

## 錯体重合法からのリチウム一次電池用二酸化マンガンの合成

宮本 信明\*, 蒲池 悠斗

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)

\*miyamoto@ariake-nct.ac.jp

## Synthesis of Manganese Dioxide by the Polymerized-Complex Method for Lithium Primary Cells

Nobuaki MIYAMOTO\*, and Yuto KAMACHI

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

(Received March 26, 2014; Accepted May 1, 2014)

### Abstract

Polymer gels were formed by the polymerized-complex method using manganese acetate, sodium acetate, citric acid, and ethylene glycol. Sodium manganese composite oxides were prepared from heating gels at 500°C. Manganese dioxides were obtained by the extraction of sodium ions from the composite oxides in nitric acid solution. It was confirmed from XRD patterns that the  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> phase was shown in a low molar ratio ( $\text{Na/Mn} \leq 0.3$ ) of sodium acetate to manganese acetate in starting materials, and the formation of the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> phase and the  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> phase was observed in a higher ratio. The particle size and specific surface area of the product were 0.1–1.0  $\mu\text{m}$  and 250–270  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , respectively. The discharge capacities of the products heated at 375°C as a cathode material in a lithium/manganese oxide battery were 275–280  $\text{mAh g}^{-1}$ , regardless of Na/Mn ratio. The discharge capacities of the product obtained by this process were higher than those of the product obtained by the sol-gel process using ethanol as a solvent. It was found that the product obtained by this process holds promise for use as a cathode material.

**Key Words** : Sol-Gel Process, Polymerized-Complex Method, Manganese Dioxide, Lithium Primary Cell

### 1. 緒言

代表的な電池材料である二酸化マンガンは、電解法で生産されている（電解二酸化マンガンまたは EMD : Electrolytic Manganese Dioxide と呼ばれている）。電解法以外の合成法の研究も行われている[1]。

一方、金属酸化物の製造法であるゾルーゲル法には多く

の合成法がある。リチウム二次電池の正極活物質である LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等の合成法として、プロピオン酸にマンガン-アセチルアセトン錯体と炭酸リチウムを溶解させる方法[2]、グリコール酸を含む金属酢酸塩水溶液からの合成法[3]、ポリアクリル酸[4]を用いる方法などが報告されている。これらの合成法では、キレート剤として有機酸を用いてい

る。なかでも、金属錯体を重合して高分子ゲルを得る方法は錯体重合法と呼ばれている。これらでは 100nm 以下の極微粒子で、高い比表面積の生成物が得られている。二酸化マンガン合成のゾルゲル法の例としてクエン酸を用いる方法[5]があるが、リチウム一次電池用二酸化マンガンとしての電池性能については検討されていない。

すでに酢酸マンガンと酢酸ナトリウム及び酒石酸を用いたゾルゲル法[6]でナトリウムマンガン酸化物を合成し、さらに硝酸溶液を添加して二酸化マンガンを調製することにより、優れた電池性能のものが得られることを明らかにした。この合成法は錯体重合法ではなく、またアルコールを溶媒として用いている。一般的に水溶液に比べてアルコールへの金属塩の溶解度は低い。そのため多量のアルコールが溶媒として必要で、ゾルと乾燥ゲルとの体積差が大きく、多量に合成するには不向きである。そこで溶媒として水を用いる錯体重合法からの二酸化マンガンの調製について検討した。この方法は、工程が簡単で、ゾルからゲルにする熟成が不要で短時間に多量のゲルを合成することができる。

この研究では、得られ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ン一次電池を試作し、電池性能を検討した。また、アルコール溶媒を用いたゾルゲル法[6]からの生成物と物性を比較し、錯体重合法からの二酸化マンガンがリチウム一次電池用活物質として適しているかを明らかにした。

## 2. 実験

出発物質のマンガン塩とナトリウム塩には以前のゾルゲル法[6]と同じ、酢酸マンガン(II)四水和物と酢酸ナトリウムを使用した。キレート剤としてはクエン酸を、さらにエステル重合させるためにエチレングリコールを用いた。同じクエン酸を用いた Xiuling ら[5]の合成法との違いは、重合のためにエチレングリコールを用いたことと、ナトリウム化合物を添加したことである。酢酸マンガン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, 0.7, 1.0 とした混合物を水に溶解させ、両者の合計モル数の 2 倍量としたクエン酸を攪拌下で添加した。

