ゾルーゲル法によるリチウム一次電池用二酸化マンガンの合成

宮本 信明*, 北原 里美, 松藤 豊梨子, 森田 玲子

有明工業高等専門学校物質工学科 (〒 836-8585 大牟田市東萩尾町 150 番地)

Synthesis of Manganese Dioxide by Sol-Gel Method for Lithium Primary Cells

Nobuaki MIYAMOTO,* Satomi KITAHARA, Yoriko MATSUFUJI, and Reiko MORITA

Department of Chemical Science and Engineering, Ariake National College of Technology (150, Higashihagio-machi, Omuta, Fukuoka 836-8585, Japan)

Received October 25, 1999 ; Accepted November 22, 1999

Sodium manganese composite oxides were prepared by the sol-gel method using manganese acetate, sodium acetate and tartaric acid. Manganese dioxides were obtained by extraction of sodium ion from the composite oxides in nitric acid solution. It was confirmed from XRD patterns that γ - MnO_2 phase was formed in low molar ratio ($\text{Na}/\text{Mn} \leq 0.3$) of sodium acetate to manganese acetate in starting materials, and the formation of α - MnO_2 phase was observed in a higher ratio. The specific surface areas were $230\text{--}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The discharge capacities of the products heated at 375°C as a cathode material in lithium/manganese oxide battery were $250\text{--}260 \text{ mAh g}^{-1}$ regardless of Na/Mn ratio. The capacities were higher than that of the electrolytic manganese dioxide (207 mAh g^{-1}). It was found that the composite oxide prepared using the sol-gel method is hopeful as a cathode material for lithium/manganese dioxide battery.

Key Words : Sol-Gel Method, Manganese Dioxide, Lithium Primary Cell

1 緒 言

金属酸化物の合成法の一つとしてゾルーゲル法がある。組成が偏析せず均一な酸化物が比較的低温で得られ、微粒子で比表面積が大きいことなどの特徴がある。マンガン化合物ではリチウム二次電池の正極活物質である LiMn_2O_4 の合成が試みられ、従来法に比べて優れた電池性能を示すことが報告されている¹⁻³⁾。二酸化マンガンのについてもゾルーゲル法からの合成が行われているが、多くは出発物質として過マンガン酸塩 AMnO_4 ($\text{A}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) を用い、得られたゲルを乾燥後、焼成し、さらに酸処理することにより二酸化マンガンを調製している⁴⁻⁶⁾。この方法では合成条件により λ , γ , δ 形など多くの結晶系の二酸化マンガ生成し、優れた電池性能のものも得られている。

前報⁷⁾では、二酸化マンガと水酸化ナトリウムの混合物を加熱して得たナトリウム-マンガン酸化物を硝酸溶液中に添加することにより、電池性能に優れた γ 形結晶の二酸化マンガ生成することを明らかにした。このものの比表面積は、市販の電解二酸化マンガよりも約 3 倍高い値を示した。

さらに比表面積が大きく、電池性能に優れた二酸化マンガを合成するために、過マンガン酸塩を出発物質とする方法とは異なるマンガ塩とナトリウム塩のアルコール溶媒の混合液に酒石酸を添加するゾルーゲル法を試みた。本法ではマンガ塩として酢酸マンガ、酸には硝酸を用いた。出発物質のマンガ塩とナトリウム塩のモル比を変えて調製した生成物を正極活物質として用い、リチウム-二酸化マンガ-

次電池を試作し、電池性能を検討した。

2 実 験

出発物質には、酢酸マンガ(II)四水和物 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酢酸ナトリウム (CH_3COONa) と酒石酸 ($\text{L}(+)\text{--}[\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]_2$) の三種類の化合物を用いた。酢酸マンガに対する酢酸ナトリウムのモル比 (以後 Na/Mn 比と示す) を 0.0, 0.3, 0.5, 1.0 とした混合物をエタノールに溶解させ、両者の合計モル数と同じ量の酒石酸を攪拌下で添加することにより、ゲルを調製した。その後、 50°C で一日保温することにより湿潤ゲルになり、さらに 150°C で加熱することにより乾燥ゲルが得られる。乾燥ゲルを 400°C で 5 時間、空気を $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ で流して加熱することによりナトリウム-マンガン酸化物を合成した。

得られた酸化物 1 g に対して 4 mol dm^{-3} の硝酸溶液 20 cm^3 を共栓フラスコに添加し、 80°C で一昼夜静置する (以後酸処理と記す)。その後ろ過、水洗し、 80°C で乾燥した。さらにリチウム-二酸化マンガ電池の正極活物質として用いるために 375°C 、空气中で 5 時間加熱した。

