噴霧熱分解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*, 釘野 智史, 中本 貴大

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 Spray Pyrolysis for Lithium Primary Cell

Nobuaki MIYAMOTO, * Satoshi KUGINO, and Takahiro NAKAMOTO

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

Received December 1, 1999 ; Accepted January 17, 2000

The synthesis of manganese dioxide by spray pyrolysis has been investigated as a cathode material of lithium/manganese dioxide cell. Spraying solutions with Na/Mn ratios of 0.0-0.7 were prepared by mixing sodium acetate and manganese acetate. Sodium manganese composite oxides were obtained by spray pyrolysing the resulting solutions at 500°C. γ -MnO₂ was formed by extraction of sodium ion from the composite oxides in nitric acid solution. The formation of α -MnO₂ phase was observed with Na/Mn ratios of above 0.3. The powders were in a range of 0.5-2 μ m and the specific surface areas were 221-254 m² g⁻¹. The discharge capacities (281-283 mAh g⁻¹) of the products obtained with Na/Mn ratios of below 0.3 were higher than that of electrolytic manganese dioxide (207 mAh g⁻¹).

Key Words : Spray Pyrolysis, Manganese Dioxide, Lithium Primary Cell

1 緒言

微粒子で比表面積の大きな粉末を合成する方法として、噴霧熱分解法がある。この方法は、金属塩を有する溶液を微細な液滴とし、高温に加熱した雰囲気中に導入することにより、瞬間的に溶媒の除去及び熱分解を起こさせ、連続的に組成が均一で、粒度分布の狭い生成物が得られるという特徴がある。

リチウム二次電池の正極活物質である LiCoO₂ または LiMn₂O₄ の薄膜または微粒子を調製するのに噴霧熱分解法を用い、優れた電池特性のものが得られることが報告されている¹⁻³⁾。一方、リチウム一次電池用活物質としての二酸化マンガンの報告例はない。

前報で、炭酸マンガンの酸化焙焼によって得られた二酸化マンガンを水酸化ナトリウムの混合物を加熱し、さらに生成物を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ンを生成することを明らかにした⁴⁾。また、酢酸マンガンを酢酸ナトリウム及び酒石酸を用いたゾル-ゲル法から、0.1-0.5 μ m の微粒子の二酸化マンガンを得られ、リチウム一次電池用正極活物質として優れた電池性能を示すことを報告した⁵⁾。これらのことから、微粒子でさらに電池特性に優れた二酸化マンガンを噴霧熱分解法で合成することを試みた。

本研究では、出発物質として酢酸マンガンを酢酸ナトリウムを用い、両者のモル比を変えた混合溶液を超音波法で霧化し、電気炉で熱分解し、さらに生成物を酸溶液中に添加することにより二酸化マンガンを調製した。これを正極活物質としたリチウム-二酸化マンガ一次電池を試作し、電池性能

を検討した。

2 実験

出発物質には、酢酸マンガンを (II) 四水和物 (Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O)、酢酸ナトリウム (CH₃COONa) を用い、酢酸マンガンを酢酸ナトリウムのモル比 (以後 Na/Mn 比と記す) を 0.0, 0.3, 0.5, 0.7 と変えた混合溶液を使用した。この溶液中の酢酸マンガンの濃度は 0.5 mol · dm⁻³ とした。

噴霧熱分解装置図を Fig. 1 に示す。超音波霧化ユニットは本多電子製のものを使用し、室温で 2.4 MHz の超音波で霧化した。ミストは酸素キャリアーガス (流速 5.3 cm s⁻¹) によって、乾燥用電気炉 (長さ 30 cm) と熱分解用電気炉 (40 cm) に順次導入される。燃焼管は内径 20 mm、長さ 1.0 m のものを使用した。乾燥用では主に液滴中の水の蒸発による溶質の析出、また熱分解用では溶質粒子の熱分解などの過程を経て粒子が生成し、燃焼管の出口に設置したガラス繊維フィルター (Advantec 製, GA200) で回収される。後述する熱分析の結果より、乾燥用電気炉温度は 200°C、熱分解用電気炉温度は 500°C とした。

得られた熱分解物についてはゾル-ゲル法の場合⁵⁾と同様、分解物 1 g に対して 4 mol dm⁻³ の硝酸溶液 20 cm³ 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、150°C で乾燥した。さらにリチウム一次電池の正極活物質として用いるために 375°C で 5 時間加熱した。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus. (a) O_2 carrier gas, (b) Ultrasonic vibrator, (c) Electric furnace (for evacuation of water), (d) Electric furnace (for decomposition and oxidation), (e) Filter paper, (f) Thermocouple.

