

# 導電性ネットワークを形成した リチウムイオン電池用リン酸マンガンリチウム 正極活物質の電気化学的特性

## Electrochemical Characteristics of Lithium Manganese Phosphate Positive Active Materials with Electron-conductive Networks for Li-ion Battery

河 本 真理子\* 稲 益 徳 雄\* 奥 山 良 一\*

Mariko Kohmoto Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

### Abstract

Electrochemical characteristics of lithium manganese phosphate ( $\text{LiMnPO}_4$ ) positive active materials synthesized by hydrothermal reaction using carbon-loading methods has been investigated for their practical application to Li-ion battery. Three-carbon-loading methods were studied : (1)  $\text{LiMnPO}_4$  powders with carbon precursor layer was synthesized by hydrothermal process followed by heat treatment at 700 °C in  $\text{N}_2$  for the formation of carbonized thin layer on their powders. (2) Additional carbon-loading was carried out by mixing PVA into the material obtained by method 1 followed by heat treatment at 700 °C in  $\text{N}_2$  for the formation of carbonized layer between their powders. (3) Carbon-loading was carried out by mixing PVA into  $\text{LiMnPO}_4$  powders with carbon precursor layer synthesized by hydrothermal process followed by heat treatment at 700 °C in  $\text{N}_2$  for the formation of simultaneously carbonized layer in the powders. It was found out that the highest discharge capacity is obtained in the case of method 3. By means of TEM observation, the surface of  $\text{LiMnPO}_4$  particle prepared by this method is coated with a carbon layer, and each particle is connected with carbon particles in various shapes. The former carbon is derived from carbon precursor formed in the hydrothermal process, and the latter one is PVA added in  $\text{LiMnPO}_4$  powders with carbon precursor. The enhancement of electrochemical characteristics  $\text{LiMnPO}_4$  positive active material is verified to be strongly dependent on the formation of these two types of carbon conductive networks, resulting in reduction of both active material resistance and particle-to-particle contact resistance.

*Key words* : Lithium manganese phosphate ; Carbon-loading ; Electron-conductive network

### 1 緒言

近年、大形リチウムイオン電池用の正極活物質としてリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) が注目され、その開発

\* 研究開発センター 第二開発部

が進められている。この材料は、オリビン形の結晶構造をもち、リンと酸素とが強固に共有結合しているため、酸素を放出しにくく、正極の熱安定性が良好であるという特長をもつ。しかしながら、この正極活物質は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  の可逆電位が 3.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  と比較的単な電位を示すために、 $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) などの酸化物系正極活物質と比較してエネルギー密度があまり大きくないという問題点がある。

一方、リン酸マンガンリチウム ( $\text{LiMnPO}_4$ ) は  $\text{LiFePO}_4$  と同様のオリビン形の結晶構造をもっているため、熱安定性が良好であり、さらに、4.1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の貴な可逆電位をもつため、 $\text{LiFePO}_4$  より約 20% 大きなエネルギー密度が期待できることから、安全性と高エネルギー密度を両立できる可能性のある材料として、注目されている。

しかしながら、 $\text{LiMnPO}_4$  は、 $\text{LiFePO}_4$  と同様のオリビン構造をもつ材料であるにもかかわらず、その電気化学的特性は、 $\text{LiFePO}_4$  と比較して大幅に劣ることが知られている<sup>1)</sup>。これは、 $\text{LiMnPO}_4$  の電子伝導度が、約  $1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  であり、 $\text{LiFePO}_4$  の  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  よりも 2 桁低いことによるものと考えられている<sup>2)</sup>。したがって、 $\text{LiMnPO}_4$  の実用化のためには、その低い電子伝導性を補うため、活物質粒子を微細化させるとともに、その微粒子の表面および微粒子間において、緻密な電子伝導ネットワークを形成する技術が必要となる。

本研究では  $\text{LiMnPO}_4$  の電気化学的特性を向上させるために、微粒子が得られることを特徴とする水熱法<sup>3,4)</sup>によって合成した微細な粒子へのカーボン担持条件を検討し、カーボンの電子伝導ネットワークを形成する手法を検討したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 $\text{LiMnPO}_4$ の合成

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  を  $\text{N}_2$  バブリングしたイオン交換水中に溶解したのちに、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と炭素源としてのアスコルビン酸とを溶解した水溶液を添加することによって混合溶液を得た。この溶液中の  $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn}$  は、モル比が 2 : 1 : 1 となるように調製した。その pH は、5 ~ 8 であった。なお、すべての作業は、 $\text{N}_2$  雰囲気下でおこなった。この溶液を耐圧反応容器に投入し、 $\text{N}_2$  ガスを導入して密閉したのちに、170 °C、12 h の条件下で加熱処理をおこなった。そのときの容器内圧は、約 0.9 MPa であった。最後に、

反応後の水溶液を脱イオン水およびアセトンで十分に洗浄したのちに、100 °C、1 h の真空乾燥をおこなうことにより、 $\text{LiMnPO}_4$  粉末を得た。

