

非水溶液中における MnO_2 および Li-Mn 複合酸化物の電気化学的特性

武内 康正・梅田 孝男

Electrochemical Characteristics on MnO_2 samples and their Li-Mn Composite Oxides in Nonaqueous Solution

Yasumasa TAKEUCHI, Takao UMEDA

The electrochemical characteristics of three MnO_2 samples and their Li-Mn composite oxides were examined in PC-DME solution containing 1M LiClO_4 .

It was found that the discharge performance was much better in CMD than in EMD and $\beta\text{-MnO}_2$, and that an excellent discharge-charge reversibility was showed in the Li-Mn composite oxides prepared by the reaction of CMD and LiOH at 375°C in air.

1. 緒言

我が国における小型電子機器の発展は目ざましいものがあり、小型で容量の大きい電池の需要が高まっている。マンガン電池もル克蘭シェ型からアルカリ型のものへ変わりつつあり、又、リチウム電池が工業化されて以来、高電圧・高エネルギー密度の小型電池として、1次電池のみならず2次電池としても注目されてきている。この中でも二酸化マンガン-リチウム電池は、1次電池として高電圧・高エネルギー密度であり、小型・軽量電池として実用化されてきている。しかしながら、二酸化マンガンは非水溶液中における充放電により、結晶構造が変化するため可逆性が乏しいと言われている。これを改善するため、近年において2次電池用正極活物質としてリチウム-二酸化マンガン複合酸化物が注目されてきている。

本研究では国際共通二酸化マンガン(I. C. Sample)¹⁾ 3種、およびそれらとLi-Mn複合酸化物について、1M LiClO_4 を含むPC(プロピレンカーボネイト)とDME(1,2-ジメトキシエタン)の(1:1)混合溶液中における電気化学的特性を比較検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 電極作製

(1) 二酸化マンガン試料

本実験には、国際共通二酸化マンガンのうち化学合成二酸化マンガン(CMD)としてI. C. No.

22、電解二酸化マンガンを (E M D) として I. C. No. 17、および β 型二酸化マンガンをとして I. C. No. 6を用いた。

(2) 二酸化マンガン試料の加熱処理

二酸化マンガン試料の加熱脱水処理は次のように行った。

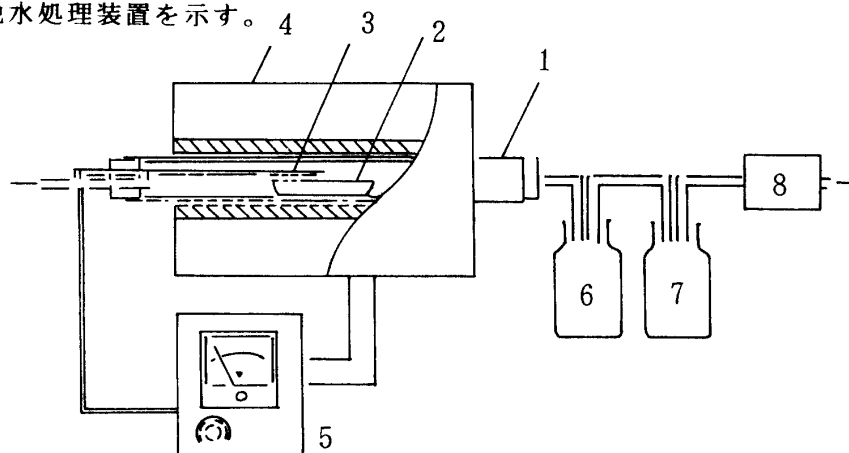
二酸化マンガン試料をメノウ乳鉢にて15分間粉碎し、約3gの試料を2つのアルミナボートに乗せ、P. I. D. 制御の温度コントローラー卓上形 精密調節装置によりコントロールされた電気炉の中央部に挿入する。シリカゲルおよび、シカペントトラップを通した乾燥空気を送気下、375℃、20時間処理する。加熱処理後、電気炉温度が200℃以下になればデシケーター中に静置し重量を精秤する。加熱処理による減量 ΔW (%) は次式により求められる。

$$\Delta W (\%) = 100 (W_0 - W) / W_0$$

ここで、 W_0 : 加熱処理前の重量

W : 加熱処理後の重量 とする。

図1に加熱脱水処理装置を示す。



- | | |
|----------------------|--------------------|
| 1 : Quartz tubing | 5 : Controller |
| 2 : Alumina boat | 6 : Sicapent trap |
| 3 : Thermocouple | 7 : Silicagel trap |
| 4 : Electric Furnace | 8 : Air pump |

