

# リチウムイオン電池用 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正極の放電性能 におよぼす活物質の微粒子化効果

## Microparticulation Effect of Active Materials on Discharge Performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Positive Electrode for Li-ion Cells

小 川 大 輔\*    安 富 実 希\*    藤 井 明 博\*  
川 部 佳 照\*    奥 山 良 一\*    境 哲 男\*\*

Daisuke Ogawa    Miki Yasutomi    Akihiro Fujii  
Yoshiteru Kawabe    Ryoichi Okuyama    Tetsuo Sakai

### Abstract

The effect on discharge performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  active material by its microparticulation has been investigated for higher capacity positive electrode of Li-ion cells. Various particles with different average diameters were synthesized by hydrothermal and conventional solid-state reaction methods. In particular, spherical  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  nano particles with higher purity and 500 nm average particle diameter were obtained by means of hydrothermal synthesis in which silicon powder was used as Si source. To enhance electronic conductivity, the resulting samples were coated with carbon. The  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nano composites were then characterized by techniques of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and electrochemical measurements. The curve with two plateaus corresponding to  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  redox reactions was observed in the first charging process at  $3.33 \text{ mA g}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ , and its charged amount of electricity was  $333 \text{ mAh g}^{-1}$  corresponding to theoretical capacity of active material. However, there observed no plateau in the subsequent discharging process, and the delivered capacity of  $210 \text{ mAh g}^{-1}$  was obtained over one electron change reaction.

*Key words:*  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ; Large discharge capacity; Hydrothermal process; Microparticulation

## 1 緒言

資源・エネルギー・環境問題を克服した持続可能社

\* 研究開発センター 第二開発部

\*\* (独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー  
研究部門 電池システム研究グループ

会の実現に向け、高エネルギー密度、高入出力特性、高安全性といった要件を満たす二次電池が強く求められている。候補の一つであるリチウムイオン電池の充放電は、ホストの結晶格子にゲストのリチウムイオンが可逆的に出入りすることによっておこなわれる。その正極活物質の一つである  $\text{LiFePO}_4$ <sup>1)</sup> は、ポリアニオンの一種であり、P-O 共有結合があり、すぐれた熱

安定性をもつ。また、サイクル性が良好であり、さらに原料が豊富であるという特長もある。しかしながら、理論容量が  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ 、可逆電位が  $3.4 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) と卑であるために、エネルギー密度不足が懸念されている。

同じくポリアニオン正極活物質の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ <sup>2)</sup> は、 $\text{Si-O}$  共有結合をもつために、熱安定性にすぐれているほか、理論容量は、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  および  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の2つの電極反応が可能のために、 $333 \text{ mAh g}^{-1}$  と非常に大きく、その作動電位はそれぞれ  $4.1, 4.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) と  $\text{LiFePO}_4$  に比較して貴な電位を示す<sup>3)</sup>。さらに、中心金属のマンガンは資源量が豊富な材料で低コストである。したがって、この活物質は、実用的な高エネルギー密度電池用として期待できる。

しかしながら、その電気伝導度のオーダーは、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$  であり<sup>4)</sup>、 $\text{LiFePO}_4$  の場合<sup>5)</sup> の  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  に比較して極めて低いという問題がある。本研究は、この問題を克服するための基礎研究として、水熱法で合成した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  ナノ粒子と炭素とを複合処理して得られる  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  正極活物質のキャラクターゼーションとその放電性能を調べた。以下に、その詳細についてのべる。

## 2 実験

### 2.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正極活物質の合成

#### 2.1.1 水熱法

常温・常圧においては、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は水に不溶であるのに対して、ケイ素  $\text{Si}$  は塩基性水溶液に可溶である<sup>6)</sup>。水熱法による合成では、原料が溶解することが必須である。したがって、ケイ素源が  $\text{SiO}_2$  であるか  $\text{Si}$  であるかは、反応の進行と生成物の特性とに大きく影響すると考えられる。また、特に原料が  $\text{SiO}_2$  である場合には、高温・高圧下で溶解する際に要する時間に、その粒径が影響することが予想される。