さらにクエン酸と同じモル数のエチレングリコールを加えた。次に 200°C に加熱し、1 時間攪拌することにより黄色の透明ゲルが得られる。このゲルを 500°C で 5 時間加熱することによりナトリウムマンガン酸化物が合成される。得られた酸化物 1g に対して  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  の硝酸溶液  $20 \text{ cm}^3$  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、水洗し、80°C で乾燥した。リチウム電池の正極活物質として用いるために 375°C で 3 時間加熱した。なお、今回の合成法 (本法と記す) とアルコールを溶媒として用いた方法 (前法) [6]によるものの物性比較をするために、ゲルの加熱温度だけを 400°C から本法と同じ 500°C に変更し、前法による二酸化マンガンを調製した。

熱重量測定 (TG) によりゲルの熱分解について検討した。生成物の同定は X 線回折装置 (XRD) を、粒子の形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。なお、XRD ピークの帰属は ASTM カード[7]を利用した。生成物の比表面積測定は窒素吸着による BET 法により、二酸化マンガ含有率は過マンガン酸滴定法で行った。

電池の作成及び試験法もすでに報告した方法[6]と同様、ボタン型リチウム二酸化マンガン一次電池を想定し、正極合剤には、活物質 : 25mg, グラファイト : 4mg, アセチレンブラック : 4mg, テフロン粉末 : 6mg とした。これらを円盤状に加圧成型したものを Fig.1 に示した試作電池に組み込んだ。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

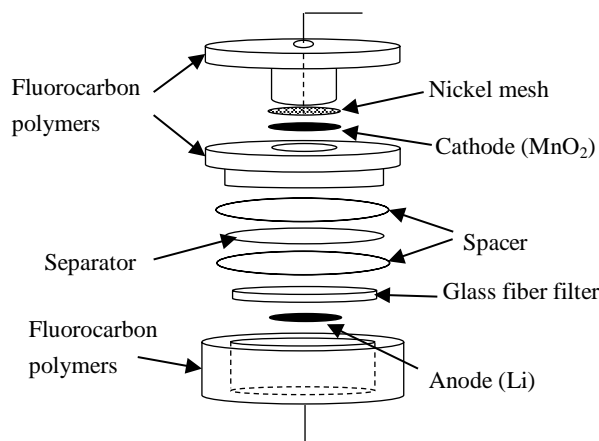


Fig.1 The schematic view of the Cell.

積比 1 : 1 の混合溶媒に過塩素酸リチウム  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  を溶解した液を用いた。電流密度を  $0.44 \text{ mA cm}^{-2}$  とし、 $2.0 \text{ V}$  までの放電容量を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 二酸化マンガンの特性

ゲルの加熱温度を決めるために、ゲルの TG 測定を行った。Fig.2 にクエン酸とエチレングリコールだけで合成した樹脂と Na/Mn 比 0.5 で調製したゲルの TG 曲線を示す。前者の樹脂は約  $250^\circ\text{C}$  から分解が始まり、約  $350^\circ\text{C}$  で終了する。後者のゲルは  $180^\circ\text{C}$  から分解が起こり、約  $500^\circ\text{C}$  で重量減少率はほぼ一定値になり、ゲルの分解反応は完結していると考えられる。これらの結果から、約  $180^\circ\text{C}$  で錯体の分解が始まり、さらにゲルの骨格を形成している高分子（樹脂）の分解反応が進み、 $350\text{-}500^\circ\text{C}$  では後述するナトリウムマンガン酸化物が生成すると考えられる。TG の結果より、ゲルの加熱温度は  $500^\circ\text{C}$  とした。なお、ゲルの分解温度は前法のものに比べて、 $100^\circ\text{C}$  以上高い値であった。