原料塩の熱分解の検討には熱重量測定装置 (TG) を、生成物の同定は X 線回折装置 (XRD, 30 kV, 40 mA) を、粒子の形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。生成物の比表面積測定は BET 法により、生成物の二酸化マンガ含有率は過マンガン酸滴定法で、生成物及び溶液中のマンガ量の測定はキレート滴定法で行った。

電池の作成及び試験法も前報⁵⁾と同様、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、これらを成型したものを用いた。負極には金属リチウムを、電解液にはプロピレンカーボネート (PC) とジメトキシエタン (DME) の体積比 1:1 の過塩素酸リチウム 1 mol dm^{-3} 溶液を用いた。電流密度を 0.44 mA cm^{-2} とし、2.0 V までの放電容量を測定した。比較のために電解二酸化マンガ (EMD, 国際共通二酸化マンガ試料 No. 17) についても同様に電池試験を行った。

3 結果と考察

3.1 二酸化マンガンの調製

噴霧熱分解法の加熱温度を決めるために、原料粉末について TG 測定を行った。酢酸ナトリウムは、 400°C から重量減少が起こり、 500°C で炭酸ナトリウムに分解することが、重量減少率と XRD から確認された。一方、酢酸マンガは、結晶水が 150°C までに脱離し、約 200°C で無水酢酸マンガの分解が始まり、 500°C では Mn_3O_4 が生成することが分かった。Na/Mn 比 0.3 の混合物は、酢酸マンガに類似した TG 曲線を示し、酢酸マンガの結晶水の脱離と両酢酸塩の分解が起こり、 500°C ではナトリウム-マンガ複合酸化物が生成していることが XRD から確認された。TG の結果より、乾燥用電気炉の温度は、結晶水の脱離温度 (約 150°C) を考慮し 200°C とし、熱分解用電気炉温度は、酢酸ナトリウムの分解温度から 500°C とした。

Fig. 2 に出発原料である酢酸ナトリウムと酢酸マンガの Na/Mn 比を 0.0, 0.3, 0.7 とした溶液の噴霧熱分解法による生成物の X 線回折図を示す。Na/Mn 比 0.0 (酢酸マンガだけ) では、 Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の回折ピークが認められるが、0.3 では両者のピークは消失し、 $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のピークだけが現れ、さらに Na/Mn 比の増加とともにピーク

強度が増大することが認められた。

水酸化ナトリウムと二酸化マンガの混合物では⁴⁾ Na/Mn 比 0.75 で、酢酸ナトリウムと酢酸マンガを用いたゾル-ゲル法⁵⁾ では Na/Mn 比 0.5 以上で、 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ が生成することを確認した。しかし、本法では Na/Mn 比を 0.7 に増加しても $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ の生成は認められなかった。

電気炉に導入した溶液量と得られた生成物のそれぞれのマンガ量を測定した結果、混合溶液の Na/Mn 比に関わらずマンガ量の回収率は 30-40% でほぼ一定であった。TG の結果より、酢酸ナトリウムの分解開始温度は約 400°C と酢酸マンガに比べて約 200°C 高い。そのため、酢酸マンガに比べて酢酸ナトリウムの方が、より多く未反応のまま電気炉を通過していると考えられる。Na/Mn 比 0.7 の混合溶液の霧を電気炉に導入しても、Na/Mn 原子比 0.70 の酸化物である $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ の生成は、ナトリウム量が不足となるため困難となり、低い Na/Mn 原子比の酸化物である $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ だけが生成したと考えられる。

次に加熱生成物の酸処理物の X 線回折図を Fig. 3 に示す。出発物質中の Na/Mn 比 0.0 からのもは EMD と同じパターンを示し、 γ 形二酸化マンガの結晶を有していると考えられる。Na/Mn 比 0.3 では、新たに α 形二酸化マンガのピーク⁶⁾が認められ、0.5 以上ではピーク強度が高くなることが分かった。本法の場合はゾル-ゲル法⁵⁾に比べ、Na/Mn 比 0.7 でも α 形二酸化マンガのピーク強度は弱く、 γ 形二酸化マンガのピークも明確に認められた。

二酸化マンガ含有率の測定を行った結果、Na/Mn 比 0.0-0.3 での酸処理物の二酸化マンガ含有率が 91-93% であるのに対し、0.7 では 87% であった。 α 及び δ 形結晶の二酸化マンガは、 γ 形結晶のものに比べて結合水と Mn^{3+} イオンを多く含むため二酸化マンガ含有率が低いと報告されている⁷⁾。前記した XRD の結果より、Na/Mn 比の増加と共に α 形二酸化マンガが多く生成するため二酸化マンガ含有率が低下したと考えられる。

この酸処理では加熱生成物に含まれる Mn^{2+} 及び Mn^{3+} イオンが酸溶液に単に溶出するだけでなく、固相内の Mn^{3+} イオンが (1) 式で示す不均化反応を起こし、新たな二酸化マ

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

(a) Na/Mn = 0.0, (b) Na/Mn = 0.3, (c) Na/Mn = 0.7

●: $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ■: Mn_2O_3 , □: Mn_3O_4

* The molar ratio of sodium acetate to manganese acetate.

