

リチウムイオン電池用リン酸マンガンリチウム 正極活物質の水熱合成メカニズム

Hydrothermal Synthesis Mechanism of Lithium Manganese Phosphate Positive Active Material for Lithium-ion Cells

河 本 真理子* 稲 益 徳 雄* 奥 山 良 一*

Mariko Kohmoto Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

Abstract

Synthesis mechanism of lithium manganese phosphate (LiMnPO_4) by hydrothermal process has been investigated in order to establish a method for controlling particle size and its morphology as positive active material of lithium-ion cells. The obtained materials after the reaction at the condition of 100 °C in N_2 atmosphere under ordinary pressure for different times were examined by TEM, EELS, XRD, quantitative analysis, etc. LiMnPO_4 particles were found out to be generated by the way of the flake-like reaction products consisting of the same atomic composition of Li, Mn, and P as LiMnPO_4 . The observation analyses by ex-situ measurement indicate that LiMnPO_4 is formed by the following mechanism steps: (1) aggregation of Li_3PO_4 particle and substitution of Mn^{2+} for Li^+ , (2) formation of intermediate material of $\text{Li-Mn-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, and (3) formation of nano-size LiMnPO_4 crystalline on the surface of intermediate material.

Key words: Lithium manganese phosphate; Hydrothermal synthesis mechanism; Li-ion battery

1 諸言

リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は、既存の自動車用リチウムイオン電池の正極に採用されているマンガン系活物質 (LiMn_2O_4) や三成分系活物質 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$) に比べて熱安定性にすぐれており¹、さらに資源的に豊富な元素で構成されていることから、EV や PHEV 用途のリチウムイオン電池の正極活物質として検討され²、実用化がすすんでいる。リン酸マ

ンガンリチウム (LiMnPO_4) は、 LiFePO_4 と同様のオリビン型の結晶構造をもつ一方、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 可逆電位が 4.1 V vs. Li/Li^+ と LiFePO_4 と比べて貴な電位をもつことから、安全性の確保とエネルギー密度の向上の両方を達成することが可能なポスト LiFePO_4 材料として期待されている³。しかしながら、この正極活物質は、 LiFePO_4 よりも電子伝導性が低いという欠点をもつことから、粒子形状および粒子サイズが、その電気化学的特性に大きく影響する。したがって、この LiMnPO_4 を実用化するためには、その粒子形状と粒子サイズを制御することが重要である。これまで当社では、

* 研究開発センター 第二開発部

LiMnPO₄の実用化を目指して比較的粒子の制御が容易な水熱法による合成を検討してきた^{4,5}。本研究では、水熱合成時のLiMnPO₄の粒子形成メカニズムについて検討したので報告する。

2 実験

2.1 LiMnPO₄の水熱合成

LiMnPO₄の水熱合成条件を種々検討した結果、本反応は常圧のN₂雰囲気下において、100℃以下の温度で進行可能であった。そこで、常圧下でのLiMnPO₄合成を利用して、水熱合成メカニズムを調べた。実験はLiOH・H₂O, H₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄, MnSO₄・5H₂Oと炭素源としてのアスコルビン酸をイオン交換水中に溶解し、この溶液を沸騰させたのちに100℃に保持し、一定時間後に溶液を採取した。得られた粉末をろ過、洗浄することによって、それぞれの反応経過時間における反応生成物を得た。

2.2 反応生成物の評価

それぞれの反応時間経過後に得られた粉末は、XRDパターンによる結晶構造評価およびICP測定によるLi, PおよびMnの定量分析を実施した。さらに、TEM(透過型電子顕微鏡; Transmission electron microscopy)を用いて粒子形状の観察をおこない、粒子中に含まれるMnおよびPの分布状態は、電界放出型電子顕微鏡による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。さらに、粒子の結晶性および結晶構造は、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM: High resolution transmission electron microscopy)を用いて得られたTEM像から電子回折パターンを解析することによって調べた。

