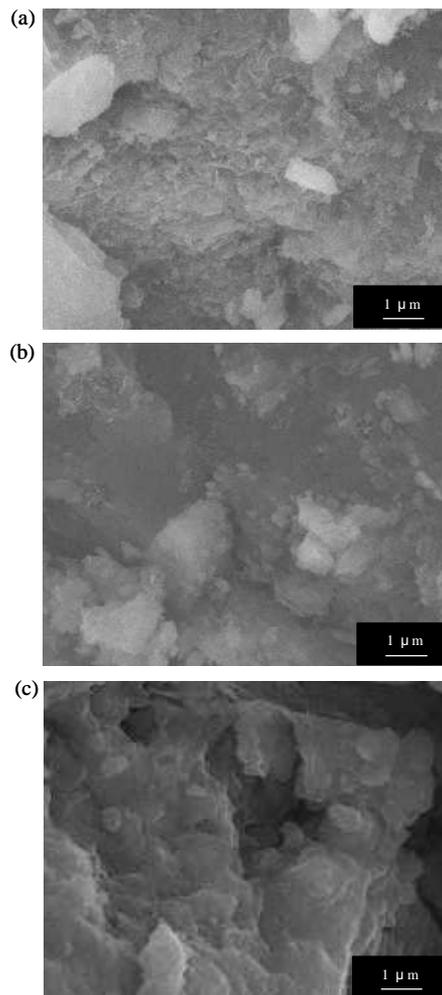


Fig. 4 マンガン塩のみを使用し NaOH 水溶液で 2 h, 4 h 洗浄を行い合成したサンプル (Run no. b-4, b-5)および原料塩にマンガン塩およびリチウム塩を使用して合成されたサンプル(Run no. b-6) の SEM 写真;(a)2 h(Run no. b-4), (b)4 h(Run no. b-5), (c)Run no. b-6

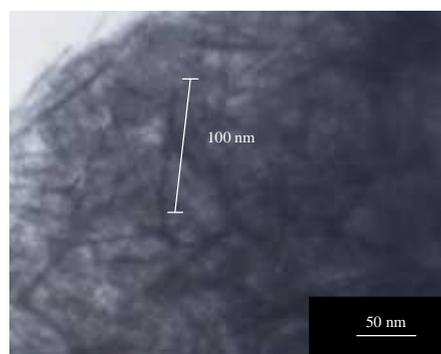
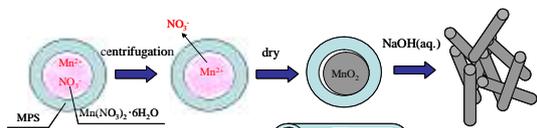


Fig. 5 マンガン塩を使用して未焼成にて合成したのサンプル(Run no. b-1)の TEM 写真



Scheme 1  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  ナノロッド合成メカニズム

### 3-2. 電気化学特性評価

実験には、数種類のサンプルと、比較のため市販の二酸化マンガンを使用した。各サンプルを金線に打ちつけた後、上述のセルを組み立て 20 分程度放置し、作用電極表面のサンプルを電解液になじませた。その後、作用電極、対極、参照電極の順にポテンシostat/ガルバノスタットに接続し実験行なった。掃引速度は 100 mV/s とした。

Fig. 6 に比表面積の異なる 3 種類のフラクタル  $\text{MnO}_2$  サンプルと、さらに市販の二酸化マンガンのサイクリックボルタモグラムを示す。

また、Table 1 に Fig. 6 に示した各サンプルの比表面積(BET 多点法)を示す。これより、比表面積が大きくなるにつれて電流値が大きくなっていることが確認でき、市販の二酸化マンガンと比較してもその値は大きくなっている。これは、電気化学反応面積が増加し、またメソ孔やマイクロ孔を持つ多孔質体であることから電子導伝性が向上したためであると推察される。