Fig. 1 Experimental set up for heat treatment of MnO_2 samples

(3) Li-Mn 複合酸化物の調整

Li-Mn 複合酸化物は、 MnO_2 と $LiOH$ を6 : 4のモル比で混合し焼成することにより調製した。

調製方法を次に示す。加熱脱水処理した MnO_2 2.0gを乳鉢で5分間粉碎した後、 $LiOH$ 0.3672gを加える。蒸留水を少量加えながら15分間混合し120℃で10時間以上乾燥した。

乾燥後、試料を15分間乳鉢で粉碎し、約1.0 gを精秤する。これを 前記(2) と同様の方法で 375°C 、20時間焼成した。減量 $\Delta W(\%)$ は同様の方法で求めた。

(4) MnO_2 および Li-Mn 複合酸化物電極の作製

リチウム電池の正極は、 MnO_2 または その複合酸化物：83wt%、アセチレンブラック-75% プレス (A B)：6 wt%、テフロン (ダイキン工業(株)製、D-1)：11wt% から作製した。作製方法を次に示す。活物質：0.88 g と A B：0.06 g をメノウ乳鉢で5分間混合した後、この試料をガラス板上に移し、0.2 g/ml のテフロン懸濁液を0.6 ml 加える。これをスパチュラにてゴム状になるまで混合する。

あらかじめ脱脂、精秤してある $15\text{mm} \times 20\text{mm}$ の Ti メッシュに均一になるように、スパチュラを用いて塗り込み、プレス器にて $50\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧する。試料重量は約120mg (MnO_2 として約100mg) になるようにし、脱水のため図2に示す装置により 150°C 、10時間以上減圧乾燥し、放電実験に供した。