3 結果および考察

3.1 水熱反応過程の溶液変化

水熱反応時の反応溶液の状態変化を観察した。その外観変化をFig. 1に示す。図から、反応開始直後からLiMnPO₄粒子が生成する8時間経過後まで、溶液は白色の懸濁液であり、外観の変化はほとんどみられないことがわかる。このことは、LiMnPO₄の生成過程においては、前駆体が一旦溶解する過程を経由しないことを示す。

3.2 水熱反応過程の物質変化

まず、各反応経過時間における反応生成物のXRDパターンをFig. 2に示す。図から、反応開始直後にLi₃PO₄が形成されることと、その後、反応経過4時間後には34.5°および36.0°付近に未知のピークが現れ始め、時間の経過にともなってそのピークは増大するとともに、Li₃PO₄のピークは低下し、ブロード化する

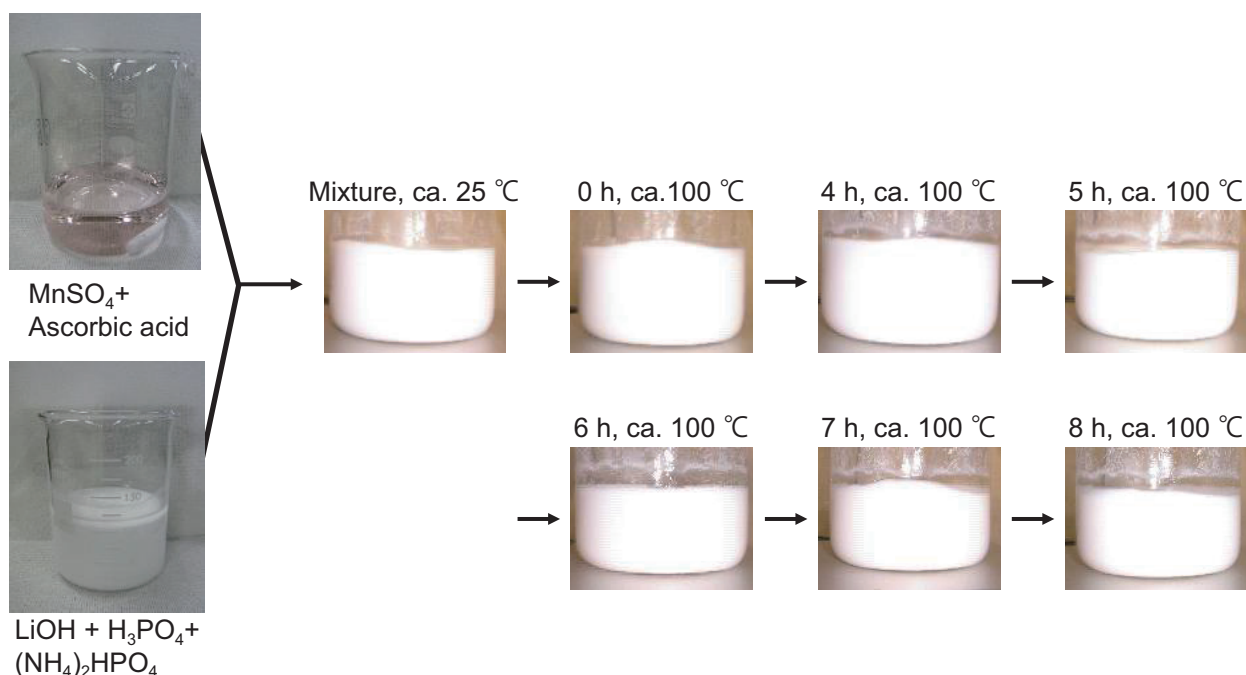


Fig. 1 Change in appearance of reaction solution during hydrothermal synthesis process for LiMnPO₄ under ordinary pressure in N₂ atmosphere at 100 °C.