### 2.2 $\text{LiMnPO}_4$ へのカーボン担持処理

$\text{LiMnPO}_4$  粉末の表面へのカーボン担持は、つぎの 3 種類の処理方法を用いた。その手順のフローチャートを Fig. 1 に示す。

方法 1 :  $\text{LiMnPO}_4$  粉末を卓上真空ガス置換炉に投入して、 $\text{N}_2$  雰囲気下で 700 °C、1 h の熱処理を施した。

方法 2 :  $\text{LiMnPO}_4$  粉末を  $\text{N}_2$  条件下で 700 °C、1 h の熱処理を施した粉末と、PVA (#1500) とを乳鉢で粉碎および混合したのちに、温水を加えて混練した。つぎに、この混練物をセラミックの容器に移したのち、再度  $\text{N}_2$  雰囲気下で 700 °C の熱処理を施した。

方法 3 :  $\text{LiMnPO}_4$  粉末と PVA (#1500) とを乳鉢で粉碎および混合したのちに、温水を加えて混練した。つぎに、この混練物をセラミックの容器に移したのち、 $\text{N}_2$  雰囲気下で 700 °C、1 h の熱処理を施した。

### 2.3 カーボン担持 $\text{LiMnPO}_4$ 粉末の物性評価

種々の方法で得られた粉末は、XRD パターンによる結晶構造評価および有機微量分析によるカーボン担持量測定を実施した。さらに、粒子状態は TEM (透過型電子顕微鏡; Transmission electron microscopy) を用いて観察をおこない、また、その周囲に存在する

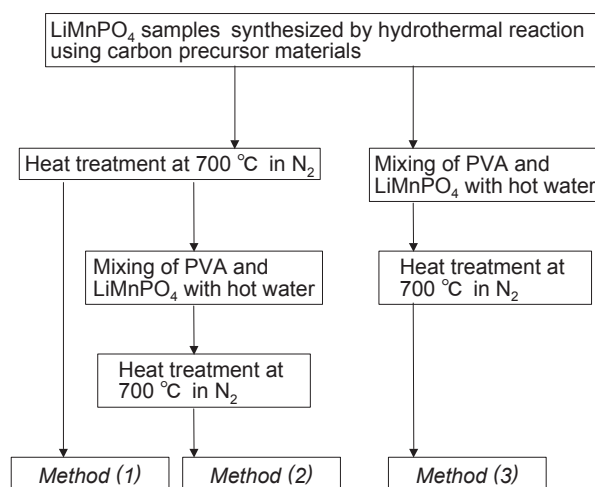


Fig. 1 Flowchart of three different methods for carbon-loading processes on  $\text{LiMnPO}_4$  positive active material.

カーボンの分布状態は、電界放出型電子顕微鏡を用いて観察した HAADF-STEM（高角度散乱暗視野透過型電子顕微鏡: High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy）像をもとに、EELS（電子エネルギー損失分光: Electron energy-loss spectroscopy）測定を用いて調べた。

## 2.4 電気化学的特性の評価

活物質の電気化学的特性を評価するための極板は、2.2節で種々のカーボン担持処理を施した  $\text{LiMnPO}_4$  とアセチレンブラックと PVdF とを 80 : 8 : 12 の割合で NMP (N-methyl pyrrolidone) を用いて混合することによってペーストにしたものを、Al 製のメッシュ板に塗布およびプレスしたのちに、150 °C で 5 h 真空乾燥することによって得た。これを作用極とし、対極および参照極に金属 Li を配してから、電解液 ( $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  in mixed solution of EC / DMC / MEC) を十分に満たすことによって、三極式のガラスセルを製作した。これらのセルの特性は、つぎの条件で充放電をおこなって調べた。なお、セルの組立および評価は 25 °C に設定した Ar 雰囲気下のドライボックス中で実施した。

充電: 0.01 CmA の定電流条件で 4.5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  に達するまで、その後定電圧条件で合計 150 h  
放電: 0.01 CmA の定電流で 2.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  まで

## 3 結果および考察

### 3.1 カーボン担持方法の検討

$\text{LiMnPO}_4$  の合成時における混合溶液に添加する炭素源としてのアスコルビン酸の量を、Mn に対して 0 から 20 mol% の範囲で変化させた条件で水熱合成して得られた粉末に含まれるカーボン量を分析した。その結果、カーボンの含有量は、アスコルビン酸添加量にともなって増大していたことから、粒子表面に吸着する有機分解物の量が多くなるものと考えられる。つづいて、これらの材料の XRD パターンを Fig. 2 に示す。図から、アスコルビン酸の添加量にかかわらず、不純物によるピークは認められず、典型的なオリビン構造を示すことがわかる。 $\text{LiFePO}_4$  を合成する場合には、アスコルビン酸は炭素源としてだけでなく、 $\text{Fe}^{2+}$  から  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化反応を抑制するために必要とされるが<sup>4)</sup>、 $\text{LiMnPO}_4$  を合成する場合には、その酸化反応の速度が遅いので、酸化防止剤としてのアスコルビン酸が存在しない条件下でも酸化物が生成しないものと考えられる。これらのアスコルビン酸添加量の異なる

