

LiMnPO₄/多孔カーボン複合体の合成と充放電特性

生産科学研究科 <物質科学専攻> <D2> <青野 慎太郎>
(派遣期間：平成 23 年 7 月 2 日～平成 23 年 7 月 10 日)

2011 年 7 月 3~8 日にポーランドのワルシャワで開催された International Conference on Solid State Ionics で「LiMnPO₄ NANOPARTICLES-EMBEDDED POROUS CARBONS AS A CATHODE MATERIAL OF RECHARGEABLE Li-ION BATTERY」の発表タイトルでポスター発表を行った。

1. 国際会議の概要

International Conference on Solid State Ionics は 2011 年 7 月 3~8 日にポーランドのワルシャワで開催された。35 ヶ国 640 名の講演者により、Li イオン二次電池や燃料電池など固体イオニクスに関する分野の基礎から応用について、口頭発表、ポスター発表を通して講演が行われた。

2. 発表内容と成果

LiMnPO₄ は、比較的酸化還元電位が高く、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の正極材料として注目されている。しかし、電子伝導性やリチウムの拡散性が極めて低いため、良好な充放電特性を発現する事が出来ない。そこで本研究では、LiMnPO₄ のナノサイズ化と共に効率的な電子伝導パスを確保すべく、マイクロ波加熱法により、高比表面積なマクロ多孔性カーボンの細孔内に LiMnPO₄ ナノ結晶を析出させた LiMnPO₄/多孔性カーボン複合体の合成を試み、充放電特性評価を行った。

多孔性カーボンは、粒子径 110 nm のシリカコロイド結晶の粒子間隙にフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を充填し、Ar 雰囲気下で焼成した後、フッ化水素酸でシリカを除去することにより作製した。この多孔カーボンに Li, Mn, P 源をジエチレングリコールに溶解させた前駆溶液を含浸し、マイクロ波を照射することによって LiMnPO₄/多孔カーボン複合体を作製した。比較のため、同様の方法で多孔カーボン無しのバルクの LiMnPO₄ も作製した。

XRD 測定より、2 分以上マイクロ波を照射することで LiMnPO₄ が生成することを確認した。SEM 像より、LiMnPO₄/多孔カーボン複合体では LiMnPO₄ ナノ結晶

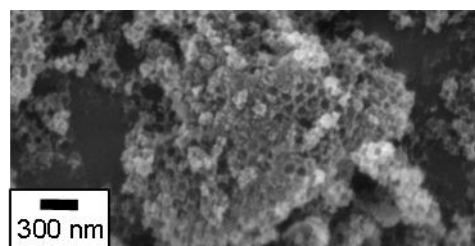


Fig.1 SEM image of LiMnPO₄/porous carbon composite

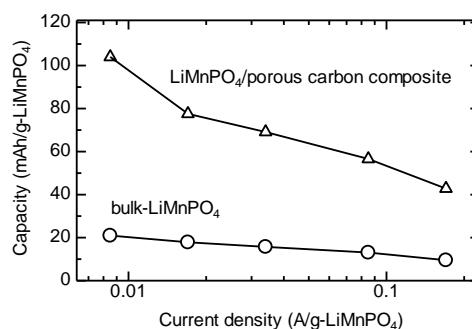


Fig.2 The rate-capabilities of samples synthesized by a microwave heating

が多孔性カーボンの細孔内に担持されていることがわかった(Fig.1)。

Fig.2 に作製した試料の放電レート特性を示す。LiMnPO₄/多孔カーボン複合体は、バルクの LiMnPO₄ より高い放電容量を示した。交流インピーダンス測定より、電荷移動過程と拡散過程のアレニウスプロットを作製し、活性化エネルギーを求めたところ、LiMnPO₄/多孔カーボン複合体のほうがバルクの LiMnPO₄ より小さい値を示した。このことより、多孔カーボン細孔内に LiMnPO₄ ナノ結晶を担持した複合構造形成が、LiMnPO₄ の充放電特性の向上に有効であり、充放電特性に結晶サイズ・形態が影響していることが示唆された。

Lithium metal phosphates have recently emerged as potential lithium-ion battery cathode materials owing to the relatively high theoretical capacity and redox potential as well as electrochemical and thermal stabilities. However these materials have inherently poor electronic conductivity and Li-ion diffusivity, and hence poor rate-capability. Downsizing of Li-host particles and their carbon-coating were effective to overcome the latent problem of LiFePO₄, but not enough for LiMnPO₄ having much lower conductivity than LiFePO₄. The poor rate-capability of LiMnPO₄ is reported to be ascribable to a large kinetic barrier at the mismatched interface of MnPO₄/LiMnPO₄ during Li insertion/extraction processes, and downsizing the particle to nanometer level is expected to lower the kinetic barrier. Here, we developed LiMnPO₄ nanoparticles-embedded porous carbons as a new cathode material of Li-ion battery.

LiH₂PO₄, Mn(COOCH₃)₂•4H₂O and nitric acid in the molar ratio of Li/Mn/P = 1:1:1 were dissolved in diethylene glycol. This precursor solution was mixed with porous carbon, and was irradiated by microwave for several minutes. As a reference, bulk-LiMnPO₄, was also synthesized without the porous carbon by the similar manner.

It was confirmed by XRD measurements that LiMnPO₄ crystalline phase produced within 8 minutes under the irradiation of microwave. The LiMnPO₄ nanocrystallites-embedded porous carbons possessed nanoporous structures of porous carbons where most of LMP nanocrystallites deposited in the nanopores and some of them were on the outersurface (Fig.1). As shown in Fig. 2, the LiMnPO₄ nanocrystallites-embedded porous carbons exhibited higher charge-discharge capacity and better rate capability than bulk-LiMnPO₄ without porous carbon. The EIS measurement revealed that the nanocomposite structure is effective to bring out better performance of highly insulating LiMnPO₄ by the promotion of charge transfer reaction and lithium diffusion.

3. 今後の展望と感想

今回の派遣で、International Conference on Solid State Ionics に参加した。この国際会議を通して、様々な海外の研究者の講演を聴き、基礎的なことから応用まで幅広い知識を得ることができた。またポスター発表では、多くの海外研究者と討論する機会に恵まれ、また同じ研究分野である研究者の意見を聞くことにより、今後の研究方向についての指針を得ることができた。今回の経験を活かし、今後の Li イオン二次電池を中心としたエネルギー開発事業に関する研究を進めていきたい。