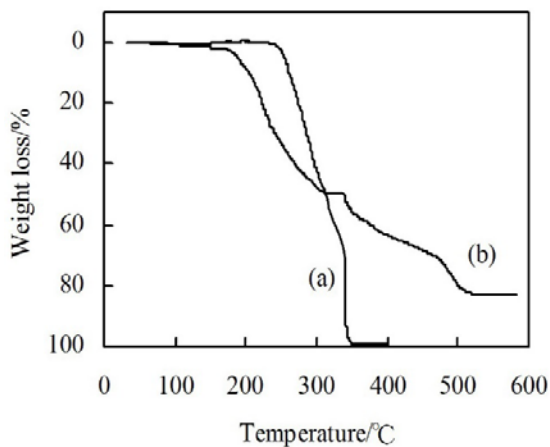


Fig.2 Thermogravimetric analysis for (a) the resin obtained from citric acid and ethylene glycol, (b) gel with Na/Mn ratio\* of 0.5. Heating rate:  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

\* The molar ratio of sodium acetate to manganese acetate

Fig.3 に出発物質中の Na/Mn 比を 0.0, 0.3, 0.7 として得た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ンだけ) では、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の回折ピー

クだけが認められ、0.3 で  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  のピークが現れる。Na/Mn 比の増加と共に  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  のピーク強度は増し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  のピークは減少し、0.7 で消失した。

前法では、Na/M 比 0.5 で  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$  の回折ピークが明確に認められるが、本法では 1.0 でもこのピークは確認されなかった。本法の場合、ゲルの分解温度(約  $500^\circ\text{C}$ )とほぼ同じ  $500^\circ\text{C}$  を加熱温度としたため、高い Na/Mn 原子比のナトリウムマンガン酸化物である  $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$  の生成が困難になったと考えられる。ゾルーゲル法の違いにより、生成したゲルの分解温度が異なり、その結果同一温度での加熱生成物に違いがあることが分かった。

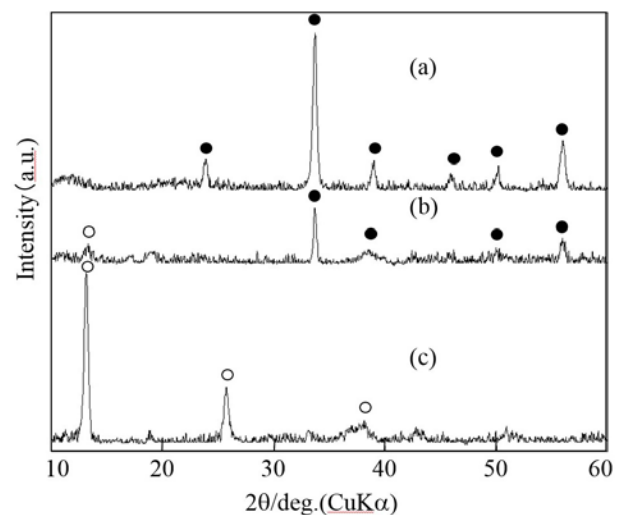


Fig.3 X-ray diffraction patterns of the heated products with different Na/Mn ratios in starting materials.

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

○:  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ●:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

次に酸処理物の X 線回折図を Fig.4 に示す。Na/Mn 比 0.0 からのものは、 $\gamma$  型結晶の二酸化マンガンの回折ピークが、0.5 では新たに  $\alpha$  型二酸化マンガンのピークが認められた。さらに Na/Mn 比が増加すると、 $\alpha$  型のピーク強度は増大するが、1.0 でも  $\gamma$  型のピークは確認できる。本法のものは前法のものとは異なり、高い Na/Mn 比でも  $\alpha$  型と  $\gamma$  型の結晶が共存していると考えられる。

Na/Mn 比 0.0 からのものは、クエン酸を用いた Xiuling ら[5]のものと同様、 $\gamma$  型結晶の二酸化マンガンであった。

二酸化マンガン含有率の測定を行った結果、Na/Mn 比

0.0-0.5 での酸処理物が 90-93%であるのに対し, 1.0 でも 88%を示した. 一般に,  $\alpha$  型の二酸化マンガンは,  $\gamma$  型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ン含有率が低い[8]. 前記した XRD の結果より, Na/Mn 比の増加と共に  $\alpha$  型二酸化マンガンが生成するが,  $\gamma$  型二酸化マンガンも共存しているため前法のものに比べて  $\alpha$  型二酸化マンガンの生成は少ないと考えられる. そのため本法の二酸化マンガン含有率が前法のものに比べて高い値を示したと推測した.