$\text{LiMnPO}_4$  粉末に、3 種類の異なるカーボン担持処理をおこなって得られる活物質の充放電特性について検討した。

方法 1 によって担持処理をおこなった場合の充放電特性および、その放電容量と原料へのアスコルビン酸添加量との関係を Fig. 3 に示す。放電容量は、Mn に対して 10 mol% 以下のアスコルビン酸を添加した場合には、ほとんど得られないのに対して、その量を 15 mol% と増加させることによって急増する。さらに、その量を 20 mol% まで増大させると、逆に減少する。この容量の増加は、水熱合成過程でアスコルビン酸にもとづく有機物が活物質の形成と同時にその表面に吸着し、それが  $\text{N}_2$  雰囲気下での熱処理工程を施す際に炭化することによって、活物質表面に導電性のカーボン層が形成されることによるものと考えられる。一方、アスコルビン酸の添加量が、20 mol% と多くなると、生成する活物質表面のカーボン被覆層が厚くなり、電極反応に必要な  $\text{Li}^+$  の拡散が阻害されるものと考えられる。したがって、添加量の最適値があり、その値は 15 mol% であることになる。しかしながら、その特性は実用電池の正極としては不十分であるので、さらに PVA を混合して熱処理して新たなカーボン導電性を形成させる方法 2 による熱処理について検討した。

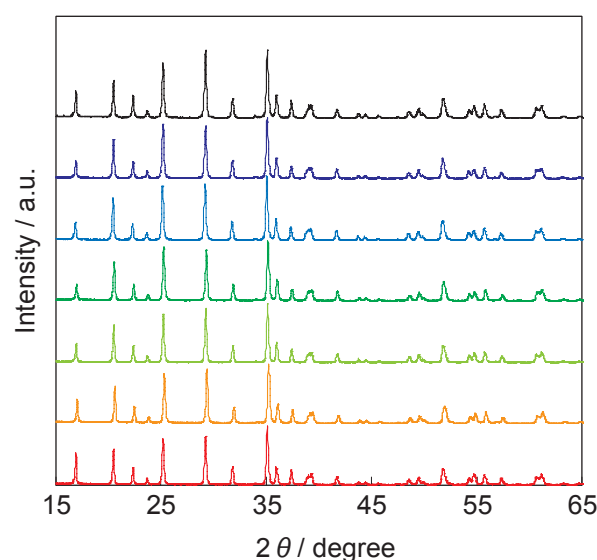


Fig. 2 XRD patterns of  $\text{LiMnPO}_4$  samples synthesized by hydrothermal reaction using carbon precursor materials of ascorbic acid with various amount of contents: 0 (—), 2.5 (—), 0.05 (—), 7.5 (—), 10 (—), 15 (—), and 20 (—) mol% to total amount of Mn.

方法2によって得られた活物質を用いた場合の充放電特性、およびその放電容量と原料へのアスコルビン酸添加量との関係を Fig. 4 に示す。放電容量のアスコルビン酸添加量依存性は、方法1を用いた場合と同様の傾向を示すが、その値は著しく増大すると同時に、 $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  の反応に起因する 4.1 V vs.  $Li/Li^+$  の平坦電位が認められるようになる。これは、方法1による活物質へのカーボン層被覆の形成に加えて、さらにPVAを混入することによって、新たに形成されるカーボンが活物質粒子同士を結合させることにより、その粒子間の電子伝導性が向上して、抵抗分極が減少するものと思われる。しかしながら、放電時の挙動に着目した場合に、その後半の傾斜が大きいことから、拡散

分極が非常に大きくなっているものと考えられる。その原因は、二段階の熱処理によって、粒子の凝集が進行している可能性が考えられる。そこで、PVAを用いて電子伝導性を向上させる効果をさらに高めるために、一段階で熱処理する方法3について検討した。

この方法による活物質を用いた場合の充放電特性と、その放電容量と原料へのアスコルビン酸添加量との関係を Fig. 5 に示す。図から、その放電容量は、アスコルビン酸量が 10 mol% 以下では大幅に増大しており、その放電カーブ後半の傾斜領域も減少するとともに、 $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  の反応に起因する 4.1 V vs.  $Li/Li^+$  の平坦電位が明確に現れていることがわかる。