ことがわかる。反応経過7時間では、 LiMnPO_4 が主成分となることがわかる。これらの結果より、 LiMnPO_4 の合成過程は、原料の混合時に Li_3PO_4 が形成されるStep 1、その後中間物質とみられる未知ピークが出現するStep 2、 LiMnPO_4 が出現するStep 3の3段階に分けられる。つぎに、それぞれの反応経過時間に採取した試料中に含まれるLi、PおよびMn量の元素組成の変化をICPで調べた結果をFig. 3に示す。図から、Pの元素量を基準として、LiおよびMnの元素量を調べると、反応の経過にもなってMn量は増大するが、Li量は減少すること、反応経過6時間では、目的物

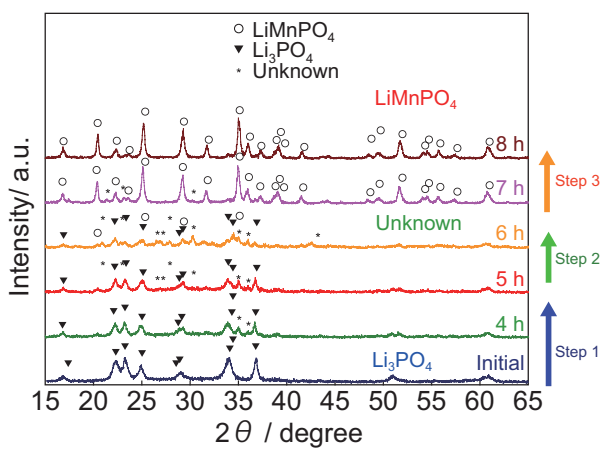


Fig. 2 Change in XRD patterns of reaction products obtained at different time of hydrothermal synthesis process for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at 100°C .

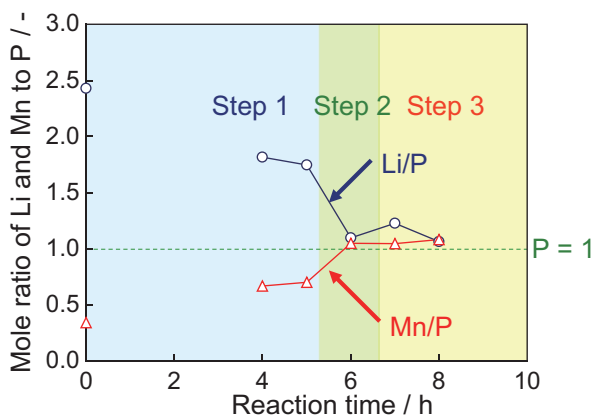


Fig. 3 Change in element composition of reaction products obtained at different time of hydrothermal synthesis process by ICP measurements for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at 100°C . Composition of starting material solution of Li : Mn : P = 3 : 1 : 1
Data at 0 h : Sample taken from solution at 25°C .

質である LiMnPO_4 の化学量論組成比とほぼ等しくなることがわかる。つづいて、詳細に反応プロセスを検討するため、TG測定を実施した。試料のTGカーブおよび、その 700°C における質量減少の値の変化をFig. 4に示す。図から、反応経過6時間後の試料が、特に大きな質量減少の値を示すことがわかる。この質量減少は $200 \sim 350^\circ\text{C}$ の間に生じていることから、粒子中に含まれる結晶水に起因するものと考えられる。

3.3 反応進行にともなう粒子形状および組成分布の変化

水熱反応進行にともなって生成する粒子の状態変化を各段階ごとに、TEM観察およびSTEM-EELS測定によって調べた。まず、Step 1（反応開始から5時間経過まで）の粒子の形状変化をFig. 5に示す。図から、原料混合直後に得られる粒子は、 $20 \sim 50 \text{ nm}$ の小さ

