

マイクロ波アシスト水熱反応によるLiMnO₂の合成法の開発

高田 知哉 [旭川工業高等専門学校 / 准教授]

背景・目的

リチウムとマンガンを含む複合酸化物は、二次電池正極材料やイオン交換材料などとしての利用価値があり、実用的な立場から近年よく研究対象とされている物質の一つである。また、マンガンは比較的豊富に存在する元素であり、コバルト等の希少元素をマンガンを代替した物質を合成し実用に供することは、材料の生産コストの面から重要である。

リチウム-マンガン複合酸化物を実用に供するためには、低コストで効率の良い合成方法を確立することが不可欠である。本研究では、複合酸化物の合成方法の一つとして近年よく研究されているマイクロ波加熱を高圧下での水熱反応に応用し、リチウム-マンガン複合酸化物LiMnO₂の合成が可能であるか否かを検討した。また、水熱条件下での反応の他に、固体混合物への直接のマイクロ波照射によりリチウム-マンガン複合酸化物の合成が可能か否かを検討した。

内容・方法

(水熱条件下での反応) テフロン製反応容器に、水酸化リチウム(LiOH)水溶液と酸化マンガ(IV)(MnO₂)結晶を所定量(Li: Mnのモル比は1:1)入れて密栓し、電子レンジによりマイクロ波(周波数2.45GHz、出力900W)を所定時間照射した。照射後の反応混合物から固体をろ過して取り出し、空气中室温にて自然乾燥させた。乾燥した後、生成物のX線回折測定(CuK 線)を行ない、得られた回折パターンとJCPDSデータとの比較により生成物を同定した。

(固体混合物での反応) Li源として水酸化リチウム一水和物(LiOH・H₂O)と炭酸リチウム(Li₂CO₃)、Mn源として炭酸マンガ(MnCO₃)、酸化マンガ(II)(MnO)、酸化マンガ(IV)(MnO₂)、酸化マンガ(III)(Mn₂O₃)および酸化マンガ(II,III)(Mn₃O₄)を選び、Li₂CO₃ + MnCO₃、LiOH・H₂O + MnO、LiOH・H₂O + MnO₂、LiOH・H₂O + Mn₂O₃、LiOH・H₂O + Mn₃O₄の組み合わせで所定量(Li: Mnのモル比は1:1)混合したのを錠剤成型し、電子レンジによりマイクロ波(周波数2.45GHz、出力900W)を所定時間照射した。照射後の反応混合物を粉砕し、生成物のX線回折測定(CuK 線)を行ない、得られた回折パターンとJCPDSデータとの比較により生成物を同定した。

結果・成果

(水熱条件下での反応) この方法は、水熱条件にてMnO₂の結晶構造の変化を生じさせ、同時にLi⁺イオンと反応させることでLiMnO₂の結晶を得ようとするものである。LiOH水溶液 + MnO₂の混合液をテフロン製反応容器に入れ、電子レ

ンジでマイクロ波照射したところ、照射開始5分程度で容器の変形が始まり、10分後には相当の変形を生じた。そのため、テフロン製容器ではそれ以上の加熱を行なうことは不可能であった。その時点での生成物を取り出し、ろ過・乾燥の後X線回折測定を行なったところ、多くの場合反応物と生成物の間で大きな変化を確認することはできなかった。しかし、目的生成物(LiMnO₂)ではないものの結晶構造の明確な変化が確認できた場合もあり、現時点では再現性ある結果を得ることはできていないものの、この方法でMnO₂の結晶構造の変化を生じさせ、複合酸化物を得る可能性があることは確かである。本研究では短時間でのマイクロ波照射にとどめざるを得なかったが、今後は反応条件(反応器、照射時間、原料組成等)をさらに工夫し、目的物を得るための条件を最適化することが課題である。

(固体混合物での反応) 上記2.の方法の項で挙げた固体混合物へのマイクロ波照射では、反応が起こる場合と起こらない場合のあることを確認した。LiOH・H₂O + MnO₂およびLiOH・H₂O + Mn₂O₃の組み合わせの混合物では、30分程度のマイクロ波照射で複合酸化物であるLiMn₂O₄の生成が確認された。Li: Mnのモル比を1:1として原料混合物を調製したが、得られた生成物はLi: Mnの比が1:2であるLiMn₂O₄であった。この理由として、LiMn₂O₄が他の組成の複合酸化物に比べて熱力学的に安定であるということが考えられる。Li₂CO₃ + MnCO₃、LiOH・H₂O + MnOおよびLiOH・H₂O + Mn₃O₄の組み合わせの混合物では、LiOH・H₂Oからの水と水の脱離がみられただけであり、複合酸化物の生成は確認されなかった。

原料混合物中の各成分へ個別にマイクロ波照射したさいの温度変化を調べたところ、MnO₂およびMn₂O₃については顕著な温度上昇がみられた。対して、MnO、Mn₃O₄、MnCO₃、LiOH・H₂O、Li₂CO₃はMnO₂およびMn₂O₃に比べて低い温度までの上昇にとどまった。従って、MnO₂およびMn₂O₃を含む混合物からのみLiMn₂O₄が得られたのは、MnO₂およびMn₂O₃が特異的にマイクロ波による加熱効率が高いためであるということがいえる。過去の例ではLiMn₂O₄のマイクロ波合成法として、CuOなどの熱媒体を用いてマイクロ波加熱する方法や2段階のマイクロ波照射を行なう方法などが報告されているが、本研究ではそういった方法を経ずともLiMn₂O₄を合成できることを証明したことになる。

今後の展望

本研究では現時点までに、当初の目的物であるLiMnO₂の合成方法を確立するまでには至らなかったが、水熱条件においてMnO₂が結晶構造の変化を生じることを確認したので、今後は反応条件を最適化し、目的物を得るための方法を明らかにすることが課題である。固体混合物での反応では、反応の進行の有無と原料の温度変化についてある程度の知見が得られたので、今後はマイクロ波加熱の選択性を含めた詳細な反応メカニズムを解明することが課題である。