したがって、カーボン担持処理方法として、2.5 以

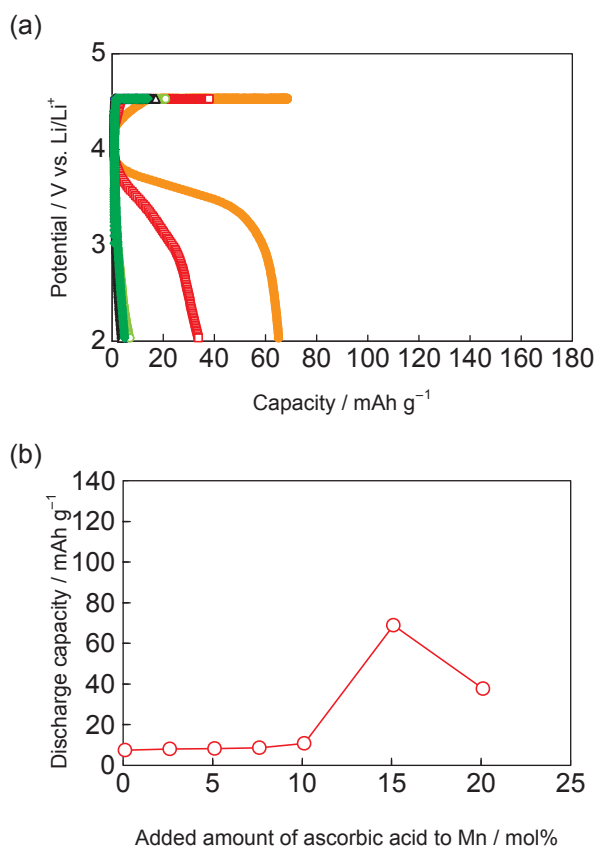


Fig. 3 (a) Charge and discharge characteristics for positive electrodes with  $LiMnPO_4$  active material loaded with carbon conductive layer by synthesis method 1 in Fig. 1. Amount of ascorbic acid: 0( $\Delta$ ), 2.5( $\diamond$ ), 5.0( $\blacktriangle$ ), 7.5( $\blacklozenge$ ), 10( $\bigcirc$ ), 15( $\bullet$ ), and 20( $\square$ ) mol% to total amount of Mn. (b) Effect of added amount of ascorbic acid as carbon precursor on discharge capacity of their positive electrodes. Charge: 0.01 CmA to 4.5 V vs.  $Li/Li^+$  for 150 h. Discharge: 0.01 CmA to 2.0 V vs.  $Li/Li^+$ .

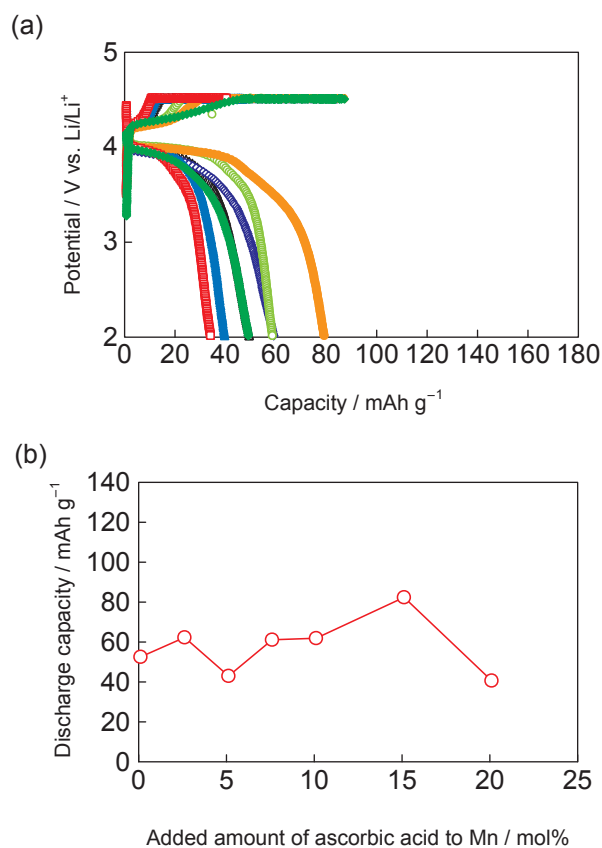


Fig. 4 (a) Charge and discharge characteristics for positive electrodes with  $LiMnPO_4$  active material loaded with carbon conductive layer by synthesis method 2 in Fig. 1. Amount of ascorbic acid: 0( $\Delta$ ), 2.5( $\diamond$ ), 5.0( $\blacktriangle$ ), 7.5( $\blacklozenge$ ), 10( $\bigcirc$ ), 15( $\bullet$ ), and 20( $\square$ ) mol% to total amount of Mn. (b) Effect of added amount of ascorbic acid as carbon precursor on discharge capacity of their positive electrodes. Charge: 0.01 CmA to 4.5 V vs.  $Li/Li^+$  for 150 h. Discharge: 0.01 CmA to 2.0 V vs.  $Li/Li^+$ .