$0.40 \text{ mol}$  の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $100 \text{ ml}$  の脱イオン水に溶かしたのち、 $0.05 \text{ mol}$  のケイ素源を加え、24時間攪拌した。ケイ素源には、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  または  $10 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末、または平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  の  $\text{Si}$  粉末を用いた。この溶液を窒素ガスでバブリングして、溶存酸素を追い出した。つぎに、水熱合成時にマンガンが酸化することを防止するため、 $3.3 \text{ mmol}$  の  $\text{L-アスコルビン酸}$  を  $50 \text{ ml}$  の脱イオン水に溶かしたのち、 $0.05 \text{ mol}$  の  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を加え、1時間攪拌して溶解させた後、溶液を窒素ガスでバブリングして溶存酸

素を追い出した。つぎに、窒素雰囲気下で、二つの溶液を混合・攪拌した。

混合溶液をテフロン容器に移したのち、オートクレーブ内にセットした。内部を窒素で置換して内圧を  $0.4 \text{ MPa}$  とした後、 $200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌しながら、 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温した。目標温度に到達した後、16時間保持することによって、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を合成した。合成した粉末を、吸引ろ過しながら脱イオン水で洗浄した後、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$  の乾燥機内で3時間以上乾燥させた。

#### 2.1.2 固相法

化学量論比の  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をメノウ乳鉢で混合後、プレス成形して錠剤とした。これを管状炉でアルゴン雰囲気下、 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温後12時間保持して焼成した。

### 2.2 活物質粒子と炭素との複合処理

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  とポリビニルアルコール（重合度1500）とをそれぞれ  $3 \text{ g}$  ずつ取り、ジルコニア製の容器およびボールを用いて、ボールミル装置で  $120 \text{ rpm}$ 、 $15 \text{ min}$  の条件で混合した。つぎに、混合した粉末をメノウ乳鉢に移し、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$  の脱イオン水を  $3 \text{ ml}$  程度加えてから混練してペーストを作製した。このペーストをアルミナ製のルツボに移したのち、 $110 \text{ }^\circ\text{C}$  のホットプレートで3時間乾燥させた。得られた物質を窒素雰囲気、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1時間の条件で保持して、炭素と複合した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  粒子（以下  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  と表記する）を得た。

### 2.3 活物質の特性

得られた粉末の粒子形態は走査電子顕微鏡（SEM）および透過電子顕微鏡（TEM）、結晶構造はX線回折（XRD）、複合した炭素の量は熱重量分析（TGA）で調べた。また、BET比表面積（一点法）と粒度分布（レーザー回折法）とを測定した。TEM観察は大阪府立産業技術総合研究所にておこなった。

さらに、その電気化学的特性はつぎのようにして調べた。ドライルームにて、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 、導電助材としてのアセチレンブラック、結着材としてのポリフッ化ビニリデンの混合物（質量比  $80:10:10$ ）に  $\text{N-メチルピロリドン}$  を加えてペーストを作製した。これをアルミニウム製メッシュの集電体に塗布し、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$  で5時間真空乾燥した後、定圧でプレスして厚さを調整し、電極を作製した。つぎに、アルゴン雰囲気中のドライボックス内にて、この電極を作用極に、金属リチウムを対極および参照極に、 $1.2 \text{ M LiPF}_6$  in EC : DEC（体積比  $3:7$ ）を電解液に用いた三極式ガラス

セルを作製した。このセルを、25 °Cで、3.33 mA g<sup>-1</sup>の定電流にて4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで充電した後に、同じ大きさの電流にて1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電した。

#### 2.4 水熱反応時の活物質生成過程の調査

SUS製の耐圧形密閉セルに2.1.1項でのべた水熱反応前の混合溶液1 mlを移したのち、示差熱分析装置にセットして、0.5 °C/min.で昇温することによって反応熱を測定した。また、混合溶液の残りをテフロン容器に移したのち、オートクレーブ内にセットした。内部を窒素で置換して内圧を0.4 MPaとした後、200 rpmの速度で攪拌しながら、2 °C/min.で80 ~ 200 °Cの範囲の目標温度まで昇温した。その温度に到達した後、16時間保持することによって、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>を合成した。合成して得られた粉末を、吸引ろ過しながら脱イオン水で洗浄した後、80 °Cの乾燥機内で3時間以上乾燥させた。

### 3 結果および考察

#### 3.1 Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>の物性

Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>の粒子形態をSEM観察した結果をFig. 1に示す。試料の平均粒径は、水熱法の方が固相法よりも小さいことがわかる。また、SiO<sub>2</sub>の粒径が小さい方が、得られるLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>も小さいことがわかる。さらに、常温で塩基性水溶液に溶解するSiをケイ素源に用いると、SiO<sub>2</sub>から合成した場合よりも小さな、直径が500 nm程度の均一な球状ナノ粒子が得られることがわかる。すなわち、水熱反応開始直前のケイ素源の大きさが、そのまま生成するLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>粒子の大きさを決めることになる。