乾燥ゲルの加熱温度を検討するため、差動型示差熱天秤 (TG-DTA; 理学電機製, TG 8120) を用いた。なお、昇温速度を $10^\circ\text{C min}^{-1}$ として、熱重量測定 (TG) だけを行った。生成物の同定は粉末 X 線回折装置 (XRD; 島津製作所製, XRD 6000) で行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S-3000 N) を用いて形態観察した。生成物の

比表面積は、試作装置を用い BET 法で測定した。

正極合剤には、活物質：25 mg, グラファイト：4 mg, アセチレンブラック：4 mg, テフロン粉末：6 mg とし、これらをニッケルメッシュ上に圧着したものを用いた。負極には金属リチウム板を使用した。電解液は PC (炭酸プロピレン) と DME (1,2-ジメトキシエタン) の体積比 1:1 混合溶媒の 1 mol dm^{-3} 過塩素酸リチウム溶液を用いた。電流密度を 0.44 mA cm^{-2} とし、下限電圧 2.0 V まで定電流放電を行った。比較として電解二酸化マンガンを (EMD, 国際共通二酸化マンガん試料 No.17) を 375°C で加熱したものについても同様にを行った。

3 結果と考察

3.1 二酸化マンガンの調製

乾燥ゲルの加熱温度を決めるために、乾燥ゲルの TG 測定を行った。Fig. 1 に出発物質中の Na/Mn 比 0.5 とした乾燥ゲルと酢酸マンガん及び酒石酸の TG 曲線を示す。酢酸マンガんの結晶水は 150°C までに脱離し、さらに約 200°C で酢酸イオンの分解が始まり、 500°C では 68.6% の重量減少率に達し、 Mn_3O_4 が生成していると考えられる。酒石酸も約 200°C から分解が始まり、 300°C では水と二酸化炭素にほとんど分解し消失している。上記の結果より、乾燥ゲルでは 200°C から酒石酸と酢酸イオンの分解が始まり、約 300°C では急激に反応が進み、 400°C で一定値に達していることから分解反応は完結していると考えられる。このことより、乾燥ゲルの加熱温度は 400°C とし、以後の実験を行った。

Fig. 2 に出発物質中の Na/Mn 比を 0.0, 0.3, 0.5, 1.0 とし得た乾燥ゲルの加熱生成物の X 線回折図を示す。Na/Mn 比 0.0 (出発物質として酢酸マンガんだけ) では、 Mn_3O_4 の回折ピークだけが認められるが、0.3 では $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ のピークが現れ、0.5 では $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ のピークは消失し、新たに $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ のピークが認められた。さらに 1.0 になると、 $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のピークは消失し、 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ のピーク強度が増すことが確認された。

著者ら⁷⁾は、水酸化ナトリウムと二酸化マンガんの Na/Mn 比 0.25 での混合物を 300°C で加熱すると $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が、0.75 では $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ が生成することを確認し

Fig. 1 Thermogravimetric analysis for (a) gel dried at 150°C with Na/Mn ratio* of 0.5, (b) manganese acetate and (c) tartaric acid. Heating rate: $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

* The molar ratio of sodium acetate to manganese acetate.

た。Leroux ら⁸⁾は、過マンガん酸ナトリウムをシュウ酸で還元する方法から $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$, $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ などのナトリウムマンガん酸化物が生成することを確認している。合成法の違いによらず、出発物質中の Na/Mn 比が 0.5-1.0 と高くなると $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ が生成することが分かった。

次に酸処理物の X 線回折図を比較のための EMD と併せて Fig. 3 に示す。Na/Mn 比 0.0 からのもは EMD と同じパターンを示し、 γ -二酸化マンガんの結晶を有していると考えられる。0.5 では γ 形結晶のピークは消失し、 α -二酸化マンガんだけのピークが認められた。さらに Na/Mn 比が増加すると、 α 形のピーク強度は増大する。Na/Mn 比 0.3 は α 形結晶の (110), (200) 面の回折ピークが確認される。一方、 γ 形結晶の (221) 面の回折ピークも示されていることから、両結晶が混在していると考えられる。

なお、上記した α 形結晶の回折パターンは、Miyazaki⁶⁾の過マンガん酸カリウムをフマル酸で還元して得た 900°C 焼成物を硫酸で処理したもの (バーネサイト構造) とは明らかに異なる。一方、Thackeray⁹⁾が報告している α -二酸化マン

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the heated products with different Na/Mn ratios in starting materials.

(a) Na/Mn=0.0, (b) Na/Mn=0.3, (c) Na/Mn=0.5, (d) Na/Mn=1.0.

