高温焼成による Co 含有バーネサイト型二酸化マンガンの合成と リチウム二次電池正極特性

尾形 敦^a, 駒場 慎一^{a,*}, 熊谷 直昭^b

^a東京理科大学理学部応用化学科 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3)

^b岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551 盛岡市上田4-3-5)

Calcination Synthesis of Birnessite Type Manganese Dioxides Doped with Cobalt for Rechargeable Li Batteries

Atsushi OGATA,^a Shinichi KOMABA,^a and Naoaki KUMAGAI^b

^a Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science (Tokyo 162-8601, Japan)

^b Department of Frontier Materials and Functional Engineering, Graduate School of Engineering, Iwate University (Iwate 020-8551, Japan)

Received September 19, 2005 ; Accepted October 18, 2005

Birnessite type manganese dioxides doped with cobalt were synthesized by calcination of a mixture of KMnO_4 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 600°C in air. The artificial birnessite was consisted of differently stacked slab phases depending on the cobalt content. These birnessites doped with Co exhibited different ratio of two phases; two-layer hexagonal (2H) and three-layer rhombohedral (3R) whose stacking sequences are different but belong to birnessite. The ratio of 3R/2H phases increased with increasing the Co quantity. Their electrochemical performances in Li cells were investigated in a LiClO_4 -propylene carbonate solution. As a result, the Co-doped birnessite demonstrated the smaller charge transfer resistance and higher reversible capacities than Co-free birnessite.

Key Words : Birnessite, Manganese Dioxide, Lithium Battery, Potassium Permanganate

1 緒 言

マンガン酸化物は、安価で環境負荷も低いことからリチウム二次電池用正極材料として注目され、スピネル型 LiMn_2O_4 ¹⁻⁴⁾ や層状構造を有する $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ⁵⁻⁷⁾, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ^{8,9)} の研究が広く行われている。マンガン酸化物の一つであるバーネサイト型二酸化マンガンは、 MnO_2 が層を形成し層間に水やカチオン種を含有する層状構造化合物である。バーネサイト型二酸化マンガンの合成方法は、ゾルゲル法や溶液反応法¹⁰⁻¹⁸⁾、水熱合成法¹⁹⁻²²⁾、焼成法²³⁻²⁷⁾を用いたものなどが報告されている。

以前、我々は KMnO_4 を高温焼成することによるバーネサイト型二酸化マンガンの合成とその電気化学的特性について報告している²³⁾。バーネサイト型マンガン酸化物は、初期放電容量は高いが、充放電を繰り返すことにより構造が崩壊し容量の劣化が起こるという問題点がある。これらを改善するために Mn の一部を他の金属で置換することによりサイクル特性を改善できることが報告されている^{15, 19, 21)}。特に、Tsuda らは Co 置換の合成方法とその電極特性が向上することを報告している¹⁵⁾。また、Kim らや Gaillot らは、バーネサイト型マンガン酸化物の詳細な構造解析を報告している^{22, 24-27)}。

本研究では、新しい Co 置換バーネサイトの合成方法を確立するために KMnO_4 と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合し、高温焼成

することによる合成を試み、その構造の変化及び電気化学的特性について検討した。

2 実験方法

2.1 Co 含有バーネサイトの合成

出発物質として、 KMnO_4 (和光純薬工業 特級) と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学 特級) を所定のコバルト量 ($\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Co}) = 0, 5, 15, 25 [\text{mol}\%]$) を乳鉢で混合し、少量の蒸留水で溶解させ混合した後、電気炉 (ISUZU ETR-13K) を用いて $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で 600°C まで昇温し、5 時間加熱処理し、昇温と同じ速度で冷却後、加熱生成物を得た。得られた加熱生成物をよくすりつぶし、蒸留水中で約 5 分間超音波処理を行った。その後、吸引濾過により生成物を濾別し、濾液が約 pH 13 から pH 8 となるまで水洗し、 80°C で 24h 乾燥させ試料とした。

2.2 合成試料の評価

生成物の同定及び構造の評価は粉末 X 線回折法 (XRD, (株) リガク RINT 2200 AFC-7 型 X 線回折装置, $\text{CuK } \alpha$ 線) で行った。Mn, Co 及び K の含有量を原子吸光分光法 (Perkin-Elmer AAnalyst-300) により定量した。含水量は、熱重量分析で 200°C までの加熱による重量減少を、水分子の脱離と仮定して求めた。また X 線光電子分光法 (XPS,

