

研究ノート

酸化マンガンナノ粒子-カーボン複合体の合成と電気化学特性

梅田隼史*¹、松原秀樹*¹Synthesis and Electrochemical Characteristics of
Manganese Oxide Nanoparticles / Carbon CompositeJunji UMEDA*¹ and Hideki MATSUBARA*¹Industrial Research Center*¹

マンガン塩およびカーボン源を含む水溶液中で液中プラズマ処理を行い、酸化マンガンナノ粒子とカーボンを同時合成することで、酸化マンガンナノ粒子-カーボン複合体の合成を行った。合成した試料を活物質としてハーフセルを作製し、リチウムイオン電池負極特性の評価を行ったところ、カーボンと複合化した試料は複合化しない試料と比べてサイクル特性が向上することが明らかとなった。

1. はじめに

金属酸化物ナノ粒子はバルクセラミックスとは異なる物性を示すことから注目されている。特に、Co、Ni、Fe、Cuなどの遷移金属の酸化物ナノ粒子がリチウムイオン電池活物質として非常に大きな容量を示すという報告¹⁾がなされてから、次世代活物質として大きく注目されている。これら金属酸化物ナノ粒子は、高容量のみならず、安価で安全な活物質となる可能性から、様々な酸化物ナノ粒子について広範に研究が進められている。

近年、酸化マンガンのナノ粒子についてもリチウムイオン電池の活物質として機能するという報告がなされている²⁾。しかし、酸化マンガンは一般に電子伝導性に乏しいため、電極材料として応用するには、カーボンと複合化するなど電子伝導性の付与が必要である。そこで、本研究では液中プラズマを用いて、酸化マンガンナノ粒子とカーボンを同時に合成することで、一段階で複合化まで行うことを試みた。ここでは、合成時の液中プラズマ処理を行う溶液のマンガン濃度による生成物の変化と、カーボンとの複合化の有無によるリチウムイオン電池負極特性の変化を報告する。

2. 実験方法

2.1 酸化マンガンナノ粒子-カーボン複合体の合成

既報と同様の方法で合成を行った³⁾。所定量の酢酸マンガンの(II)四水和物とベンジルアルコール(BA) 2.5gとを蒸留水に溶解させ、得られた水溶液を200mlにメスアップすることでBAを添加した酢酸マンガンの濃度0.1Mおよび0.5Mの溶液を調製し、液中プラズマ処理を行った。また、比較のためにBAを添加しない酢酸マンガンの水溶

液についても実験を行った。表1に示すように、各溶液条件で作製した試料をそれぞれ試料(a)~(d)とした。

2.2 酸化マンガンナノ粒子-カーボン複合体の評価

結晶相の同定はXRD(株リガク MiniFlex600)を用い、線源CuK α 、出力40kV-15mA、スキャンスピード2deg./minの条件で行った。

2.3 リチウムイオン電池負極特性の評価

試料(b)、(d)について電気化学特性の評価を行った。試料、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン(重量比で試料(b)は55:35:10、試料(d)は81:9:10)をN-メチルピロリドン中で混合し、銅箔上に塗布した後、130°Cで減圧乾燥した。ここで、添加するカーボンブラックの量を調整し、試料(b)、(d)のセルで酸化マンガンの量が同等となるようにした。乾燥Ar雰囲気中で対極にリチウム、電解液に1MのLiPF₆/EC:DEC(1:1)を用いて試験セルを組立て、充放電試験を行った。充放電試験の電流密度は100mA/g、電位範囲は0.01~3.0Vとした。

3. 実験結果及び考察

合成した試料の結晶相の同定をXRD測定により行った。図1にXRDパターンを示す。いずれの条件で合成した試料も結晶相Mn₃O₄の生成を示すパターンを示した。また、BA添加により合成した試料(c)、(d)ではMn₃O₄に加えてMnOに起因するピークも見られ、Mn₃O₄とMnOの混相であることが確認された。

XRDパターンからScherrer式⁴⁾を用いて結晶子径を推定し、表1に示した。ここから、BA添加により酸化マンガンの混相とはなるものの、どちらの試料中にもナノサイズの酸化マンガン結晶が生成していることがわか

*1 産業技術センター 化学材料室

表 1 溶液濃度と BA 添加による結晶子径の変化

| 試料 | 酢酸マンガ ン濃度 | BA 添加 | 結晶子径(nm) | |
|-----|--------------|-------|--------------------------------|------|
| | | | Mn ₃ O ₄ | MnO |
| (a) | 0.1 M | 無 | 20.0 | — |
| (b) | 0.5 M | 無 | 9.2 | — |
| (c) | 0.1 M | 有 | 13.4 | 15.2 |
| (d) | 0.5 M | 有 | 8.6 | 24.4 |