● : $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, ○ : $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$, □ : $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, △ : Mn_3O_4 .

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the products by acid treatment (4 mol dm^{-3} HNO_3 soln.).

(a) Na/Mn=0.0, (b) Na/Mn=0.3, (c) Na/Mn=0.5, (d) Na/Mn=1.0, (e) EMD.

○ : γ - MnO_2 , ● : α - MnO_2 .

Numbers over the peaks are hkl values.

ガンの回折パターンとはほぼ同じであった。

3. 2 二酸化マンガンの特性

Fig. 4に出発物質中のNa/Mn比1.0の加熱生成物とその酸処理物のSEM写真を示す。Na/Mn比による粒子形状の違いは明確には認められず、一次粒子が集合して二次粒子を形成している。加熱生成物の一次粒子は0.1-0.5 μm のほぼ球形をしているが、酸処理後は針状結晶が粒子表面を覆っていることが確認された。

酸処理物の表面積を測定した結果、本法ではNa/Mn比0.0-1.0の範囲で230-240 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ と変動幅が小さく、EMD (37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) に比べて約6倍高い値を示すことが分かった。この値は、二酸化マンガンと水酸化ナトリウムを出発物質とした酸処理物⁷⁾の比表面積90-110 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ よりも高い。また、Miyazaki⁶⁾のゾルーゲル法から得られた二酸化マンガン (200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) よりも高い値である。

ゾルーゲル法から合成したものの一次粒子の大きさは0.01

Fig. 4 Scanning electron micrographs for (a) the heated product with Na/Mn ratio of 1.0 and (b) the product prepared by acid treatment of (a).

Fig. 5 Discharge curves (0.44 mA cm^{-2}) for the products prepared at different ratios of Na/Mn in starting materials. Electrolyte: $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 / \text{PC} + \text{DME}$ (1/1 by volume).

(a) Na/Mn=0.0, (b) Na/Mn=1.0, (c) EMD.

-0.1 μm オーダと小さいために、平均粒子径が10 μm オーダのEMD及びCMD¹⁰⁾(化学調製二酸化マンガン)に比べて大幅に高い比表面積を示すと考えられる。

3. 3 電池特性

酸処理物を正極活物質として用いたリチウム一次電池の放電曲線をFig. 5に示す。横軸は単位重量当たりの容量を示している。本法の全ての生成物について、EMDを用いたものに比べ20%以上高い容量 (250-260 mAh g^{-1}) を示した。Na/Mn比0.0では、2.75-2.65 Vにおいて平坦な電圧を示している。Na/Mn比が増加するにつれ、放電初期の電圧が高くなり、放電曲線はS字カーブを描くことが認められた。このような傾向はThackeray⁹⁾が報告している α -二酸化マンガンを用いたリチウム電池においても見られる。

過マンガン酸塩を出発物質としたゾルーゲル法で得られた二酸化マンガンも、リチウム電池用¹¹⁾及びアルカリ電池用⁶⁾の正極活物質として、優れた特性を示している。この優れた性能を示す理由として、ゾルーゲル法に共通な特徴である、微粒子で比表面積が大きいことが上げられる。放電電流密度が高くなるほど、正極活物質の比表面積の放電容量に与える影響が大きくなることが報告されている¹⁰⁾。ゾルーゲル法から得られる二酸化マンガンは大きな比表面積を有しており、大電流を必要とするリチウム電池の用途に適していると考えられる。

文 献

- 1) Y.-K. Sun, *Solid State Ionics*, **100**, 115 (1997).
- 2) L. Hernan, J. Morales, L. Sanchez, and J. Santos, *Solid State Ionics*, **104**, 205 (1997).
- 3) Y.-S. Lee, K.-S. Nahm, and Y.-K. Sun, *Solid State Ionics*, **109**, 285 (1998).
- 4) S. Bach, M. Henry, N. Baffier, and J. Livage, *J. Solid State Chem.*, **88**, 325 (1990).
- 5) J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour, S. Bach, and N. Baffier, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991).
- 6) K. Miyazaki, T. Kato, and S. Kumamoto, *Fukuoka Univ. Rev. Tech. Sci.*, **58**, 149 (1997).
- 7) 田辺伊佐雄, 宮本信明, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **57**, 164 (1989).
- 8) F. Leroux and L. F. Nazar, *Solid State Ionics*, **100**, 103 (1997).
- 9) M. M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.*, **25**, 1 (1997).
- 10) 永浦 享, 永峰政幸, 宮本信明, 田辺伊佐雄, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **57**, 313 (1989).
- 11) L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 583 (1986).