

リチウム－マンガ複合酸化物電極の 非水溶液中における電気化学的挙動

加 納 源太郎* 武 内 康 正* 梅 田 孝 男*

Electrochemical Behavior of A Lithium-Manganese Composite Oxide Electrode in Nonaqueous Solution

Gentaro KANO, Yasumasa TAKEUCHI and Takao UMEDA

A composite oxide electrode consisted of Li_xMnO_2 and Li_2MnO_3 has been prepared by a solid-phase reaction of lithium hydroxide and the MnO_2 film deposited on a carbon-fiber substrate, i.e., MnO_2 electrode in air at 375°C . As compared with the MnO_2 electrode, this lithium-manganese composite oxide electrode exhibited a superior charge-discharge cycling behavior in 1M LiClO_4 -PC/DME (1 : 1) solution at 2.0 ~ 3.5V (vs. Li^+/Li) and the discharge capacity was kept in about 140 mAh/g. XRD examinations revealed that the structure of the composite oxide electrode was scarcely changed by cycling tests.

1. 緒 言

電解二酸化マンガンはアルカリ電池，リチウム電池の代表的な正極活物質として広く実用に供されているが，その活性度評価に際しては合剤電極が使われてきた。これを適当な基体に MnO_2 被膜を形成させた薄膜電極とすれば，系が単純化され新しい知見が得られると考えられるが，そのような研究例は極めて少ない^{1)~4)}。それは一般に基体と MnO_2 被膜の密着性が悪く，再現性のあるデータが得難いことによる。

著者らは前報^{5),6)}において，硫酸・性硫酸マンガン水溶液の電解酸化により炭素繊維布（アノード）上に安定な MnO_2 被膜を形成し得ることを見出し，そのような MnO_2 薄膜電極の非水溶液中の充放電挙動を調べた。その結果，低温で電析させた非晶質で多孔質な MnO_2 電極が，高温で得た電極に比べて，電極の構造変化が少なく優れた性能を示すことを認めた。

本研究では，リチウム二次電池の開発に資することを目的として， MnO_2 薄膜と水酸化リチウムとの固相反応により調製した Li-Mn 酸化物電極の非水溶液中の充放電サイクル特性を検討した。

* 応用理化学科

2. 実 験

2・1 MnO_2 電極およびLi-Mn 複合酸化物電極の調製

MnO_2 電極は前報⁵⁾に準じて次のように調整した。東洋紡績社製の炭素繊維布・KFF-03H (厚さ: 1.3mm, 繊維径: $11\mu\text{m}$) を巾10mm に切り出し, 両面を耐熱・耐酸性ホルダとテフロンネジで固定し, MnO_2 の電析面積 ($10 \times 20\text{mm}^2$) を規制した。これをアノードとして電解セルの中央に置き, カソードには高純度グラファイト板 ($50 \times 100\text{mm}^2$) 2枚を配した。電解液: $1\text{M MnSO}_4 - 0.2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 浴温度: 25°C , 電流密度: $50\text{mA}/\text{cm}^2$ とし, パルス電解(印加時間: 1×10^{-3} 秒, 休止時間: 9×10^{-3} 秒)を所定時間行なった。これは均一かつ密着性のよい MnO_2 被膜を形成させるためのものである。得られた MnO_2 電極は, 洗浄後 120°C で乾燥, ついで大気下 $350 \sim 375^\circ\text{C}$ で12時間脱水処理を行なった。電極は MnO_2 電析量が 50mg (厚さ $2\mu\text{m}$) のもと 100mg (厚さ $4\mu\text{m}$) のものの2種類とした。

Li-Mn 複合酸化物電極は, 減圧下 375°C で予め加熱脱水した MnO_2 電極 ($2\mu\text{m}$) に $\text{Li}/\text{Mn}=1/2$ になるように所定量の LiOH 水溶液を表裏に添加, 120°C で2時間乾燥したのち, 375°C で20時間反応させることにより調整した。