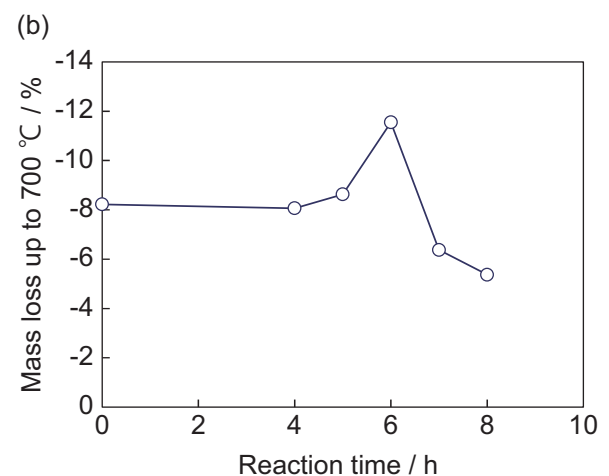
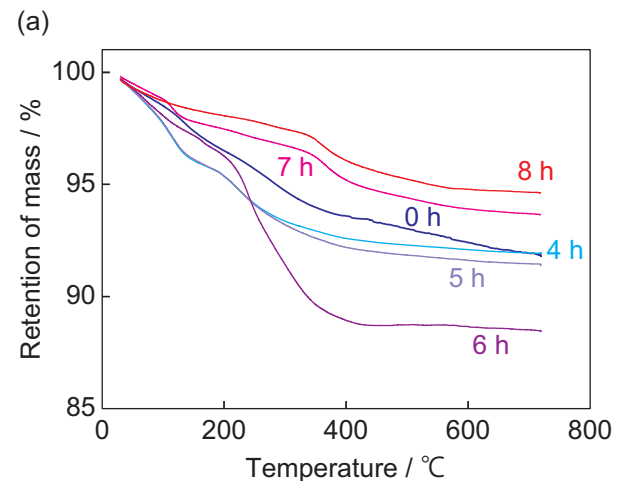


Fig. 4 (a) TG curves of reaction products obtained at different times of hydrothermal synthesis process for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at 100°C . (b) Mass loss ratio of TG curves at 700°C as a function of the reaction time.

な粒子であるが、反応経過5時間では、これらの微粒子が200 nm程度の球状の凝集体を形成することがわかる。Fig. 2 および Fig. 3 で、それぞれ示したXRDおよび元素分析の結果より、この過程において認められる微粒子は Li_3PO_4 であることから、はじめに微粒子の凝集が進行する過程がStep 1 であると考えられる。

つぎに、Step 1 および Step 2 (反応経過5時間から6時間まで)のTEM観察およびSTEM-EELS測定の結果をFig. 6に示す。図からStep 1ではほとんど Li_3PO_4 の凝集体であるが、Step 2では Li_3PO_4 の球状の凝集体とともに、MnおよびPの両元素を含む薄片状の物質が認められる。Fig. 1のXRDパターンおよ