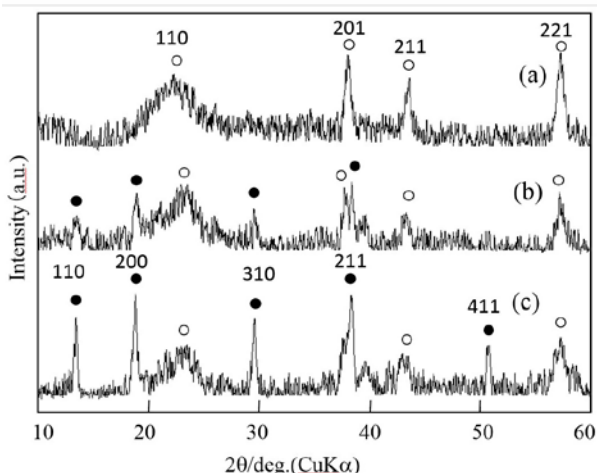


Fig.4 X-ray diffraction patterns of the products by acid treatment (4 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> soln.).

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

○:  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, ●:  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

Numbers over the peaks are hkl values.

この酸処理では加熱生成物 (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはNa<sub>4</sub>Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub>·9H<sub>2</sub>O) に含まれるMn<sup>2+</sup>及びMn<sup>3+</sup>イオンが酸溶液に単に溶出するだけでなく, 固相内のMn<sup>3+</sup>イオンが (1) 式の不均化反応[8]を起こし, 新たに二酸化マンガン(Mn<sup>4+</sup>)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, 酸処理前後で粒子形状が大きく異なることから推測される.



Fig.5 に出発物質中の Na/Mn 比 0.5 とした加熱生成物とその酸処理物の SEM 写真を示す. それぞれ小さな粒子または結晶の集合体であることが観察された. 本法の加熱生成物(Fig.5-a)の粒子径 (0.1-1.0  $\mu$ m) は, 前法のものに比べ

て約 2 倍大きい. 酸処理物(b)では不均化反応で生成した二酸化マンガンと考えられる針状結晶が新たに観察された.

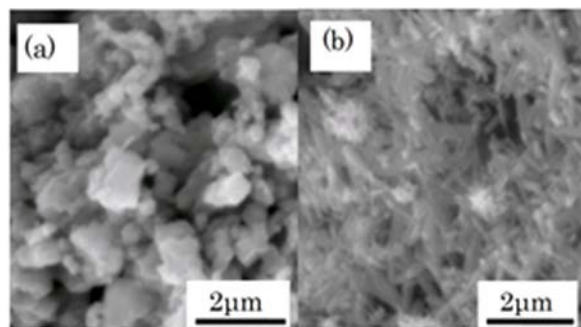


Fig.5 Scanning electron micrographs for (a)the heated product with Na/Mn ratio of 0.5 and (b) the product prepared by acid treatment of (a).

前法の酸処理物でも微細な針状結晶 (幅 0.5 $\mu$ m 以下) が粒子表面を覆っているのが SEM で観察されている. このような針状結晶は Larcher ら[9]のリチウムマンガン酸化物の不均化反応から得られた二酸化マンガンの SEM 写真並びにクエン酸を用いた Xiuling ら[5]の生成物でも 100nm 以下の針状結晶が観察されている.

本法の加熱生成物の比表面積は, 前法のものに比べて粒子径が大きいにもかかわらず 250-270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と約 20%高い値を示した. つまり, 本法のものは前法のものに比べ多孔質であると推測できる. そのため, 酸処理での不均化反応が効率よく進み, 酸処理物に新たな針状結晶が観察されたと考えられる. 次に酸処理物の表面積を測定した結果, 本法では Na/Mn 比による生成物の表面積への明確な傾向は認められず (260-280 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), 前法で得られる生成物よりも 10%以上高い値を示した.