粉末X線回折は日本電子製 JRX-12VA を用い, X-ray: CrK_α , 32KV , 100mA , Scale factor: 800cps, Multiplier: 1, Time constant: 1, Scan speed: $1^\circ/\text{min}$, Slit: $S_1: 1^\circ$, $S_2: 0.2\text{mm}$, $S_3: 1^\circ$ とした。

2・2 充放電実験

充放電サイクルテストは上記3種の電極を正極, Li板を負極, セパレータにはジュラガード・5411 (ダイセル社製マイクロポラスフィルム), 電解液には 1M LiClO_4 を含むプロピレンカーボネート (PC)/1, 2-ジメトキシエタン (DME) の1:1溶液 (水分20ppm以下) を用い, Fig. 1 に示す OH セルを構成してアルゴン雰囲気中, 30°C で行なった⁷⁾。電流は $5\text{mA}/\text{g}$ ($0.25\text{mA}/\text{cm}^2$) を基準とし, $2.0 \sim 3.5\text{V}$ (vs. Li^+/Li) の範囲で充放電曲線を求めた。

3. 結果および考察

3・1 MnO_2 電極および複合酸化物電極の性質

MnO_2 電極, それを 375°C で脱水処理した電極および複合酸化物電極のX線回折図を Fig. 2 に示す。元の MnO_2 電極には $2\theta: 37.5^\circ, 43^\circ$,

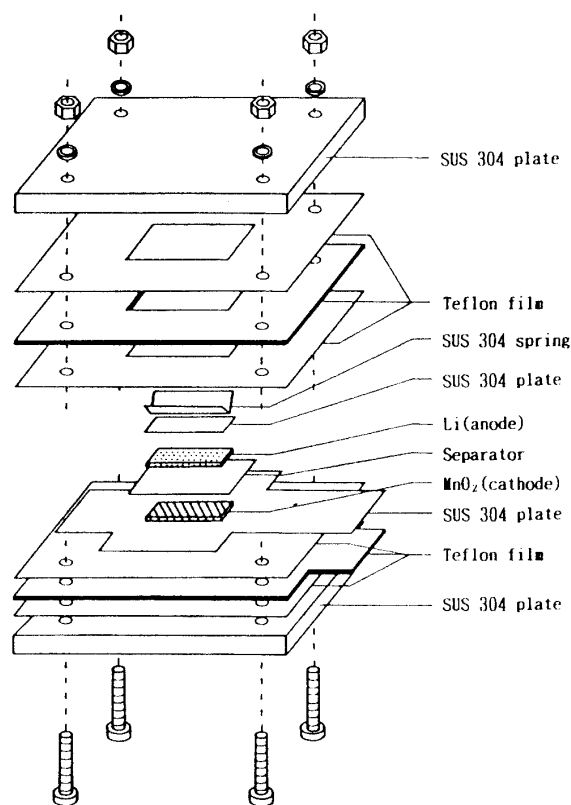


Fig. 1 Construction of Li- MnO_2 Cell

57°に加えて、ブロードではあるが23°付近にピークが認められ、 γ - MnO_2 (斜方晶) と同定される。しかし、電解温度95°Cで得られる EMD に比べて極めて非晶質である。これを熱処理した電極には、新しく $2\theta=28^\circ$ 付近にブロードなピークが現われており、これは γ 型から β 型 MnO_2 (正方晶) への相転移によるものである。しかし、いずれの回折線も化学合成による β - MnO_2 のそれと比べて極めてブロードであり、この熱処理電極は所謂 γ ・ β - MnO_2 (β 型に属するが、非晶質で表面積が大きく密度が小さいなど) の特性をもつと考えられる。この被膜を分析した結果、有効 MnO_2 量=80.42%，全 Mn 量=60.01%， MnO_x と表現したときの X 値は

1.85であり、Mn (III) がかなり含まれることを認めた。この熱処理 MnO_2 電極と LiOH との反応により得た酸化物電極には 2θ ; 19°, 37°, 41.5°, 45° および 65° 付近に新しい回折線が認められ、ASTM (27-1252) を参照して Li_2MnO_3 (単斜晶) が生成していることを認めた。また、 2θ ; 41° および 52° 付近にみられるピークは γ ・ β - MnO_2 中へ Li^+ が化学的にインターカレートしたことを示すものと思われるが、はっきりと断定するには至らなかった。能間ら⁸⁾は MnO_2 粉体と水酸化リチウムとの固相反応について