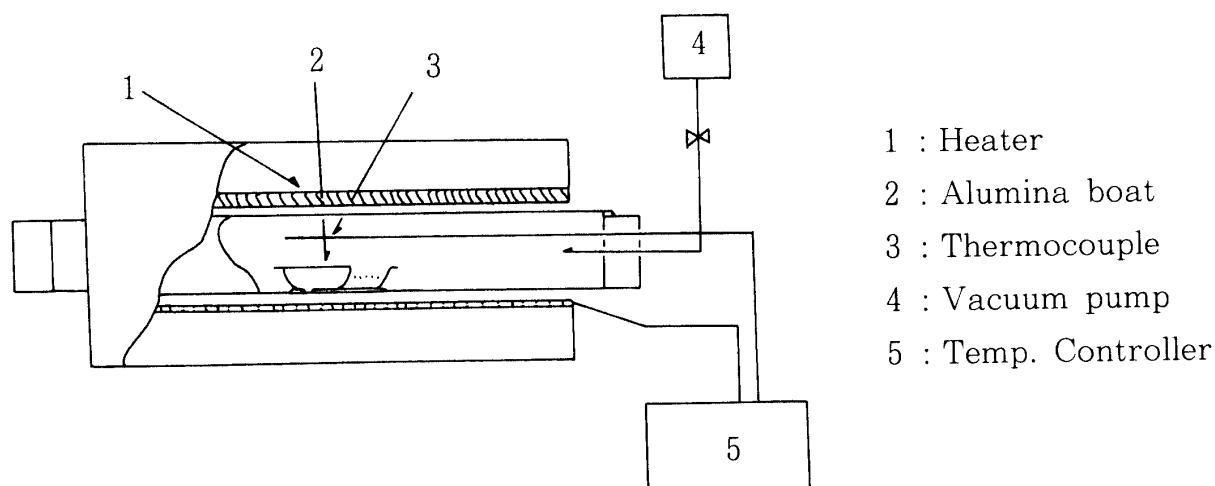


Fig.2 Apparatus for vacuum dry

2.2 試料の化学分析

二酸化マンガンを及びリチウム-二酸化マンガ複合酸化物電極の、全マンガ量、有効二酸化マンガ量を滴定により求めた²⁾。

いずれの試料も 375°C 、20時間過熱処理したものを用いた。

2.3 電気化学的試験および測定

(1) セル構成

電極の電気化学的試験および測定のセル構成を図3に示す。

Ti メッシュに塗り込み減圧乾燥した電極試料を正極とし、中央のステンレス板上に置く。その上に $20\text{mm} \times 25\text{mm}$ に切ったセパレーター (ジュラガード) を置き、さらにその上に負極として、 Li 金属を圧延したものを置いた。電解液として、1 M-過塩素酸リチウムを含むプロピレン・

カーボネイト溶液 (PC) と1,2-ジメトキシエタン (DME) とが1:1の体積比で混合してあるものを0.4~0.6ml用いた。そこにステンレス板、およびスプリングを置き、両側からテフロン膜とステンレス板にてサンドイッチ状にはさみ、ステンレス製のボルト、ナットを用いて固定した。なお、セルは中央から出ているステンレス板が正極となり、回りのステンレス板全体が負極となる。

さらに、組み立ては終始、アルゴンガスフローされているドライボックス内にて行った。

(2) 定電流連続放電-充電テスト

1 mA の定電流で2.0Vに達するまで連続放電、3.5Vに達するまで充電を行い、その充放電挙動について検討した。

測定に当たり、ドライボックス内で組み立てられたセルをデシケーターに移し変えモレキュラーシーブ5Åおよびシカペントトラップを通した高純度アルゴンガスでフローした。さらに、デシケーターの底にはシカペントを敷き詰め、水分の影響を極力防いだ。また、セル組み立て後約5時間浸漬電圧がほぼ一定となった後実験に供した。

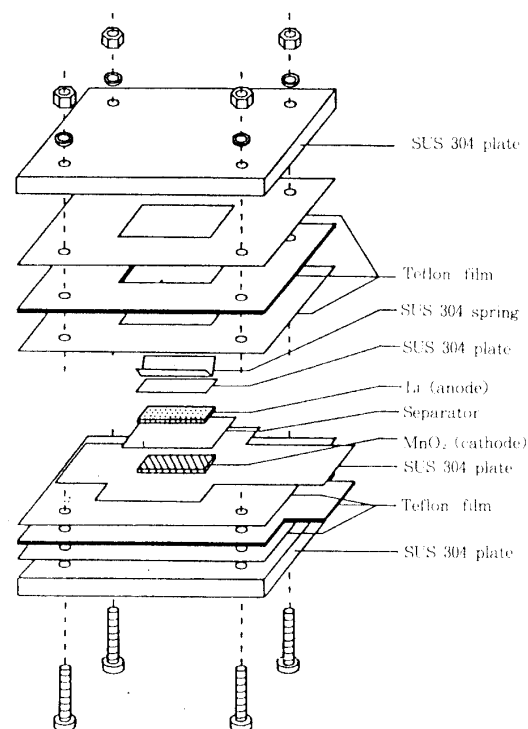


Fig. 3 Construction of Li-MnO₂ cell

3. 結果と考察

3.1 MnO₂ および その複合酸化物の物性

試料の過熱処理温度はすべて 375℃, 20時間とした。各電極の化学分析値および加熱による重量減少を表1、表2に示す。MnO₂(wt/o)、Mn₂O₃(wt/o)は、全マンガン量:Mn(%)と有効二酸化マンガン量:MnO₂(%)から算出したものであり、X in MnO_xはマンガン酸化物をMnO_xとあらわした時の有効酸素量である。

Table 1 Chemical composition of MnO₂ samples heat-treated at 375℃ for 20hrs

No.	Kind	Mn (%)	MnO ₂ (%)	MnO ₂ (wt/o)	Mn ₂ O ₃ (wt/o)	X in MnO _x	Weight % Loss (%)
1	CMD (I. C. 22)	61.26	89.32	81.70	13.84	1.92	0.95
2	EMD (I. C. 17)	61.29	91.30	85.61	10.33	1.94	2.42
3	β-MnO ₂ (I. C. 6)	62.04	94.76	91.33	6.22	1.97	0.11