Perkin-Elmer PHI5600) により Co, Mn の価数を調査した。

2.3 電気化学測定

合成試料と導電剤であるグラファイト（ナカライテスク（株））、アセチレンブラック（電気化学工業（株））および結着剤であるポリビニリデンフルオライド（PVDF, 呉羽化学工業（株））とを重量比で 7:1:1:1 となるように秤量・混合し、N-メチル1-2-ピロリジノン（関東化学（株）特級）を適量加えてスラリー状にし、これを集電体であるステンレス網 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ に塗布し、 80°C で 24 時間以上減圧乾燥した後、正極として使用した。

ビーカー型セルを用いて電池充放電試験装置（8CH-C/D-UNIT 10V-10mA HJ-1010mSM8A 型 北斗電工（株））で定電流充放電試験を行った。負極に Li 箔を用い、電解液に 1M- LiClO_4/PC を用いた。電位範囲は 2.0～4.3V、電流密度は 20 mA g^{-1} とし、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室内で測定を行なった。

交流インピーダンス測定は、電気化学測定システム（HZ-3000 北斗電工（株））及び周波数特性分析器（FRA, 5080 NF Corporation）を用い、周波数帯域 100kHz から 1 mHz、AC 振幅を 10mV として、充放電前及び初回放電時（Li/(Co+Mn) = 0.5）に測定を行った。

3 結果と考察

Fig. 1 に、合成して得られた試料の XRD パターンを示す。合成条件は、我々の過去の報告²³⁾に従って、 600°C で 5 時間焼成した。硝酸コバルトを添加して合成した試料 (Fig. 1 b-d) においても、無添加の (Fig. 1 a) と同様に 12° , 24° 付近にバーネサイト特有の回折ピーク²³⁾のみが見られ、副生成物の K_2MnO_4 や K_3MnO_4 などのピークが現れていないことから、バーネサイト型二酸化マンガン単一相が合成できていることが確認できる。副生成物であるマンガン酸カリウムも超音波照射による水洗で除去できていることが確認できる²³⁾。 $2\theta = 35^\circ$ から高角度側の回折ピークにおいて、コバルトの添加量が増加することに伴い変化していることが確認できる。これは、後述のバーネサイト型二酸化マンガンの積層構造が変化したためである。

Table 1 には、得られたバーネサイト型二酸化マンガンの組成分析の結果を示す。Co の添加量が 0.25 まで増加するにつれて、Co/(Mn+Co) の割合が 0.12, 0.21, 0.30 と含有量が増加していることが確認できた。コバルト含量が仕込量より多くなるのは、水洗の過程で水溶性のマンガン酸が多く除か

Table 1 Chemical compositions of K-birnessite products obtained from KMnO_4 mixed with cobalt nitrate.

Starting ratio of Co/(Mn+Co)	Composition of products (molar ratios)	
	K/(Mn+Co)	Co/(Mn+Co)
0	0.31	0
5	0.21	0.12
15	0.21	0.21
25	0.27	0.30

れ、コバルトがより多くバーネサイト相に含まれていることを示している。すなわち、Co 含有のカリウムバーネサイト単一相が得られたことが分かる¹⁵⁾。カリウム含量は、全ての試料で約 0.2～0.3 であり、含水量も約 0.4 と大きな差は認められなかった。これらの結果と、Tsuda らの報告¹⁵⁾を参考にするとコバルトは層間に水和イオンなどとして存在するのではなく、マンガン部分を置換した固溶体であると考えられる。

無置換試料及び Co25% 添加して合成した試料の $2\theta = 35^\circ$ から 70° の範囲における XRD パターンの拡大図を Fig. 2 に示す。図より、 38.5° , 41° , 44.5° 付近等のピークにおいて無置換試料では見られた回折ピークが、Co25% 添加試料では見られなくなっていることが確認できる。その回折ピークの違いは、積層構造の存在比の違いによるものである。Gaillot らは^{26,27)}、互いに隣接した層が a 軸（層面内の）方向に $-a/3$ ずつずれて積層する 3R 積層構造と、互いに隣接した層が 180° 回転して積層する 2H 積層構造を報告している。▼で示したピーク位置は、3R 積層構造を示し、●は 2H 積層構造を示す。すなわち、無置換試料では、3R 積層構造において 2H 積層構造を示す回折ピークが強く現れているのに対し、コバルト 25% 添加試料では 2H 積層構造の回折ピークが弱くなっていることが確認できる。回折強度は結晶子サイズによって変化するため一概には言えないが、このことは 3R 積層構造と 2H 積層構造の存在割合が変化していることを示唆しており、Co は 3R 及び 2H 積層構造に同程度の割合で部分置換していると考えられる。加えて、コバルトで置換されると 3R 積層構造の割合が増加し、2H 積層構造の割合が減少すると考えられる。以上のことから、高温焼成によるバーネサイト型二酸化マンガンは、硝酸コバルトを過マンガン酸カリウムに添加することにより、コバルト含有量が増加しつつ、その積層構造も変化することが確認できた。