なる反応式を提案している。著者らは Li_2CO_3 と MnO_2 粉体の混合物を 350~400°C で焼成した場合、 Li_2MnO_3 の生成と Li^+ イオンの MnO_2 格子内へのインターカレーションとが併起することを報告した⁹⁾。これらの知見を参考にすると、本実験で得た Li-Mn 酸化物電極は Li_2MnO_3 と微量の Li を含む MnO_2 とが混在する複合酸化物被膜からなる電極であると判断される。この被膜に含まれるマンガン酸化物の X 値は約 1.90 であり、合成時に元の MnO_2 被膜に含まれていた Mn (III) の一部が酸化されたことを示唆している。

3・2 MnO_2 電極および複合酸化物電極の充放電特性

MnO_2 の厚さ 2 μm および 4 μm の電極について、5 mA/g で 2.0V まで放電、ついで 3.5V まで充電を行なった結果を Fig. 3 に示す。図から放電時、充電時を問わず、 MnO_2 電極 (2 μm) の方が分極が小さく、放電量も大きい。更に、電流値を

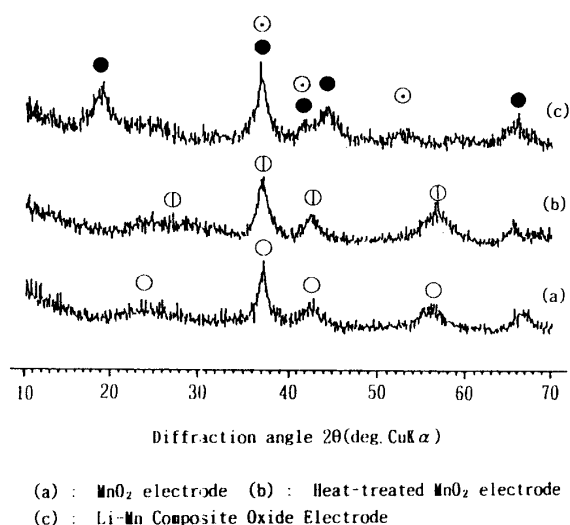


Fig. 2 X-ray diffraction Patterns of MnO_2 electrodes with or without heat-treatment and Li-Mn composite oxide electrode

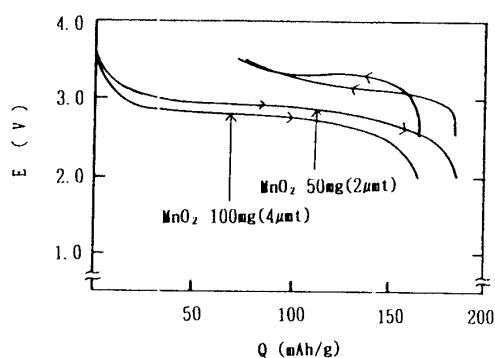


Fig. 3 Discharge-charge curves of MnO_2 electrodes at 5.0mA/g in 1M LiClO_4 -PC/DME (1 : 1)

2.5および10.0mA/gと変えて同様のテストを行なった結果、 MnO_2 電極（2 μm ）では負荷電流が増すにつれて、放電容量は198, 194および186mAh/gとやや低下するに止まったが、充電容量は164, 120および92mAh/gと低下が著しかった。一方、 MnO_2 電極（4 μm ）では負荷電流の増加につれ、放電容量は180, 166および150mAh/gと減少し、充電容量も142, 95および3 mAh/gと顕著な低下を示した。これは MnO_2 被膜が厚くなると、電極の抵抗が増すこと、 Li^+ イオンの固相中へのドーピングならびに固体からの脱ドーピング、特に脱ドーピングが困難になることによるものである。5 mA/g 負荷時の MnO_2 電極（2 μm ）では、放電に伴い固相中へドーブされた Li^+ イオンのうち約62%が脱ドーブされるにすぎず、38%は固相中に残留したことになる。