上 10 mol% 以下のアスコルビン酸を添加して水熱合成し、その合成物を PVA と混合して 700 °C の熱処理をおこなうことによって得られる活物質が、もっともすぐれた電気化学的特性を示すことになる。その効果が生じる機構は、つぎのように考察することができる。まず、合成時に適量のアスコルビン酸を添加して水熱合成過程を経る際に、アスコルビン酸が前駆体に含まれる  $\text{MnSO}_4$  と相互作用することによって、 $\text{LiMnPO}_4$  の形成と同時にその表面に未炭化の有機物として吸着する。つぎに、これを PVA と温水を用いて混合する際に、その未炭化の有機物の官能基と PVA に含まれる水酸基が弱い分子間力によって結合する。最後に、その  $\text{LiMnPO}_4$  と PVA との混合物を  $\text{N}_2$  雰囲気

気下、700 °C で熱処理することにより、 $\text{LiMnPO}_4$  の近傍で PVA が熱分解してカーボンを形成するとともに、 $\text{LiMnPO}_4$  の周囲を被覆していたアスコルビン酸にもとづく有機物も熱分解してカーボンの薄層を形成する。このように形成された活物質は、その表面と、粒子間との両方に微細な電子伝導ネットワークが形成されることによって、活物質の利用率を向上させることが可能となる。その場合、アスコルビン酸の量が過剰になると、活物質表面のカーボン被覆層が厚くなることによって反応に必要な  $\text{Li}^+$  の拡散が阻害されること、また、逆にアスコルビン酸がない場合には、活物質表面の被覆層が存在せず、かつ PVA によるカーボンも活物質の近傍に形成されないことに加えて、合成時の粒子成長が促進されるために、十分な電気化学的特性が発現しない。

### 3.2 カーボン担持状態の形態観察

前節で述べたように特性向上の理由が二種類の形態の異なるカーボンの存在によるものと考えられる。その検証をおこなうために、TEM を用いて活物質表面の形態観察をおこなった。まず、水熱合成後に施したカーボンの熱処理工程の違いが粒子形状におよぼす影響について調べた。添加したアスコルビン酸量を Mn に対して 10 mol% と一定とし、カーボン担持処理方法の異なる活物質を Fig. 6 に示す。図から、方法 1 および 3 で処理した場合には、50 ~ 100 nm 程度の比較的小さい粒子が分散しているのに対して、方法 2 で処理した場合には、100 ~ 300 nm 程度の大きな粒子が存在していることがわかる。これは、後者の方法では、 $\text{LiMnPO}_4$  の合成後の粉末に、700 °C の熱処理を二度加える過程において、粒子の成長が進行することを示している。つぎに、水熱合成時におけるアスコルビン酸の存在効果を調べるために、Mn に対して 10 mol% の量を添加して水熱合成した活物質にさらに PVA を混合したのちに熱処理を施す 3 のカーボン担持方法を用いた場合および添加せずに合成したものに、同様の方法で PVA によるカーボン担持処理を施した場合の活物質を Fig. 7 に示す。図から、アスコルビン酸を添加した場合には、50-200 nm 程度の粒子であるのに対して、添加しない場合には、100-500 nm 程度の大きな棒状粒子であることがわかる。これは、アスコルビン酸の添加によって活物質粒子の表面に有機物層が形成され、水熱合成過程における粒子の結晶成長が抑制されることによるものと考えられる。さらに、PVA を添加しない場合には、活物質近傍の粒子間に、コントラストの低い不定形の像

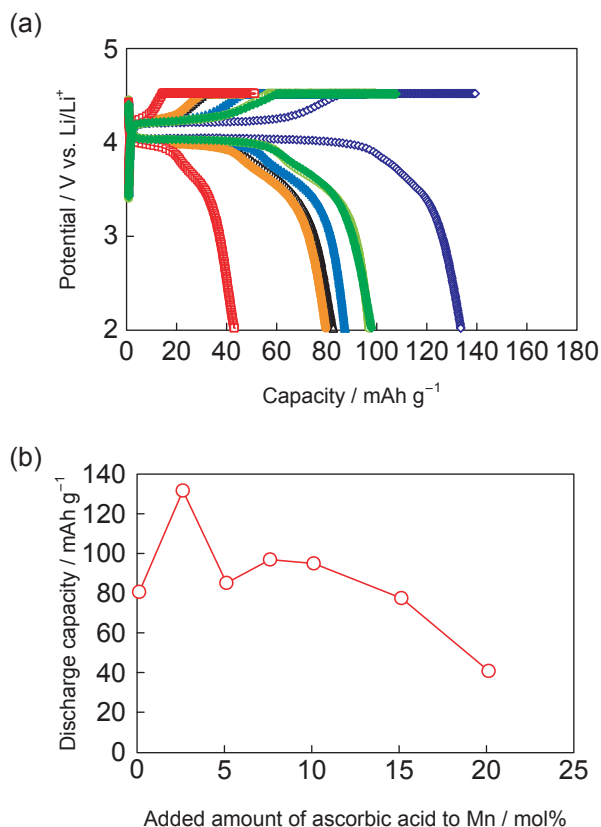


Fig. 5 (a) Charge and discharge characteristics for positive electrode with  $\text{LiMnPO}_4$  active material loaded with carbon conductive layer by synthesis method 3 in Fig. 1. Amount of ascorbic acid : 0( $\Delta$ ), 2.5( $\diamond$ ), 5.0( $\blacktriangle$ ), 7.5( $\blacklozenge$ ), 10( $\bigcirc$ ), 15( $\bullet$ ), and 20 ( $\square$ ) mol% to total amount of Mn. (b) Effect of added amount of ascorbic acid as carbon precursor on discharge capacity of their positive electrodes. Charge : 0.01 CmA to 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  for 150 h. Discharge 0.01 CmA to 2.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