Co 置換バーネサイトの Co, Mn の価数を調べるために

Fig. 1 XRD patterns of calcination products of KMnO_4 mixed with (a) 0 (Co-free), (b) 5, (c) 15, and (d) 25 mol% cobalt nitrate.

Fig. 2 Magnified XRD patterns of birnessite prepared from KMnO_4 mixed with (a) 0 (Co-free) and (b) 25 mol% cobalt nitrate. ●; 2H and ▼; 3R stacking of birnessite.

Fig. 3 XPS of birnessite prepared from KMnO_4 mixed with 0 (Co-free), 5, 15, and 25 mol% cobalt nitrate.

XPSによる状態分析の結果をFig. 3に示す。Mn $2p_{3/2}$ では、無置換及びCo置換体において642.4 eVに4価に基づくピークと641.4 eVに3価に起因するショルダーが確認できる^{28,29)}。Mnのピーク強度を比べると、Coの添加量が増加するに伴い3価に基づくピークが減少している。同時に、Co $2p_{3/2}$ では、5%～25%添加して合成した全ての試料においても780.3 eVにピークが確認できるがCoの酸化数は2価または3価の可能性がある³⁰⁾。Co (II)として存在している場合、まずMnシートの層中に含まれることは考えにくく、層間に入ることにはあり得る。しかし、仮に層間にCo (II)が挿入された場合、Coに水が配位しその錯イオンが大きいため層間距離が広がると考えられる。また、Co (II)のアクア錯体でCo $2p_{3/2}$ の結合エネルギーが約785 eVとなることが報告されている³²⁾。また、Manceauら³¹⁾ Julienら¹⁸⁾はCo (II)がMnサイトを置換した場合、容易に酸化されてCo (III)となるという報告からCoは3価で存在していると考えられる。添加量が増加するとともにコバルトの含有量が増加していること (Table 1) から、Coを添加すると電荷バランスを保ちながらマンガンサイトのコバルトによる部分置換が進み、Mn (III)がCo (III)に置き換わったものと考えられる。

Co置換バーネサイトの電気化学的特性を評価するために、非水系リチウム二次電池における定電流充放電試験の結果をFig. 4に示す。ここでは、放電から試験を始めている。図から、無置換及びコバルト置換試料はともに高い電気化学活性を示し、全ての試料が3V域で充放電可能であることが確認できた。無置換試料では、2サイクル目の容量が約170 mAh g^{-1} であったのに対し、Coを25%添加した試料においては約200 mAh g^{-1} となった。SharmaらはMnのサイトをCoで部分置換することにより電気伝導性が向上すると報告¹⁹⁾していることから、容量が向上した理由として、電気伝導性が向上したことによるものと考えられる。

放電容量の変化のプロットをFig. 5に示す。この図からもコバルト添加によって容量の増加が図れるとともに容量劣化の抑制ができたことが確認できる。20サイクル後の容量においても無置換体では約100 mAh g^{-1} であるのに対し、Coを25%添加した試料では、約160 mAh g^{-1} となった。このことは、その容量の劣化率 $(100 - (20\text{サイクル目の容量} / 2\text{サイクル目}) \times 100)$ は無置換体が約40%であるのに対し、Co25%添加した試料では約20%となり、明らかに劣化を抑制できたことが分かる。このことは、Tsudaらの報告によると¹⁵⁾、

Co (III)で置換することにより支柱であるKイオンが固定化されて構造の安定化が図られる可能性を述べており、同様の効果と考えられる。

Fig. 6には、無置換及びCoを25%添加した試料における充放電前、初回にMn + Coで1モル当たり0.5モルの Li^+ が挿入された状態におけるコール・コールプロットを示す。高周波領域に少なくとも1つの半円と低周波領域に直線が現れた。

Fig. 4 Discharge-recharge curves of birnessite prepared from KMnO_4 mixed with (a) 0 (Co-free) and (b) 25 mol% cobalt nitrate.