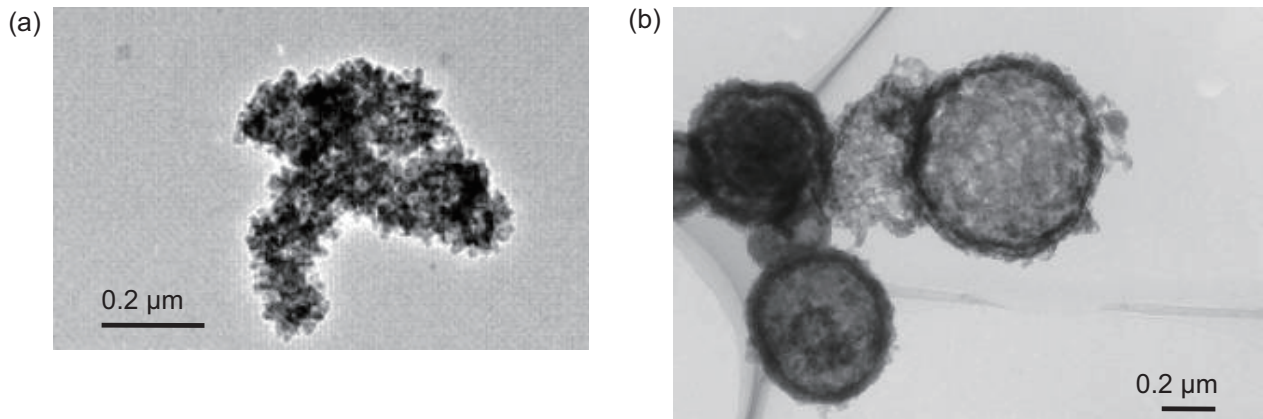


Fig. 5 Change in TEM image of reaction product by hydrothermal synthesis process during Step 1 for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at $100\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Initial state, (b) After 5 h. Step 1 is shown in Fig. 3.