が存在する一方で、添加した場合には、同様の像が粒子の表面から離れた場所に存在していることが確認できる。これはPVAの分解によって生成したカーボンであるものと考えられる。そこで、カーボンの分布状態をさらに詳細に検討するために、STEM-EELS測

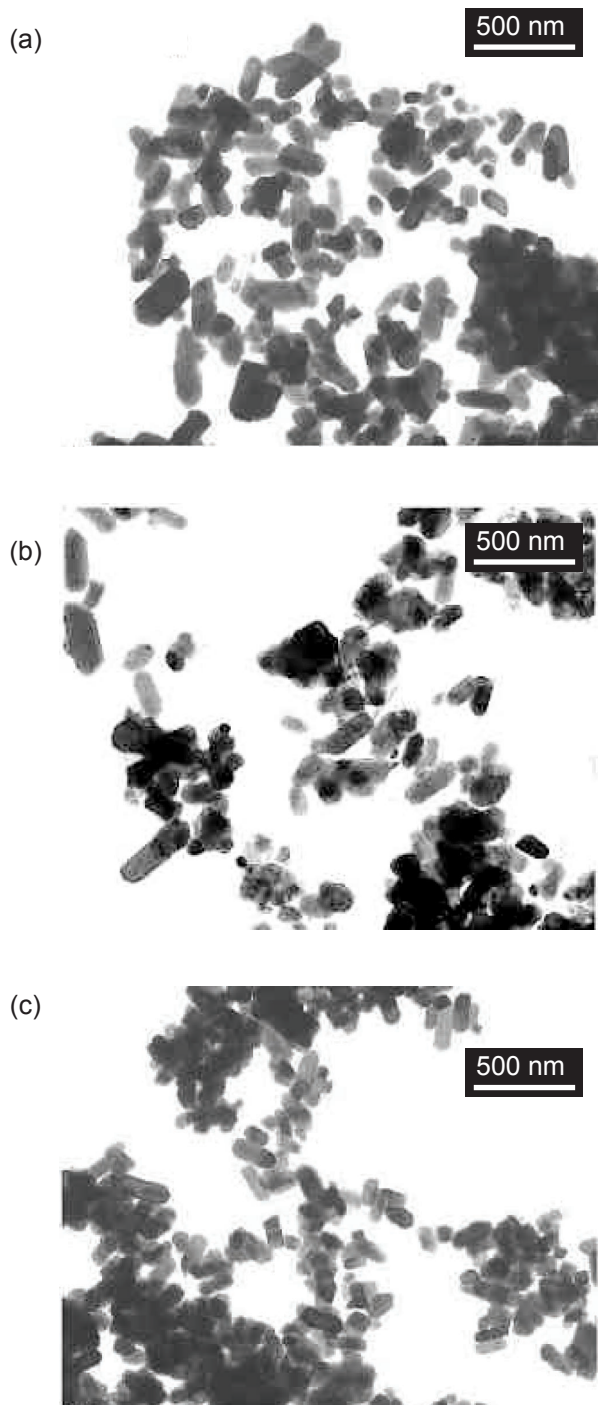


Fig. 6 TEM images X 8000 of carbon-loaded  $\text{LiMnPO}_4$  positive active materials with carbon-conductive layer by method 1 (a), 2 (b), and 3 (c) shown in Fig. 1. Ascorbic acid content: 10 mol%.