※ Weight Loss; at 375℃, 20hrs in air

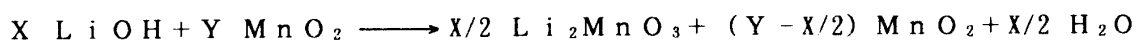
Table 2 Chemical composition of Li-Mn composite oxides

No.	Kind	Mn (%)	MnO_2 (%)	MnO_2 (wt/o)	Mn_2O_3 (wt/o)	X in MnO_x	Weight Loss(%)
4	CMD-Li oxide	53.58	77.79	70.79	12.71	1.92	8.24
5	EMD - "	54.50	77.48	68.72	15.91	1.90	8.00
6	$\beta\text{-MnO}_2$ - "	56.46	81.73	74.11	13.83	1.91	8.54

No. 4~6; $\text{MnO}_2/\text{LiOH}=6/4$, 375°C. 20 hrs in air

脱水量は、EMDが最も多く2.42%であり、 $\beta\text{-MnO}_2$ は0.11%と少ないものであった。一方、 $\beta\text{-MnO}_2$ は最も結晶性が良く、EMDは加熱処理前は γ 型であるが処理後は $\gamma\text{-}\beta$ 型となる。つまり $\beta\text{-MnO}_2$ は、水分量は少なく結晶性も良いため加熱処理しても β 型のままであるが、他は $\gamma\text{-}\beta$ 型となり結晶性もほぼ同じである。

LiOH と MnO_2 の混合物を焼成すると、次のような反応が考えられる。



この反応から焼成による重量減少、つまり H_2O 量は理論的に $\text{MnO}_2:\text{LiOH} = 6:4$ の場合で 5.83% である。また、 MnO_2 と Li_2MnO_3 とが 6:4 の重量比で混在していると考えられる。これらの焼成による減少量を表2で見ると、いずれも理論量より多くなっている。これは水分が含まれていたためではないかと思われる。

3.2 定電流連続放電-充電性能

(1) 二酸化マンガン電極

図4に各電極の1mAの定電流による充放電曲線を示す。横軸に放電量、縦軸に電池電圧を示す。

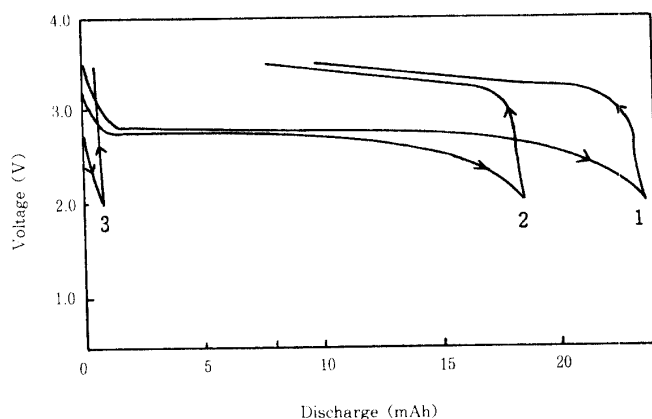


Fig. 4 Discharge-charge cycling curves of original MnO_2 samples in PC-DME (1:1) solution with 1 M- LiClO_4 at $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$

自然電圧は各電極共約3.5～3.7Vを示すが、放電を行うとCMDが最も良い特性を示すことがわかる。これは理論放電容量の約80%位である。また、充電については、それぞれ放電の約50%まで行われている事がわかる。しかし、 β - MnO_2 については極めて悪い特性を示した。これらのことから β 型よりも、 γ - β 型の試料が良い充放電特性であることが分かる。また、CMDが最も良い特性を示したのは、CMDは小さな細孔が発達しているために、電解液が MnO_2 中へ浸透しやすくなり、その保持量も大きくなることから、Liの MnO_2 中への侵入が容易になったためではないかと考えられる。