Fig. 5 Cycleability of birnessite prepared from KMnO_4 mixed with (a) 0 (Co-free) and (b) 25 mol% cobalt nitrate.

Fig. 6 Cole-Cole plots of birnessite prepared from KMnO_4 mixed with (a) 0 (Co-free) and (b) 25 mol% cobalt nitrate in the fresh and discharged ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mn})=0.5$) cells.

半円の直径に対応する抵抗成分は、電荷移動抵抗に関わる¹⁷⁾と考えられる。いずれの場合においても、Coを25%添加した試料の方が電荷移動抵抗が小さくなっていることが確認できる。さらに、Coで部分置換することにより電気伝導度が向上するという報告^{15, 19)}も考慮すると、これらが充放電容量の増加に効果を与えているものと考えられる。現在、その詳細な原因について調査をしている。

4 結 論

KMnO_4 と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合して合成した試料において、コバルトの置換量の増加に伴って2H積層構造が減少し、3R積層構造が増加することが確認できた。また、電気化学測定においてコバルトで置換することによって、Li電池における電気化学活性が向上することが分かった。

謝 辞

本研究はNEDOからの'00～'04産業技術研究助成事業により実施したものであり、ここに謝意を表します。また、本研究の実験において協力頂いた佐々木昭仁氏、熊谷信子氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
- 2) K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A296 (2004).
- 3) S.-T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A482 (2001).
- 4) Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Q. Yang, X. Sun, Z. F. Ma, J. McBreen, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A723 (2001).
- 5) Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 156 (2003).
- 6) S.-T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, *Solid State Ionics*, **170**, 139 (2004).
- 7) K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48**, 1505 (2003).
- 8) M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 939 (2004).
- 9) S.-T. Myung, M.-H. Lee, S. Komaba, N. Kumagai, and Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 4800 (2005).
- 10) F. Leroux, D. Guyomard, and Y. Piffard, *Solid State Ionics*, **80**, 299 (1995).

- 11) F. Leroux, D. Guyomard, and Y. Piffard, *Solid State Ionics*, **80**, 307 (1995).
- 12) Kh. S. Abou-El-Sherbini, M. H. Askar, and R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **150**, 407 (2002).
- 13) Kh. S. Abou-El-Sherbini, M. H. Askar, and R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **150**, 417 (2002).
- 14) Kh. S. Abou-El-Sherbini, M. H. Askar, and R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **139**, 121 (2001).
- 15) M. Tsuda, H. Arai, and Y. Sakurai, *J. Power Sources*, **110**, 52 (2002).
- 16) X. Yang, Y. Makita, Z.-h. Liu, K. Sakane, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **16**, 5581 (2004).
- 17) S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *J. Power Sources*, **109**, 262 (2002).
- 18) C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **159**, 345 (2003).
- 19) P. K. Sharma, G. J. Moore, F. Zhang, P. Zavalij, and M. S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 494 (1999).
- 20) R. Chen, P. Zavalij, and M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **8**, 1275 (1996).
- 21) F. Zhang and M. S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 309 (2000).
- 22) A.-C. Gaillot, B. Lanson, and V. A. Drits, *Chem. Mater.*, **17**, 2959 (2005).
- 23) S. Komaba, N. Kumagai, and S. Chiba, *Electrochim. Acta*, **46**, 31 (2000).
- 24) S. H. Kim, S. J. Kim, and S. M. Oh, *Chem. Mater.*, **11**, 557 (1999).
- 25) S. H. Kim, W. M. Im, J. K. Hong, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 413 (2000).
- 26) A.-C. Gaillot, D. Flot, V. A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, and B. Lanson, *Chem. Mater.*, **15**, 4666 (2003).
- 27) A.-C. Gaillot, V. A. Drits, A. Plancon, and B. Lanson, *Chem. Mater.*, **16**, 1890 (2004).
- 28) K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Solid State Ionics*, **152-153**, 69 (2002).
- 29) C. Gan, X. Hu, H. Zhan, and Y. Zhou, *Solid State Ionics*, **176**, 687 (2005).
- 30) D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", John WILEY & SONS, Vol. 1, second edition (1993).
- 31) A. Manceau, V. A. Drits, E. Silvester, C. Bartoli, and B. Lanson, *Am. Miner.*, **82**, 1150 (1997).
- 32) Z.-h. Liu, X. Yang, and K. Ooi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **265**, 115 (2003).