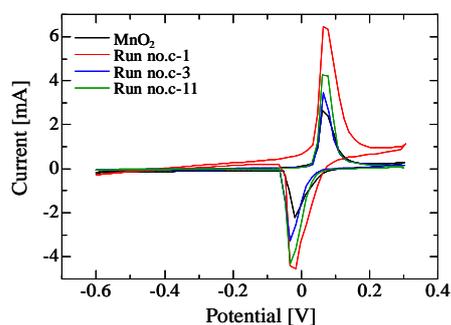


Fig. 6 サイクリックボルタモグラム

Table 1 比表面積

Run no.	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
c-1	158.0
c-3	219.0
c-11	297.0
$\text{MnO}_2$	31.3

### 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 4 件)

Shihido, M., H. Abe and K. Matsuda; "Effect of Gas-Liquid Slug Flow on Continuous Preparation of ZnS:Mn Nanocrystals in Thin Tube Reactor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **37**(2), 96-99 (2011)

Matsuda, K., E. Kimura, A. Endo, M. Shishido, M. Kimata and T. Nishina; "Modification of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Surface using Surfactant Micelles," *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **35**(4), 833-836 (2010)

Kimata, M., K. Hirohara, K. Matsuda and M. Hasegawa; "Preparation of Copper Particles in Concentric Microreactor and Bach Reactor," *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **35**(4), 837-840 (2010)

K. Matsuda, E. Kimura and A. Endo; "Synthesis of Porous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Powders by the Solvent Evaporation Method", *Proceedings of 8th European symposium on electrochemical engineering*, P7.134, Prague, Czech, 2008

[学会発表](計 11 件)

藤尾 哲生, 松田 圭悟, 遠藤 明; "不規則性多孔質シリカの合成とフラクタル解析," *化学工学会第 76 年会講演要旨集*, M119, 東京農工大学(2011)

郷司 咲子, 杉山 典久, 安江 良司, 松田 圭悟, 高橋 幸司; "連続式攪拌装置混合条件が界面活性剤液晶構造及ぼす影響の解析," *化学工学会第 42 秋季大会講演要旨集*, F316, 同志社大学 (2010)

永野 達生, 高橋 幸司, 松田 圭悟, 竹田 宏; "CFD を用いた連続式二軸エクストルーダーの混練性能評価," *化学工学会第 42 秋季大会講演要旨集*, S219, 同志社大学(2010)

藤尾 哲生, 松田 圭悟, 藤森 厚裕,

日下 潤一; “フラクタル構造を有するAKD 撥水薄膜の合成とその構造解析” 分離技術会年会 2010, S8-18P, 明治大学(2010)

木村 江梨子, 松田 圭悟, 遠藤明, 木俣 光正, 宍戸 昌広; “界面活性剤ミセルをテンプレートとしたLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粒子の表面修飾,” 第19回日本MRS 学術シンポジウム講演要旨集, HP-21, 横浜市開港記念館(2009)

木俣 光正, 廣原 貴和子, 松田 圭悟, 長谷川 政裕; “液相還元法による亜酸化銅および銅粒子の調製,” 第19回日本MRS 学術シンポジウム講演要旨集, HP-13, 横浜市開港記念館(2009)

佐藤 慎太郎, 松田 圭悟; “フラクタル構造を有するアルキルケテンダイマーの合成,” 化学工学会米沢大会講演要旨集, P127, 山形大学(2009)

石井 瑞貴, 廣居 雅史, 宮澤 大樹, 松田 圭悟, 野々村 美宗; “非イオン性界面活性剤の構築するマイクロエマルジョンを鋳型とした遷移金属酸化物微粒子の調製,” 化学工学会米沢大会講演要旨集, P122, 山形大学(2009)

木村 江梨子, 松田 圭悟, 遠藤 明; “テンプレート法によるマンガン酸リチウムの合成と粉体特性,” 化学工学会第74年会講演要旨集, H306, 横浜国立大学(2009)

佐藤 慎太郎, 松田 圭悟; “フラクタルAKD をテンプレートとしたシリカ合成,” 化学工学会第74年会講演要旨集, H108, 横浜国立大学(2009)

松田 圭悟, 木村 江梨子, 遠藤 明; “溶媒揮発法による多孔質マンガン酸リチウムの合成とその電気化学特性,” 化学工学会第40秋季大会講演要旨集, F124, 東北大学(2008)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://chemistry.yz.yamagata-u.ac.jp/labo/matsuda-labo.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松田 圭悟 (MATSUDA KEIGO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60415792

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：