Fig. 4に MnO_2 電極（2 μm ）と複合酸化物電極の充放電曲線を示す。両電極の放電容量に大差は認められなかった。しかし、複合酸化物電極では充電時の分極が小さく、充電率も MnO_2 電極の約62%にくらべて約97%と極めて高い値を示した。

つぎに、両電極について、2.0～3.5Vの領域で5サイクルの充放電テストを行なった。その結果をFig. 5に示す。

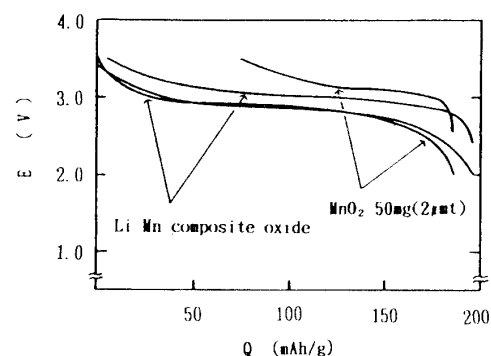


Fig. 4 Discharge-charge curves of MnO_2 electrode and Li-Mn composite oxide electrode at 5.0mA/g in 1M LiClO_4 -PC/DME (1 : 1)

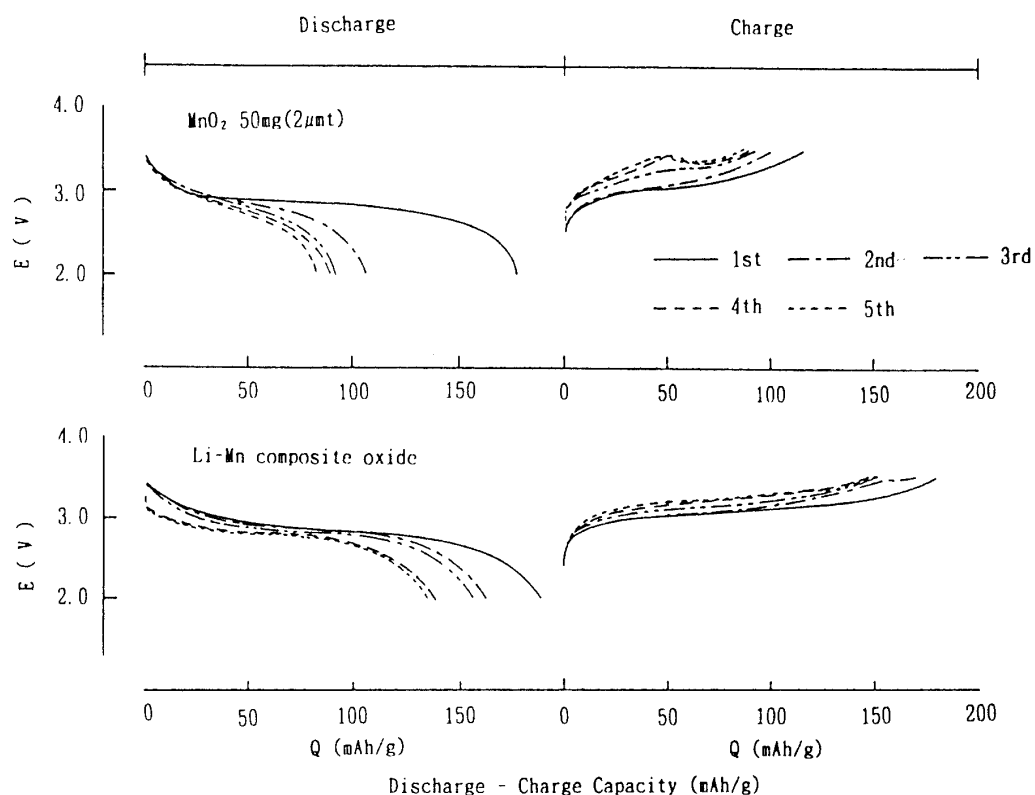


Fig. 5 Cycling behavior of MnO_2 electrode and Li-Mn composite oxide electrode at 5.0mA/g in 1M LiClO_4 -PC/DME (1 : 1)