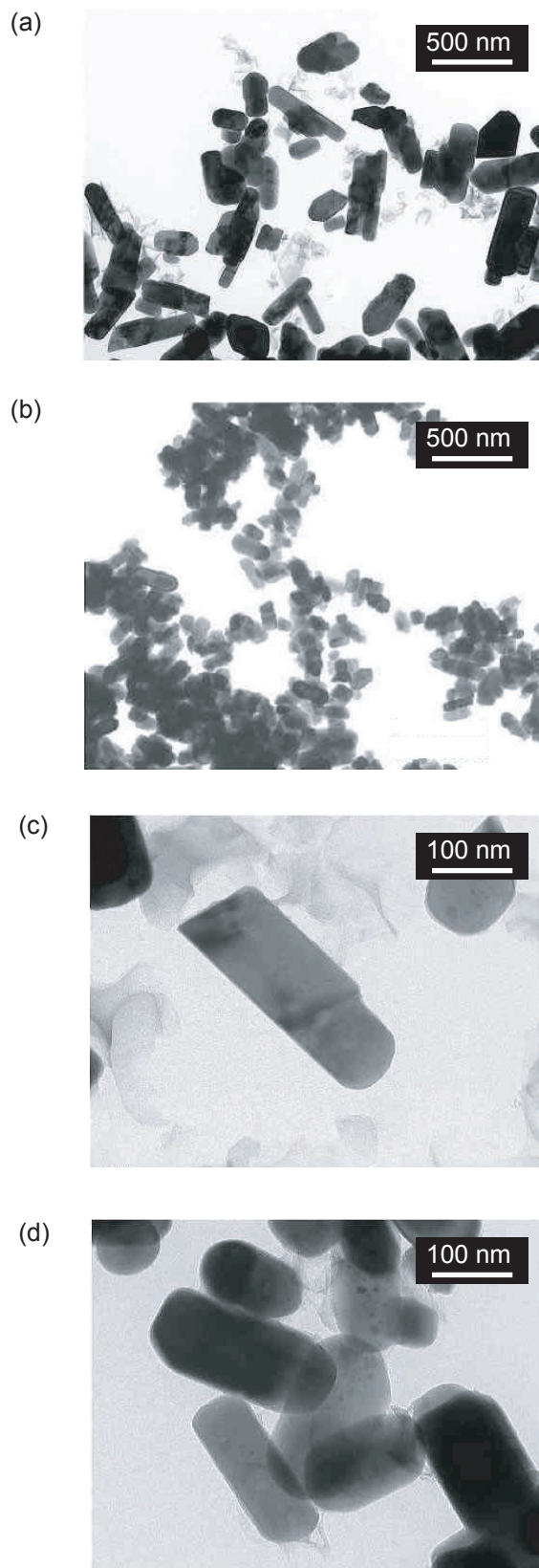


Fig. 7 TEM images X 8000 (a,b) and X 40000 (c,d) of carbon-loaded  $\text{LiMnPO}_4$  positive active materials with carbon-conductive layer by method 3 shown in Fig. 1. Ascorbic acid content of (a,c) is 0 mol%, and (b,d) is 10 mol%.

定を用いて元素分析した結果を Fig. 8 に示す. (a) の HAADF-STEM 像に示した枠の内部について, C, O および Mn の元素マッピングを, (b), (c) および (d) にそれぞれ示す. 図から, Mn および O が均一に存在する  $\text{LiMnPO}_4$  の粒子を被覆するものと, 粒子の近傍にループ状に存在するものの二種類のカーボン形態が存在することがわかる. そこで, Fig. 8 (a) に示したそれぞれの位置におけるカーボンの EELS スペクト

ルを調べた結果を Fig. 9 に示す. 図から,  $1s$  から  $\sigma^*$  (280 eV 付近) および  $1s$  から  $\pi^*$  への遷移に起因するピーク (275 eV 付近) の両方のピークが確認できるが, 活物質粒子を被覆するカーボンの方が,  $1s$  から  $\pi^*$  のピークが大きいことがわかる. このピークは, 大きいほど  $sp^2$  混成軌道を多くもつ秩序性が高いことを示す. これは, この二種類の形態のカーボンが, 異なる原料によって形成されるものであること, すなわち,