10 nmのSiO<sub>2</sub>または5 μmのSiから水熱合成したLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>の粒子形態をTEM観察した。その結果を、Fig. 2および3にそれぞれ示す。粒径はSEMの観察結果のものと同じしている。特に、Siから合成した粒子は、一次粒子径が50 nm程度と極めて小さいこ

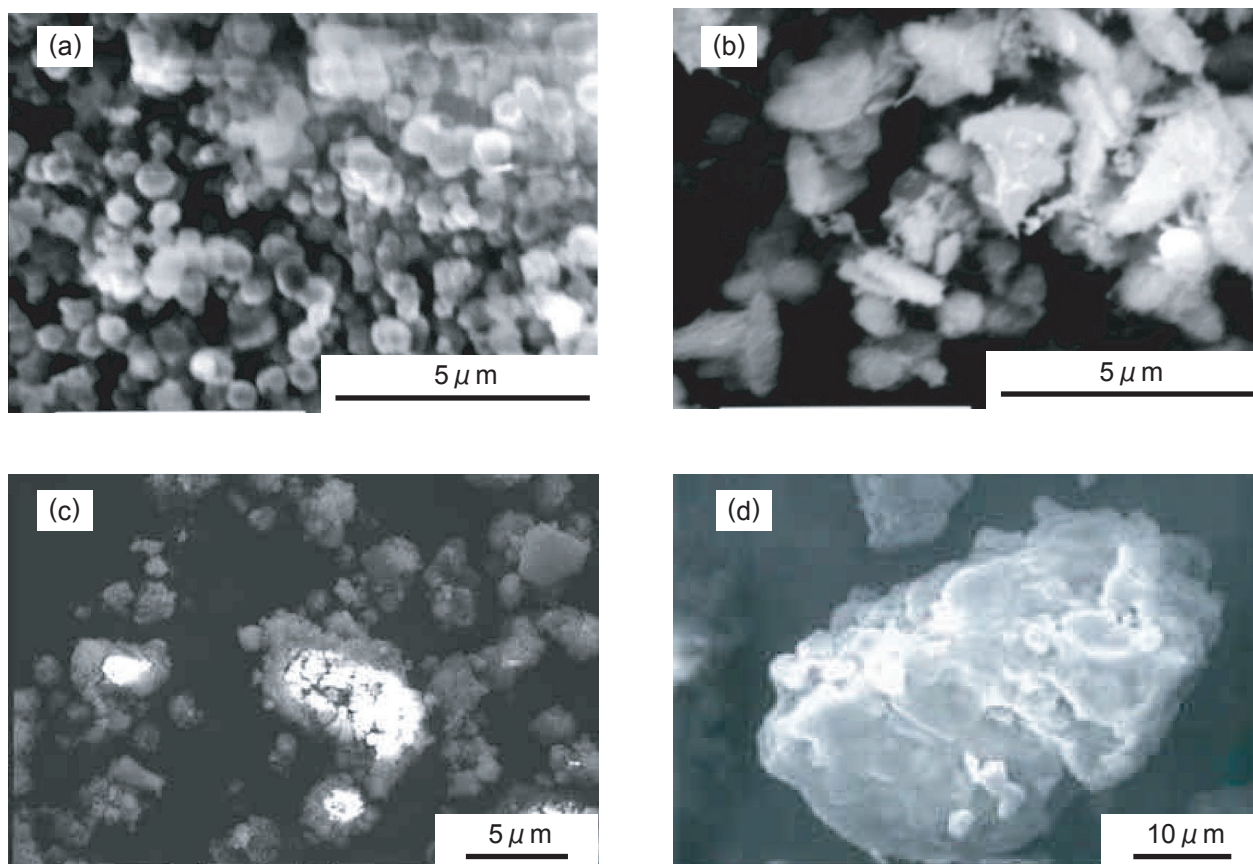


Fig. 1 SEM images of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> samples synthesized by hydrothermal and solid state reaction methods using different precursor materials. Hydrothermal method: (a) Si, (b) 10 nm SiO<sub>2</sub>, (c) 5 μm SiO<sub>2</sub>; Solid state reaction method: (d) Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