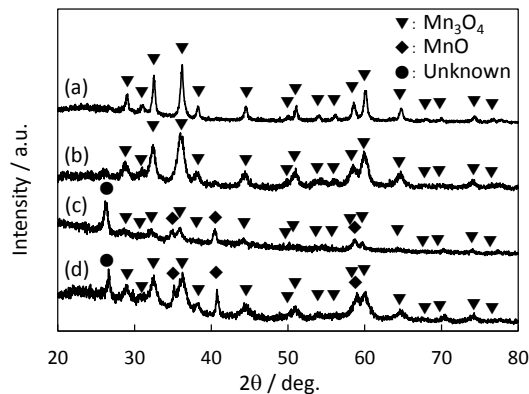


図 1 試料(a)、(b)、(c)、(d)の XRD パターン

る。また、酢酸マンガンの濃度により生成物の結晶子サイズも異なることがわかった。試料(b)、(d)は他の試料と比較して、より微細な Mn₃O₄ 結晶が生成していると考えられるため、これら試料について以下の評価を行った。

試料(b)、(d)のラマンスペクトル、熱重量分析結果は既報で示した³⁾。これらの結果から BA 添加により合成した試料(d)は酸化マンガと共にカーボンが生成しており、熱重量分析では 500℃までで 32%の重量減少があることがわかっている。これらの結果から試料(b)では酸化マンガンのみが生成し、試料(d)では酸化マンガ/カーボン複合体が生成していると考えられる。そこで、試料(b)、(d)の 2 種類の試料についてハーフセルを作製し、リチウムイオン電池負極特性を評価し、比較した。

図 2 に試料(b)、(d)の充放電曲線を示す。この結果から、どちらの試料も共にリチウムイオンの脱挿入反応が進行しており、活物質として機能することが確認できた。2 回目の放電容量で容量を比較すると、試料(b)、(d)についてそれぞれ 975、453mAh/g であり、試料(b)の方が大きな容量が得られた。この理由は現段階では明らかとなっていないが、XRD 結果からわかるように試料(d)では MnO という異相が生成していること、カーボンに被覆されていることが可能性として考えられる。このことについては更なる調査が必要である。また、どちらの試料も不可逆容量が大きく、この低減も課題である。

図 3 は試料(b)、(d)のサイクル特性を示す。この結果からサイクル初期の容量低下はどちらの試料でも観察され

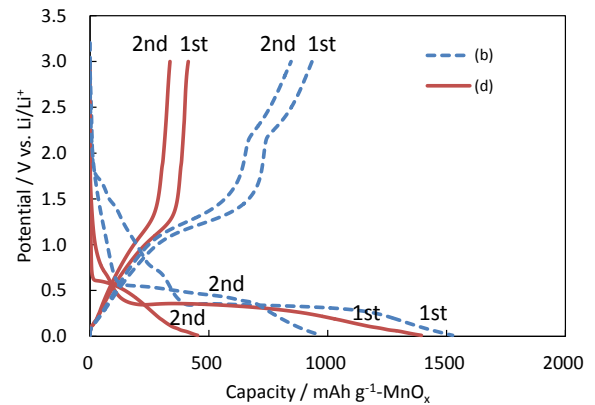


図 2 試料(b)、(d)の充放電曲線

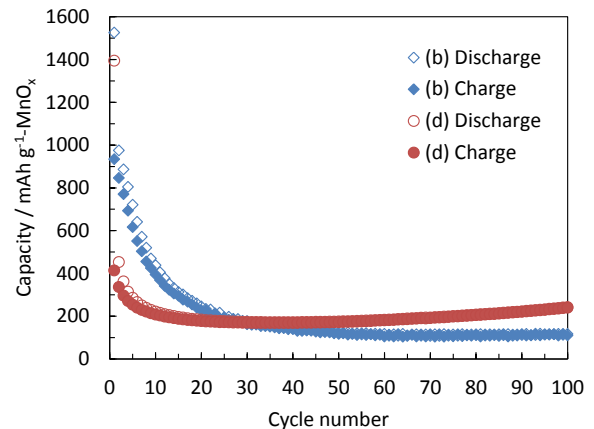


図 3 試料(b)、(d)のサイクル特性

たものの、カーボンと複合化した試料(d)は複合化していない試料(b)よりも良好なサイクル特性を示した。

4. 結び

安価な原料を用い、簡易な方法により酸化マンガとカーボンの同時合成による複合体の合成を行った。酢酸マンガ水溶液に液中プラズマ処理を行うことで酸化マンガナノ結晶が生成することを見出し、さらに原料水溶液にベンジルアルコールを添加して処理することで酸化マンガと同時にカーボンも合成できることがわかった。容量向上、不可逆容量低減などの課題もあるが、カーボンと複合化することでサイクル特性の向上が見込めることがわかった。

文献

- 1) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon : *Nature*, **407**, 496-499(2000)
- 2) M. A. Lowe, J. Gao, H. D. Abruña : *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2094-2103(2013)
- 3) 梅田, 松原 : あいち産業科学技術総合センター研究報告, **3**, 42-43(2015)
- 4) カリティ : X 線回折要論, P94(1980), アグネ