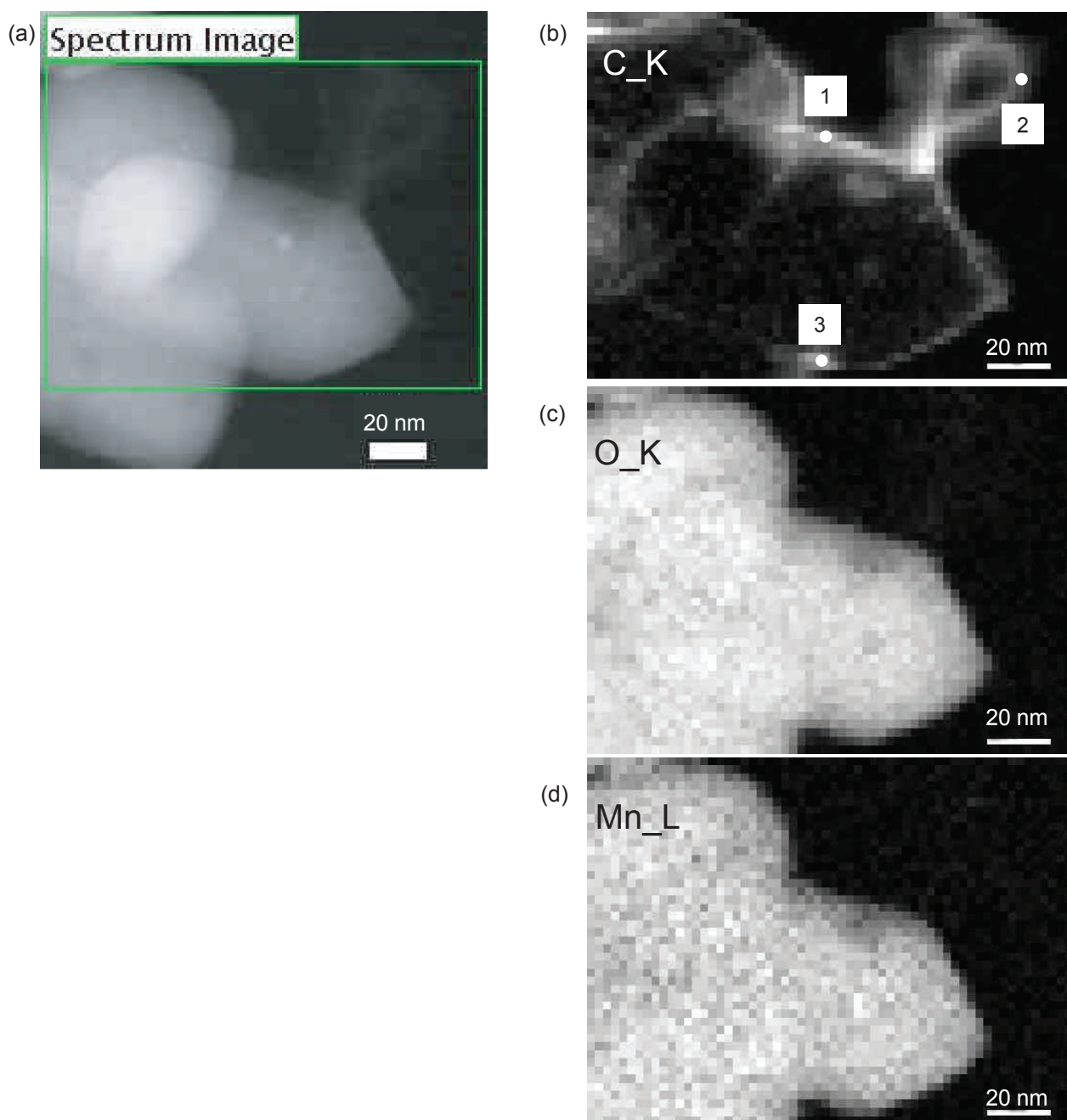


Fig. 8 HAADF-STEM images of  $\text{LiMnPO}_4$  active materials synthesized by hydrothermal method using ascorbic acid followed by carbon-coating with PVA in Fig. 7 (d). Distribution of carbon (b), oxygen (c), and manganese (d) by EELS mapping within the surrounding area in (a).

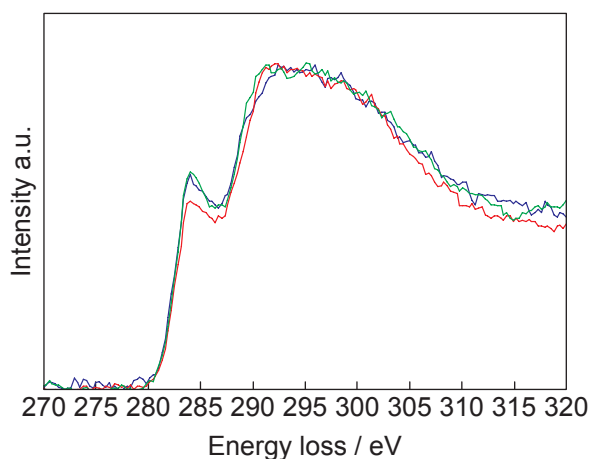


Fig. 9 EELS spectra at point 1 (—), 2 (—), and 3 (—) of HAADF-STEM image for carbon-loaded  $\text{LiMnPO}_4$  active materials by new method in Fig. 8 (a).

粒子表面のカーボンはアスコルビン酸によるものであり、ループ状のものはPVAによるものであることを意味する。なお、これらの違いは、それぞれの原料の分子構造の違いによるものであり、分子内に五員環を含む環構造をもつアスコルビン酸は、炭化する過程において、その環構造が一部残され、それが、グラファイトのような層状構造を形成する結果、 $\text{sp}^2$ 混成軌道が形成された秩序性の高いカーボンが得られるものと思われる。以上の結果から、前駆体溶液にアスコルビン酸を添加して合成した活物質に、さらにPVAを混合して熱処理をおこなう新しいカーボン担持処理によって得られる $\text{LiMnPO}_4$ の活物質は、その表面を被覆する均一なカーボン層およびその近傍に存在する不定形のカーボンによって粒子間が結合するという電子伝導ネットワークが形成される結果、電気化学特性が著しく向上するものと結論付けられる。

## 4 結言

水熱法を用いて合成した $\text{LiMnPO}_4$ の電気化学的特性を向上させるために、カーボン担持方法について検討した。その結果、添加するアスコルビン酸の量を、Mnの量に対して2.5以上10 mol%以下として合成した $\text{LiMnPO}_4$ にPVAを混合したのちに $\text{N}_2$ 雰囲気下で熱処理する方法を用いて、すぐれた電気化学的特性が得られることがわかった。得られた粒子は200 nm程度の微粒子であり、その粒子表面をカーボンの薄層が被覆し、さらにその粒子間をPVAに由来するカーボンが結合するように存在した構造をもつことが明らかとなったことから、微細な電子伝導ネットワークが形成されることによって活物質の利用率が向上するものと考えられる。

## 謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO技術開発機構)委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** A1188 (1997).
- 2) M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1352 (2004).
- 3) J. Chen, S. Wang, and M. S. Whittingham, *J. Power Source*, **174**, 442 (2007).
- 4) K. Dokko, K. Shiraishi, and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2199 (2005).