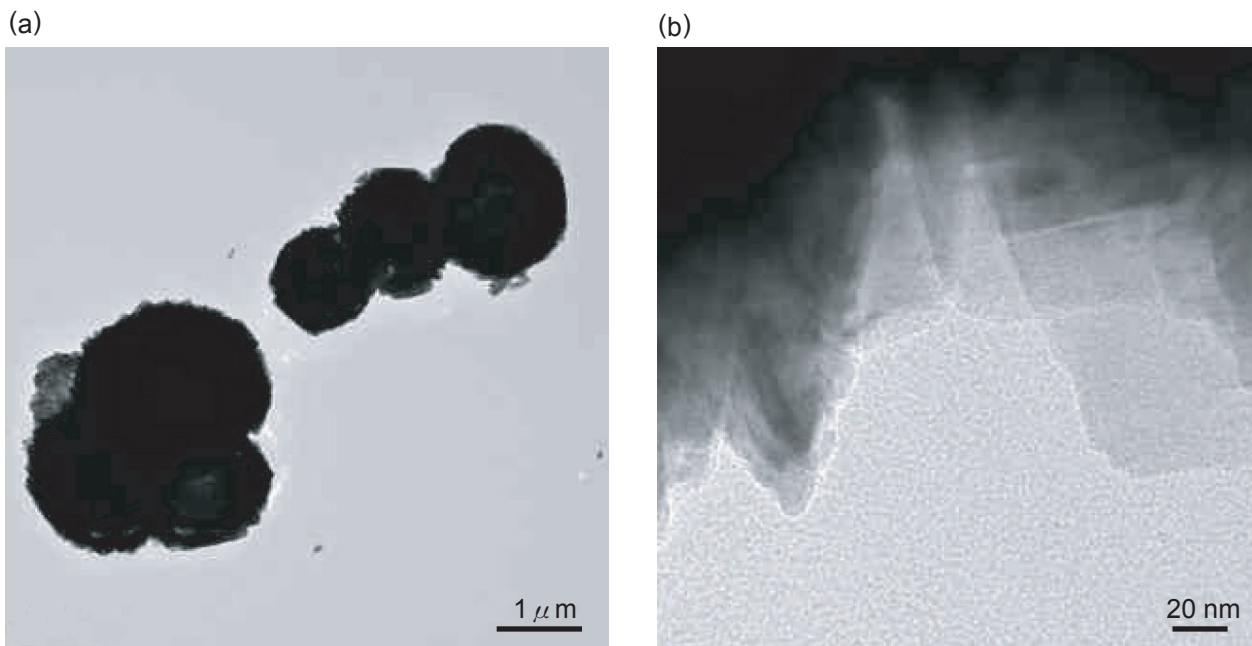


Fig. 2 TEM images of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  samples synthesized by hydrothermal method from 10 nm  $\text{SiO}_2$  precursor at low (a) and high (b) magnifications.