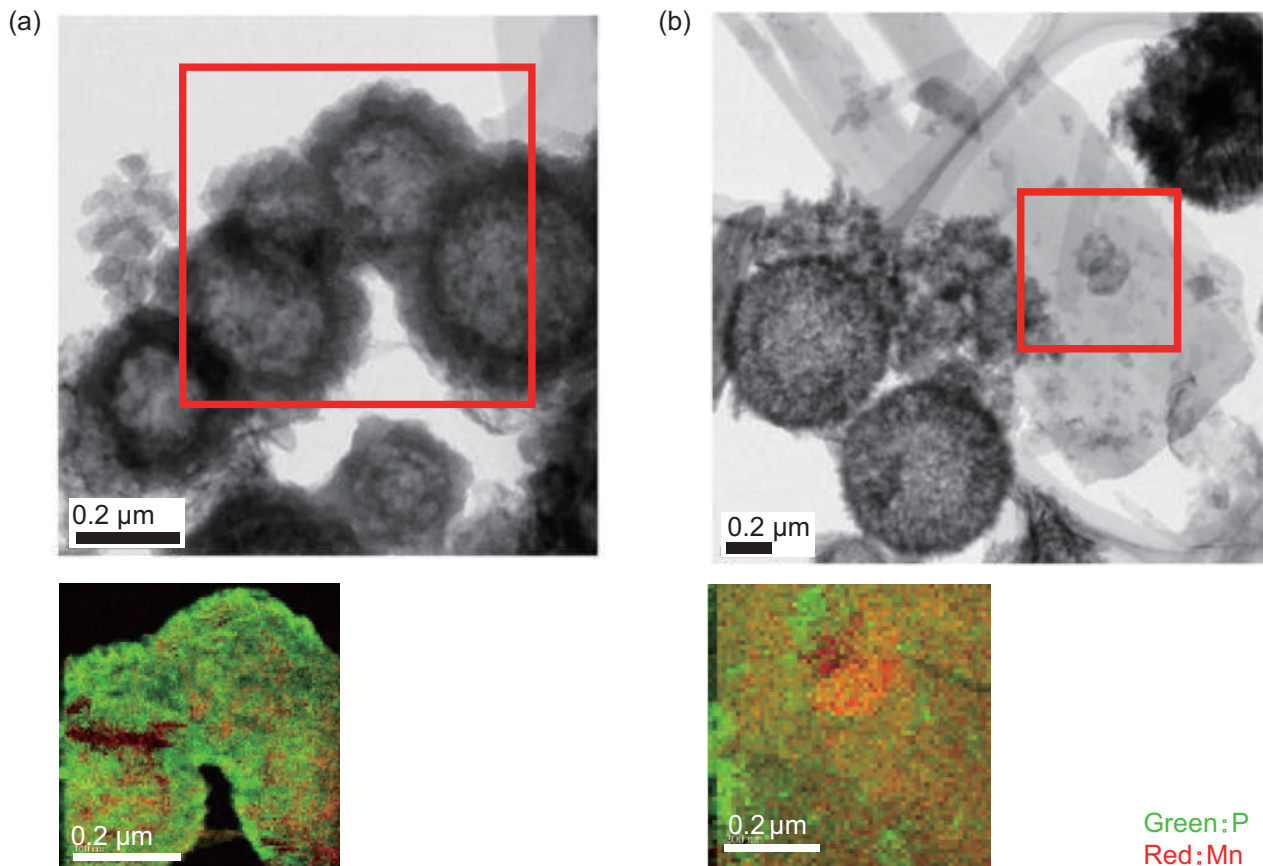


Fig. 6 Change in TEM image of reaction product by hydrothermal synthesis process from Step 1 of 5 h (a) to Step 2 of 6 h (b) for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at $100\text{ }^\circ\text{C}$. Distributions of P and Mn in the regions denoted by square lines in TEM images were obtained by EELS spectra. Each step is shown in Fig. 3.

び Fig. 2 の ICP 元素分析の結果より、この薄片状物質が未知ピークに起因するものであり、Step 1 から Step 2 にかけて、Li の一部と Mn とのイオン交換が進行し、Li : Mn : P の元素比は、 LiMnPO_4 の化学量論比と同じ 1 : 1 : 1 に変化することを示す。しかしながら、この薄片状物質を含む Step 2 では、 LiMnPO_4 の化学量論比であるものの、XRD パターンはオリビン型の結晶構造を示さず、未知の物質である。そこで、この薄片状物質の構造を調べることを目的として、電子線回折および TEM による観察をおこなった。その結果を Fig. 7 に示す。図から、この物質は、 LiMnPO_4

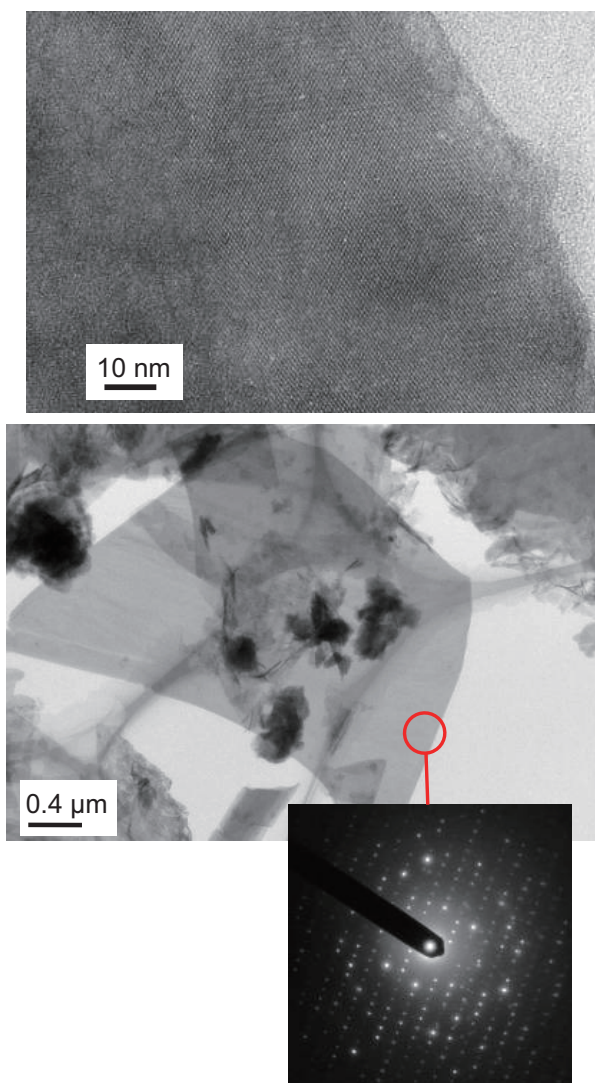


Fig. 7 TEM images of flake-like reaction products obtained by thermal synthesis process at Step 2 of 6 h for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at 100 °C. Inset shows electron diffraction pattern from the region denoted by around circle, verifying crystal-line structure. Step 2 is shown in Fig. 3.