図の左側が放電曲線，右側が充電曲線である。
 MnO_2 電極では2回目の放電容量が初期の60%まで減少し，それ以降も回を重ねるごとに減少している。また，充電時の挙動も不安定で充放電の可逆性がよくない。

一方，複合酸化物電極は，充放電曲線，特に充電曲線が MnO_2 電極に比べて安定しており，サイクルに伴う充放電容量のおちこみも MnO_2 電極に比べてはるかに少ない。

両電極の各サイクル毎の充放電容量を比較した結果を Fig. 6 に示す。最初の放電容量は両電極とも190mAh/g程度であるが，2回目以降では MnO_2 電極の放電容量は複合酸化物電極のその60%程度となる。5サイクル目では MnO_2 電極の90mAh/gに対して，複合酸化物電極では140mAh/gと1.35倍も高い値を保った。Fig. 7 は複合酸化物電極の10サイクル目までの充放電容量を示したもので，電極が安定に作動していることが分る。

以上の結果を考察するため，充放電サイクル後の両電極の構造を調べた。Fig. 8 は MnO_2 電極とその1サイクル後および5サイクル後のX線回折図である。サイクル数を問わず，元の電極($\beta\text{-MnO}_2$)にみられる4本の回折線はいずれも低角側へシフトし， 2θ ; 24.5° , 37° , 41° および 52° 付近に新しいピークが認められる。また，最初の放電生成物(180mAh/gの時点)のX線回折図(省略)にも上記4本のピークに対応して，いくらか低角側にそれぞれ4本のピークが認められた。小槻ら¹⁰⁾の解析を参照すると，これらの回折線は $\beta\text{-MnO}_2$ (正方晶)への Li^+ イオンのドーピング・脱ドーピング，すなわち



なる反応による Li_xMnO_2 (斜方晶)の生成に対応するものである。この酸化物， Li_xMnO_2 は充放

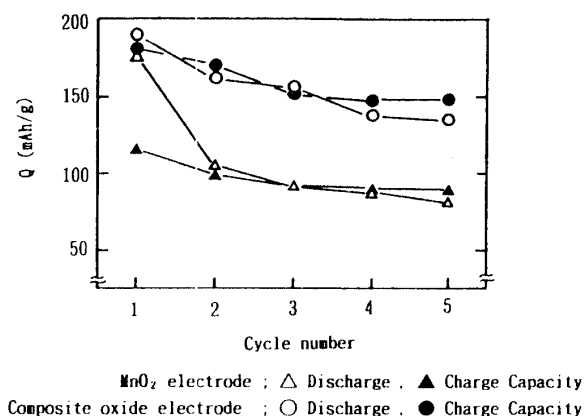


Fig. 6 Cycle performance of MnO_2 electrode and Li-Mn composite oxide electrode

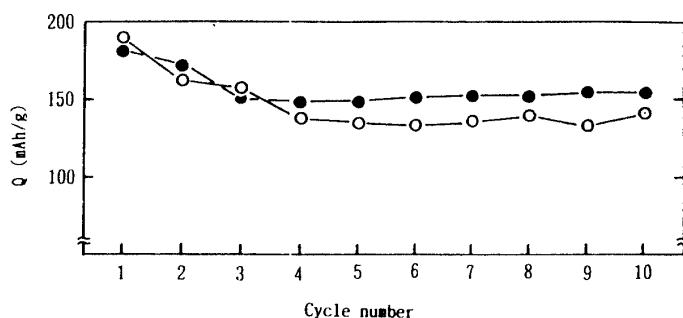


Fig. 7 Cycle performance of Li-Mn composite oxide electrode.