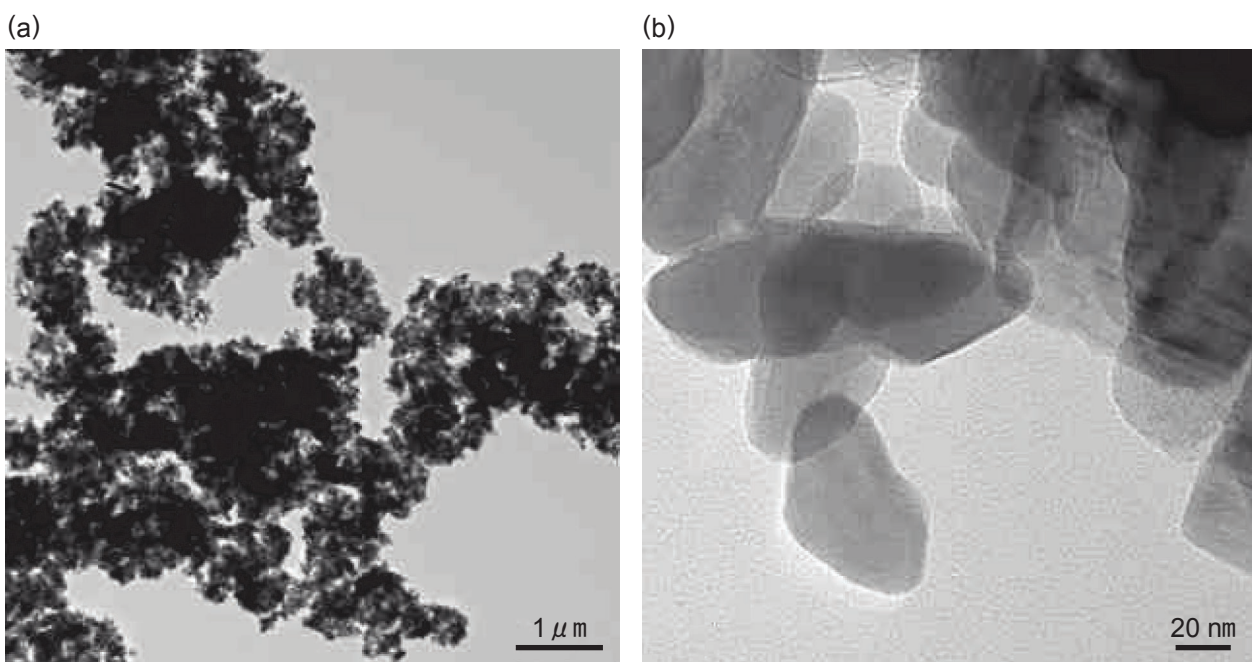


Fig. 3 TEM images of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  samples synthesized by hydrothermal method from Si precursor at low (a) and high (b) magnifications.

とがわかる。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の XRD パターンを Fig. 4 に示す。いずれの試料も主相は  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  である。Si から水熱合成した試料は  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の単一相であるのに対して、他のすべての試料は  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  を不純相として含んでい

る。このように、Si から合成したものが、ナノ粒子の単一相となるのは、Si が室温で溶解するために、その分散が均質になるからである。

合成条件の異なる  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の粉体特性をまとめて Table 1 に示す。得られた特性値は、SEM で直接

Table 1 Powder characteristics of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  samples synthesized by hydrothermal and solid state reaction methods.

No.	Synthetic methods	Si sources	$D_{50} / \mu\text{m}$	Specific surface area / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
1	Hydrothermal	Si	0.51	31.0
2	Hydrothermal	$\text{SiO}_2$ (5 $\mu\text{m}$ )	5.21	8.1
3	Hydrothermal	$\text{SiO}_2$ (10 nm)	2.09	17.6
4	Solid state reaction	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	17.19	2.0

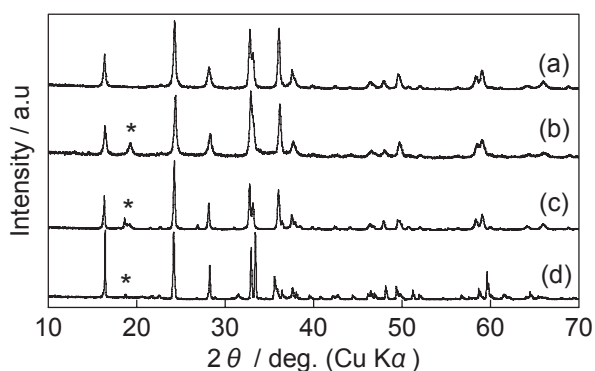


Fig. 4 XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  powder samples synthesized by hydrothermal and solid state reaction methods using different precursors. Hydrothermal method: (a) Si, (b) 10 nm  $\text{SiO}_2$ , (c) 5  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ ; Solid state reaction method: (d)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Asterisk corresponds to an impurity of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

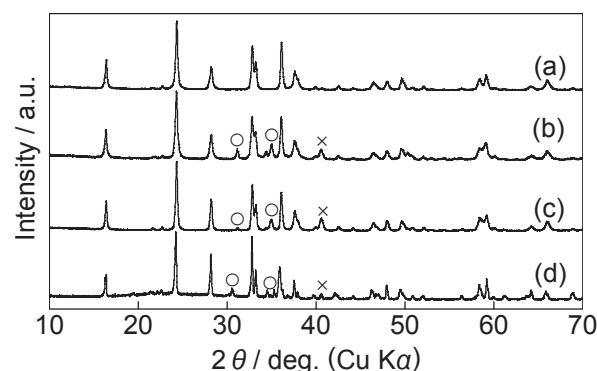


Fig. 5 XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  powder samples synthesized by hydrothermal and solid state reaction methods using different precursors. Hydrothermal method: (a) Si, (b) 10 nm  $\text{SiO}_2$ , (c) 5  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ ; Solid state reaction method: (d)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Circle and cross correspond to impurity of  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{MnO}$ , respectively.