結晶ではないにもかかわらず、TEM 像に鮮明な格子縞が確認できると同時に、回折パターンから結晶性の物質であることを示す明確なスポットを確認できる。しかしながら、この回折パターンは、 Li_3PO_4 いずれの構造を仮定した場合のパターンにも一致しない。したがって、Step 2 で認められた薄片状物質は、先に実施した XRD, ICP, および TG 測定の分析結果と合わせて考えると、前駆体の Li_3PO_4 でも最終生成物の LiMnPO_4 でもなく、Li, Mn, および P を含む結晶性の含水結晶である可能性が高い。

最後に、Step 3 (反応経過 7 時間) の TEM 観察および STEM-EELS 測定の結果を Fig. 8 に示す。図から、Step 3 では棒状の小さな粒子が多くみられること、その微粒子には P と Mn とが均一に存在していることがわかる。この棒状の微粒子の電子線回折パターンを

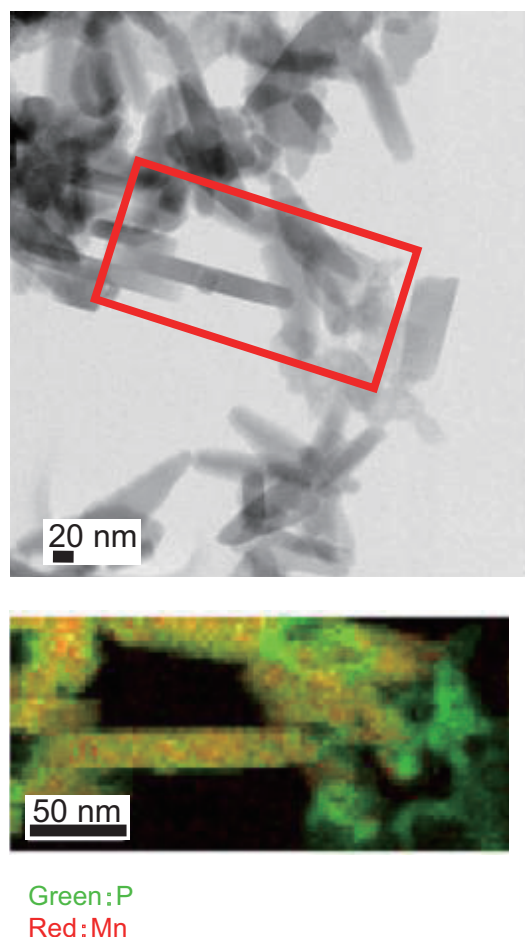


Fig. 8 TEM image of reaction product obtained by hydrothermal synthesis process at Step 3 of 7 h for LiMnPO_4 under ordinary pressure in N_2 atmosphere at 100 °C. Distributions of P and Mn in the regions denoted by square line in TEM image were obtained by EELS spectra. Step 3 is shown in Fig. 3.

Fig. 9 に示す. この回折パターンは, LiMnPO_4 の構造を仮定した場合の回折パターンと良い一致を示す. したがって, これまでの XRD および ICP の分析と合わせると, この棒状の微粒子が LiMnPO_4 と考えられる. すなわち, Step 3 は, Step 2 でみられた Li, Mn, および P を含む薄片状の結晶性含水結晶から, 棒状の LiMnPO_4 に変化する過程であり, 最終的に棒状 LiMnPO_4 粒子の凝集体が生成される過程であるものと考えられる.