ンガンが生成すると考えられる。このことは Fig. 4 で示す SEM 写真で、粒子表面に新たな結晶の析出が観察されることから推測される。また二酸化マンガ含有率の結果から、ナトリウム-マンガ化合物を含むものは、この不均化反応が起こりにくくなると考えられる。

3.2 二酸化マンガンの特性

Fig. 4 に出発物質中の Na/Mn 比 0.3 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、加熱生成物の粒子は 0.5-2 μm のほぼ球形をしている。酸処理後は (1) 式の不均化反応で生成した二酸化マンガと考えられる針状結晶が粒子表面を覆っていることが確認された。本法の場合、ゾル-ゲル法⁵⁾よりも粒子径は数倍大きい。酸処理物の表面を覆う針状結晶がより多く認められる。

酸処理物の比表面積を測定した結果、Na/Mn 比 0.0 で 254 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ と EMD (37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) に比べて約 7 倍高い値を示し、この比の増加と共に比表面積は減少するが、0.7 でも

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=0.7, (d) EMD.

○ : $\gamma\text{-MnO}_2$, △ : $\alpha\text{-MnO}_2$

Numbers over the peaks are hkl values.

Fig. 4 Scanning electron micrographs for (a) the heated product with Na/Mn ratio of 0.3 and (b) the product prepared by acid treatment of (a).

221 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ と高い値である。Na/Mn 比 0.0-0.3 での比表面積は、ゾル-ゲル法で得られるものよりも約 5 % 高い。本法では表面を覆う針状結晶がゾル-ゲル法のものよりも発達しているため、高い比表面積を示したと考えられる。

3.3 電池特性

酸処理物の放電曲線を Fig. 5 に示す。Na/Mn 比 0.0 と 0.3 のものについて、2.85-2.75 V で平坦な電圧を示し、2.0 V までの放電容量は、EMD (207 mAh g^{-1}) を用いたものに比べて約 35% 以上高い値 (281-283 mAh g^{-1}) を示した。この値は、ゾル-ゲル法によるものよりも約 10% 高い。Na/Mn 比 0.5 以上では比の増加とともに放電容量は減少するが、0.7 でも EMD を用いたものに比べ約 10% 高い値を示した。Na/Mn 比が増加するにつれ、放電初期の電圧が高くなり、放電曲線は平坦部のない S 字カーブを描くことが認められた。これは結晶形の影響によるものと考えられる。Thackeray⁶⁾の γ 形及び α 形二酸化マンガを用いたリチウム電池においても同様な傾向を示している。

Na/Mn 比 0.0-0.3 での生成物が高い放電容量を示した理由は、本法での生成物は電池性能に優れているとされる γ 形結晶の二酸化マンガ^{4, 6)}であり、さらにゾル-ゲル法⁵⁾によるものよりも大きな比表面積と高い二酸化マンガ含有率を有しているためと考えられる。噴霧熱分解法は、リチウム一次電池用正極活物質について優れた合成法であることが分かった。

Fig. 5 Discharge curves (0.44 mA cm^{-2}) for the products prepared at different ratios of Na/Mn in starting materials. Electrolyte : 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{PC} + \text{DME}$ (1/1 by volume). (a) Na/Mn=0.0, (b) Na/Mn=0.3, (c) Na/Mn=0.7, (d) EMD.

文 献

- 1) P. Fragnaud and D. M. Schleich, *Sens. Actuators A.*, **51**, 21 (1995).
- 2) P. Fragnaud, T. Brousse, and D. M. Schleich, *J. Power Sources*, **63**, 187 (1996).
- 3) D. G. Fauteux, A. Massucco, J. Shi, and C. Lampe-Önnerud, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 543 (1997).
- 4) 田辺伊佐雄, 宮本信明, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **57**, 164 (1989).
- 5) 宮本信明, 北原里美, 松藤登梨子, 森田玲子, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **68**, 95 (2000).
- 6) M. M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.*, **25**, 1 (1997).
- 7) H. Abbas and S. A. Nasser, *J. Power Sources*, **55**, 15 (1996).