観察された大きさと一致する平均粒径で、その粒径が小さいほど BET 比表面積の値が大きかった。

### 3.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ の物性

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  の XRD パターンを Fig. 5 に示す。不純相として  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  を含むと、炭素複合処理後には、不純相として  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{MnO}$  が生成することがわかる。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 、および  $\text{MnO}$  のいずれも、リチウムイオン電池の活物質としては不活性な物質であるので、これらの物質を不純相として含むことは、容量の減少につながるものと考えられる。これに対して、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の単一相である試料は、炭素複合処理後も単一相のままである。また、複合した炭素の量を TGA で測定した結果、いずれの  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  も約 5 mass% の炭素を含むことがわかった。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  の 1 サイクル目の充放電挙動を Fig. 6 に示す。平均粒径が小さい試料ほど、大きな放電容量を示すことがわかる。このことは、微粒子化によって活物質粒子内をイオンと電子とが移動する距離が短くなっているためであると考えられる。特に、不純相を含まず、平均粒径が 500 nm 程度の場合には、充電

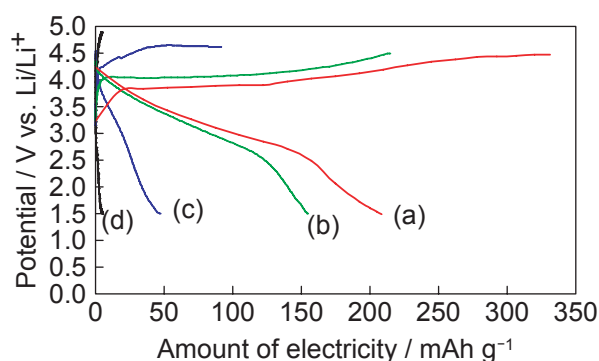


Fig. 6 Initial charge-discharge characteristics of positive electrodes with  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  active materials synthesized by hydrothermal and solid state reaction methods using different precursors at 25  $^{\circ}\text{C}$ . Hydrothermal methods: (a) Si, (b) 10 nm  $\text{SiO}_2$ , (c) 5  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ ; Solid state reaction method: (d)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Electrolyte: 1.2 M  $\text{LiPF}_6$  in mixed solution of EC / DEC = 3 / 7 in volume. Counter and reference electrodes: Metallic Li. Charge: 3.33  $\text{mA g}^{-1}$  to 4.5 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Discharge: 3.33  $\text{mA g}^{-1}$  to 1.5 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

電位が 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) までに、理論容量に相当する 333 mAh g<sup>-1</sup> の電気量まで充電が可能であった。この充電曲線には2つのプラトーが存在する。1つ目は Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> の、2つ目は Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> のレドックス反応に対応するものであると考えられる。すなわち、充電時に測定された電気量は、副反応によるものではないといえる。つづく放電時の電位は、4 V よりも大きく卑にシフトするが、その終止電位を 1.5 V まで卑にすることによって、理論容量の約 63% に相当する、1 電子以上の約 210 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量が得られることがわかる。また、放電特性は平坦部をもたない、すなわち均一固相反応に対応する形状となっている。これは、充電時の Li の引き抜きによって生じた MnSiO<sub>4</sub> の結晶構造が崩壊して<sup>4)</sup> 非晶質化しているものと思われる。

### 3.3 活物質生成過程

ケイ素源に 10 nm の SiO<sub>2</sub> または 5 μm の Si を用いた水熱合成の前駆体溶液について、水熱合成時の反応熱を測定した結果を Fig. 7 に示す。ケイ素源が SiO<sub>2</sub> である場合は、1つのブロードな吸熱ピークが測定される。このピークは、難溶性の SiO<sub>2</sub> が温度の上昇にともなって少しずつ溶解することによって、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の生成反応が進行することによるものと考えられる。これに対して、ケイ素源が Si の場合は、2つの吸熱ピークが測定される。低温側は Mn(OH)<sub>2</sub> の溶解が進行する際の、高温側は Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> が生成する際の吸熱ピークであると考えられる。