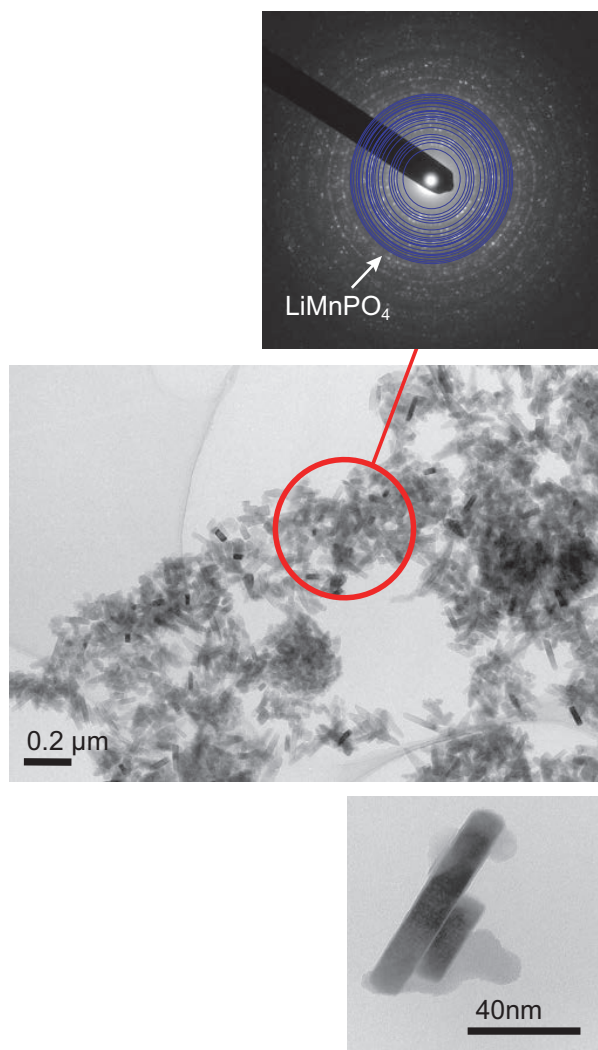


Fig. 9 TEM images of reaction products obtained by hydrothermal synthesis process at Step 3 of 7 h for LiMnPO_4 under ordinary pressure at 100 °C. Inset shows electron diffraction pattern for the region denoted by around circle, verifying crystalline structure. Step 3 is shown in Fig. 3.

4 結言

LiMnPO_4 の水熱反応過程の合成メカニズムを *ex-situ* 測定によって調べた. 本検討の結果は, LiMnPO_4 は水熱反応過程においてつぎに示すメカニズムで形成されることを示唆する.

- (1) Step 1 として, Li_3PO_4 の微粒子が凝集すると同時に, 微粒子中の Li と溶液中の Mn とが徐々に置換する.
- (2) Step 2 として, その置換反応の進行と同時に溶解析出が進行し, 結晶内部に水を取り込んだ Li, Mn, および P からなる結晶性含水結晶が形成される.
- (3) Step 3 として, その含水結晶から, 棒状でオリビン型の結晶構造をもつ LiMnPO_4 が形成される.

したがって, LiMnPO_4 の粒子形状および粒子サイズをコントロールするためには, 薄片状の物質の状態を制御することが重要であることがわかった.

謝 辞

本研究の遂行にあたってご指導を賜った首都大学東京の金村教授, ならびに関係各位に深く感謝の意を表する.

文 献

1. S. Kitano, K. Nishiyama, J. Toriyama, and T. Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 21 (2008).
2. T. Nakamoto, I. Suzuki, T. Mochizuki, A. Funabiki, T. Suzuki, and Y. Uebo, *GS Yuasa Technical Report*, **9** (1), 19 (2012).
3. W. F. Howard and R. M. Spotnitz, *Journal of Power sources*, **165**, 887 (2007).
4. M. Kohmoto, T. Tabuchi, T. Inamasu, and T. Murata, *214th ECS Meeting*, Abstract No.1158 (2008).
5. M. Kohmoto, T. Inamasu, and R. Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **8** (2), 8 (2011).