### 3.2 電池性能

生成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.6 に示す. 本法の生成物は, Na/Mn 比に影響なく前法のものに比べて約 10%高い容量(275-280 mAh g<sup>-1</sup>)を示した. この値は市販の電池用二酸化マンガンの値[6]に比べても 30-40%高く, 理論放電容量(約 300 mAh g<sup>-1</sup>)に近い値である. また前法からのものは, Na/Mn 比の増加

とともに初期電圧が高くなり、放電曲線は平坦部のないS字曲線を描くことが認められている。本法ではNa/Mn比にかかわらず、2.80-2.75Vで一定電圧を示している。前者の放電曲線は $\alpha$ 型二酸化マンガンについて、後者は $\gamma$ 型について認められている[10]。本法では前記したXRDの結果より、Na/Mn比が増加しても $\gamma$ 型結晶が明確に認められるために、Na/Mn比0.0-1.0ではほぼ同じ放電曲線を示したと考えられる。

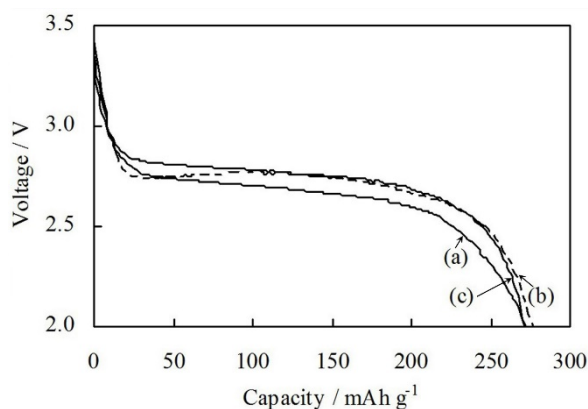


Fig.6 Discharge curves ( $0.44\text{mA cm}^{-2}$ ) for the products prepared at different ratios of Na/Mn in starting materials. Electrolyte:  $1\text{ mol dm}^{-3}\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}$  (1/1 by volume). (a) Na/Mn=0.0, (b) Na/Mn=0.5, (c) Na/Mn=1.0.

前法のものに比べて二酸化マンガン含有率と比表面積が高く、電池性能に優れている $\gamma$ 型結晶を有しているために大きな放電容量を示したと考えられる。

以上の結果より錯体重合法は、前法[6]のアルコールを用いたゾルゲル法に比べて高い放電容量を示す二酸化マンガンが簡便に短時間で得られることより、優れた合成法であると考えられる。

## 引用文献

[1] 熊谷直昭, 余愛水, ソフトケミストリーで合成される正極活物質, 電気化学, vol.65, No.10, pp.809-813 (1997).

[2] L. Hernan, J. Morales, L. Sanchez, and J. Santos, Electrochemical properties of defective  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{-}_x\text{O}_4$  spinals prepared by a sol-gel method used as cathodes in lithium cells, *Solid State Ionics*, vol.104, pp.205-213 (1997).

[3] Y-K. Sun, Synthesis and electrochemical studies of spinel  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathode materials prepared by a sol-gel method for lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, vol.100, pp.115-125 (1997).

[4] Y-K. Sun, I-H. Oh, and K. Y. Kim, Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by the sol-gel method for a cathode active material in lithium secondary batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.36, pp.4839-4846 (1997).

[5] W. Xiuling, Y. Anbao, and W. Yuqin, Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol-gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte, *J. Power Sources*, vol.172, pp.1007-1011 (2007).

[6] 宮本信明, 北原里美, 松藤誉梨子, 森田玲子, ゼル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, *Electrochemistry*, vol.68, No.2, pp.95-97 (2000).

[7] L. G. Berry, Powder diffraction file, Joint committee on powder diffraction standards (1972).

[8] H. Abbas and S.A. Nasser, Hydroxyl as a defect of the manganese dioxide lattice and its applications to the dry battery, *J. Power Sources*, vol.58, pp.15-21 (1996).

[9] D. Larcher, P. Courjal, R. Herrera Urbina, B. Gerand, A. Blyr, A. du Pasquier, and J-M. Tarascon, Synthesis of  $\text{MnO}_2$  phases from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in aqueous acidic media, *J.Elec. chem. Soc.*, vol 145, No.10, pp.3392-3400 (1998).

[10] M. M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.*, vol.25, pp.36-39 (1997).