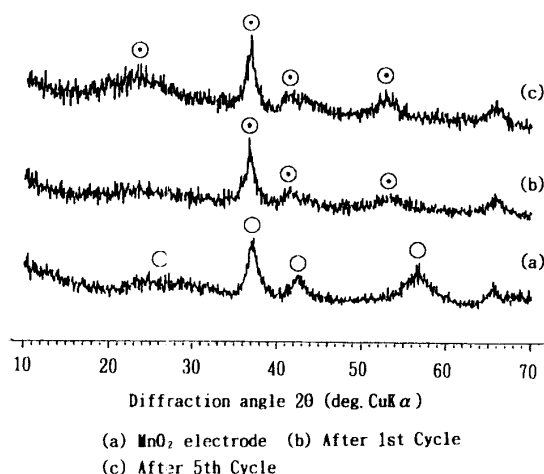


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of MnO_2 electrodes before and after cycling tests

電可能な領域（本実験では80～180mAh/g）では可逆的に格子の膨張（放電）および収縮（充電）を繰り返すことが実証されている¹⁰⁾。MnO₂薄膜電極においても、サイクル数の増加による充電生成物の構造変化は認められず、構造の可逆性を裏付けている。従って、電極の作製法をさらに工夫すれば放電容量およびサイクル数の増大が期待できる。

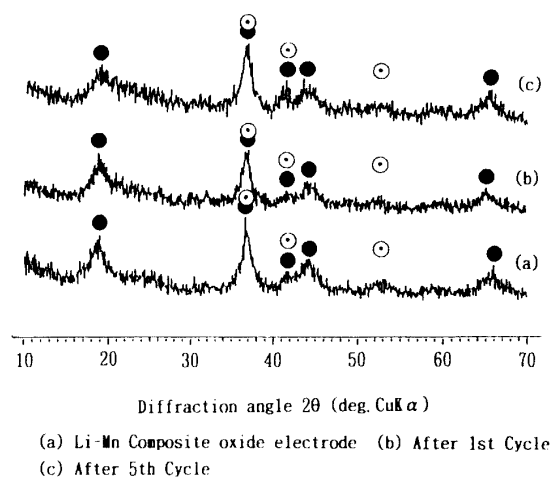


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Li-Mn composite oxide electrodes before and after cycling tests

複合酸化物電極では Fig. 9 に示すように元の電極、各サイクル後の電極ともに、Li₂MnO₃に由来する5本のピークが認められ、それらの回折強度にも大差がない。すなわち、充放電に伴う構造変化がほとんど認められない。この電極は、電気化学的に不活性な Li₂MnO₃を含んでいるにもかかわらず、MnO₂電極に比べてサイクル・テストにおける充放電容量が大きいことはすでに示した。これは Li₂MnO₃が存在することにより、前述の Li_xMnO₂の充放電可能な領域が安定化された結果と考えられるが、その機能については能間らの結果⁸⁾も参考にして今後検討する予定である。

以上要約すると、MnO₂薄膜電極と LiOH との固相反応により調製した Li-Mn 複合酸化物電極

は140mAh/g と高い放電容量をもち、充放電サイクル特性も優れていることを認めた。

最後に、本研究を行うに当りご協力をいただいた湯浅電池(株)宮田浩孝氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Kozawa and J.F. Yeager, J. Electrochem. Soc., 112, 960 (1965).
- 2) A. Kozawa and R.A. Powers, *ibid.*, 113, 870 (1966).
- 3) 松木健三, 滝沢利枝, 佐藤 誠, 日本化学会誌, 237, (1976).
- 4) L.D. Burke and M.J. Ahern, J. Electrochem. Soc., 132, 2662 (1985).
- 5) 加納源太郎, 堀田紀好, 河上健司, 中井賢一, 電気化学, 57, 37 (1989).
- 6) K. Horita, G.Kano and K. Yamada, Progress in Batteries and Solar Cells, 9, 103 (1990).
- 7) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, J. Electrochem. Soc., 136, 3169 (1989).
- 8) 能間俊之, 中根育朗, 藤田泰浩, 山本祐司, 寺司和生, Sanyo Technical Review, 20, 69 (1988).
- 9) 加納源太郎, 武内康正, 高島正之, 電気化学協会北陸支部第31回秋季大会講演要旨集, 15 (1992).
- 10) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, J. Electrochem. Soc., 137, 40 (1990).

(平成4年10月31日受理)