平均粒径 10 nm の SiO<sub>2</sub> を原料に、異なる温度で水熱合成した試料の XRD パターンを Fig. 8 に示す。反

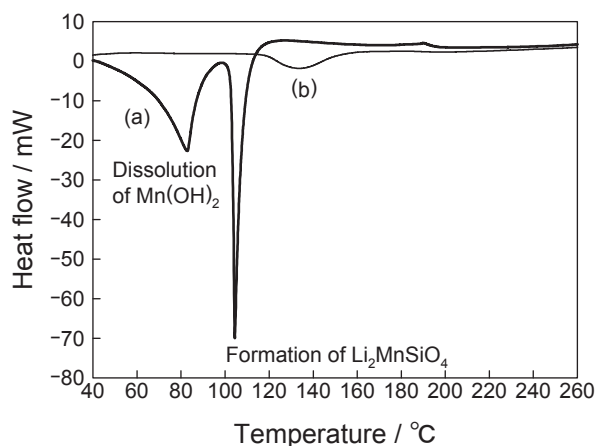


Fig. 7 DSC profiles of precursor solution containing Si (a) and 10 nm SiO<sub>2</sub> (b) for hydrothermal synthetic method of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> positive active materials.

応熱の測定結果と対応して、80 °C までは Mn(OH)<sub>2</sub> の、90 °C からは Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の XRD パターンが得られることがわかる。

Fig. 7 と 8 との結果をあわせて考えると、ケイ素源が SiO<sub>2</sub> である場合、SiO<sub>2</sub> の溶解が徐々に進行するとともに Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> が少しずつ形成されるのに対して、ケイ素源が Si である場合、室温において Si が溶解しているために、Mn(OH)<sub>2</sub> の溶解温度である 100 °C 付近で均一に反応が進むものと理解できる。

## 4 結言

本研究では、異なるケイ素源を用いる水熱合成によって、高容量が期待できる Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> 正極活物質を合成し、また、その活物質と炭素との複合処理をおこなって、その結晶構造、粉体特性、充放電性能、および生成過程を調査した。その結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の放電容量は微粒子であるほど大きい。特に、ケイ素単体から合成されたものは初回サイクルにおいて、充電電気量が 4.5 V (vs. Li / Li<sup>+</sup>) までに理論容量に相当する 333 mAh g<sup>-1</sup> になり、その放電容量は 1 電子以上の 210 mAh g<sup>-1</sup> となる。
- (2) 活物質生成温度よりも低温で溶解するケイ素単体を原料とすることによって、平均粒径 500 nm の球状 Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> 粒子の単一相を合成することができる。

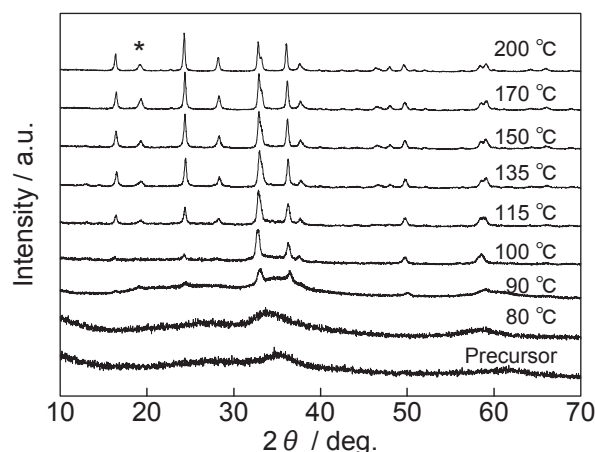


Fig. 8 XRD patterns of Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> powders synthesized by hydrothermal method using 10 nm SiO<sub>2</sub> precursor at different temperatures of 80, 90, 100, 115, 135, 150, 170, and 200 °C for 16 hours. Asterisk corresponds to an impurity of Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

- (3) 生成する  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  粒子は、ケイ素源の大きさによって決まる。
- (4) 活物質と炭素との複合処理において、活物質が単一相である場合は、処理後も単一相である。これに対して、不純相として  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  がある場合には、処理後の試料には  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{MnO}$  が存在する。

## 文献

- 1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 2) R. Dominko, M. Bele, M. Gabersček, A. Meden, M. Remškar, and J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, **8**, 217 (2006).
- 3) M. E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J.M. Tarascon, and U. Amador, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1292 (2006).
- 4) A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, and J. Jamnik, *Chem. Mater.*, **19**, 3633, (2007).
- 5) S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, *Nature Materials*, **2**, 123 (2002).
- 6) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 (改訂5版), I-32, I-327, 丸善 (2004).