(2) 複合酸化物電極

図5に各電極の1mAの定電流による充放電曲線を示す。横軸、縦軸は図4と同じである。

自然電圧は、各電極共約3.3Vであり、 MnO_2 電極に比べ少し低くなった。また、活物質中の60wt%が MnO_2 とすると、最も良い特性を示したCMDで約90%の放電を行ったことがわかる。また、充電については、どの試料共放電に対して 約90% 近い充電が可能であることが分かる。しかし、EMDについてはもとの試料よりも悪い特性を示した。これらのことから、Li複合酸化物を作ることにより、 MnO_2 量が減少するために放電量はすくなくなるが、充放電の化学性が改善される事がわかる。また、これらの電極の充放電挙動の特性は、複合酸化物中の Li_2MnO_3 の存在あるいは残存している MnO_2 に関係しているものと思われる。

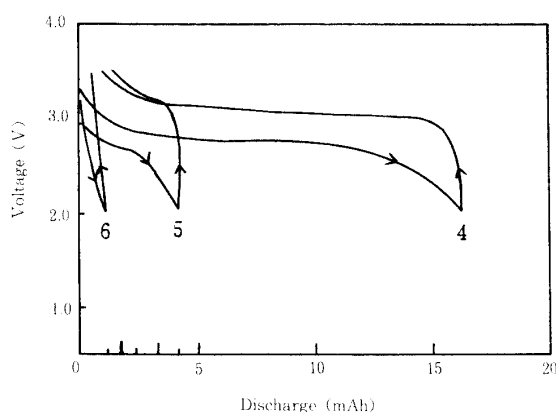


Fig. 5 Discharge-charge cycling curves of Mn-Li Composite oxides and PC-DME (1:1) solution with 1 M-LiClO₄ at 0.33mA/cm²

3.3 電気化学的評価

表3に一次電池としての利用率及びエネルギー密度等を示す。放電終止電圧を2.0V、充電終止電圧を3.5Vとし、利用率は各電極の有効二酸化マンガン量を考慮に入れて理論放電量を算出し、その値を基準にした。また、エネルギー密度は図積分により求めた。

Table 3 Electrochemical data on MnO_2 electrodes and their composite oxide electrodes at 1mA

No	Observed (mAh/100mg)	Theoretical (mAh/100mg)	Utiliza- tion (%)	Energy dens- ity (Wh/kg)	Average po- tential (V)
1	22.30	27.5	84.7	638.0	2.74
2	18.30	28.1	65.1	500.0	2.73
3	0.59	29.2	2.0	15.1	2.56
4	16.30	24.0	67.9	434.0	2.66
5	4.20	23.9	17.6	110.0	2.62
6	0.93	25.2	3.7	25.6	2.75

二次電池として、 MnO_2 および その複合酸化物について比較すると、複合化する事により利用率は84.7%から67.9%、エネルギー密度は638 Wh/kgから434Wh/kgなどのように低下している。しかし充放電の可逆性は50%から90%に増大している。即ち、2次電池化により性能が良くなり、試料 No. 4 (CMDの複合酸化物) が最も良い性能を示した。

4. 結言

CMD、EMDおよび $\beta\text{-MnO}_2$ ならびにそれらの Li-Mn 複合酸化物について、1M LiClO_4 を含むPC-DME溶液中の放電特性および充放電の可逆性を検討した。その結果を要約すると次のようになる。

1. 3種の MnO_2 試料のうち、CMDが利用率84(%)、エネルギー密度 638(wh/kg)と最も高い値を示し、良好な放電性能を与えた。
2. CMDとその Li-Mn 複合酸化物の特性を比較すると、複合化する事により放電性能は低下するが、充放電の可逆性は大巾に改善される事がわかった。これは複合化により生成した Li_2MnO_3 が構造の安定化に寄与したためと考えられる。

終わりに、本研究を行うにあたり、いろいろ御教示賜りました福井大学加納源太郎教授に厚く感謝の意を表します。

【参考文献】

- (1) 吉澤四郎：新しい電池，東京電機大学出版局，(1982)
- (2) 武内康正，“福井工業大学研究紀要”第14号，(1984)

(平成2年12月20日 受理)