

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

梅田隼史*1、松原秀樹*2

Synthesis of Nano-sized Manganese Oxide/Carbon Composite

Junji UMEDA*1 and Hideki MATSUBARA*2

Industrial Research Center *1*2

酸化マンガン原料化合物およびカーボン原料化合物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とカーボンの複合体の合成を試みた。合成した試料について X 線回折 (XRD)、ラマン分光測定による構造解析と、熱重量分析 (TG-DTA) を行った。XRD 測定により、合成した試料中には結晶性酸化マンガンの生成が認められ、その結晶子径はナノサイズであることがわかった。また、液中プラズマ処理を行う溶液にカーボン源を添加した場合には、カーボンが生成することがラマン分光により明らかとなった。

1. はじめに

粒子サイズがナノメートルオーダーであるナノ粒子は、大きな比表面積を有することに加え、バルク材料とは異なる物性を示すことから注目されている。そのため、近年急速に実用化が進むリチウムイオン電池、燃料電池、キャパシタ等の電気化学デバイス分野では、更なる高性能化や低コスト化を目指し、ナノ粒子の特性を活かした高性能な活物質や触媒等へ応用が期待されている。

酸化マンガンは安価で資源量も豊富であり、古くからマンガン乾電池などの一次電池には二酸化マンガン (MnO_2) が正極として用いられてきた。マンガンは複数の酸化数をとるため、 MnO_2 以外にも Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO などの酸化物が知られているが、近年、これらの酸化マンガンナノ粒子がリチウムイオン電池やキャパシタの活物質として機能するという報告が多くなされている¹⁾²⁾。これらの物質はナノ粒子化することで電解液との大きな界面が利用できるようになる。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材料との複合化等により電子伝導性を補うことが必要である。そこで、本研究では酸化マンガンナノ粒子-カーボン複合体を、液中プラズマ法を用いて簡易に合成することを試みた。合成した試料について XRD 測定、ラマン分光、TG-DTA により構造解析を行った。

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

適量の蒸留水に 24.5g の酢酸マンガン(II)四水合物を

溶解させた後、ベンジルアルコール (BA) 2.5g を加えた。得られた水溶液を 200mL にメスアップして BA 添加酢酸マンガン水溶液 (0.5M) を調製し、液中プラズマ処理を行う溶液とした。また、比較のために BA を添加しない 0.5M 酢酸マンガン水溶液も調製した。

上記 2 種類の溶液に対し、液中プラズマ処理を既報³⁾と同様の電極配置で行った。2 本の対向電極にはカーボン電極を用い、合成時のパルス電圧は 0.8-1.2kV、パルス幅は 2 μs 、周波数は 20kHz とした。液中プラズマ処理により生成した試料は遠心分離により回収し、蒸留水で洗浄した後、80°C で乾燥させた。

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 (株式会社 MiniFlex600) を用い、線源 $\text{CuK}\alpha$ 、出力 40kV-15mA、スキャンスピード 2deg./min の条件で行った。ラマンスペクトルはレーザーラマン分光光度計 (日本分光株式会社 NRS-5100) により測定し、励起波長は 532nm とした。TG-DTA は熱分析装置 (株式会社 島津製作所 DTG-50H) を用い、空气中 5°C/min の昇温速度で測定した。

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 BA 添加なしで合成した試料(a)および BA 添加により合成した試料(b)の 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 Mn_3O_4 の生成を示すパターンが認められた。また、試料(a)とは異なり、試料(b)では Mn_3O_4 に加えて MnO に起因するピークも見られ、 Mn_3O_4 と MnO の混相となっていることがわかった。

*1 産業技術センター 自動車・機械技術室 (現化学材料室)

*2 産業技術センター 化学材料室

Mn₃O₄、MnO のそれぞれ(211)、(200)面による回折線から Scherrer 式を用いて推定した結晶子径を表 1 に示す。この結果から、BA 添加により合成した試料の結晶相は酸化マンガンの混相とはなるものの、BA 添加の有無に関わらず、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った。

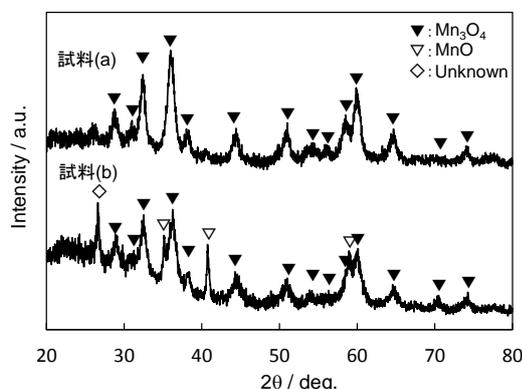


図 1 試料(a)、(b)の XRD パターン

表 1 BA 添加の有無による結晶子径の変化

試料	BA 添加	結晶子径 (nm)	
		Mn ₃ O ₄	MnO
(a)	無	9.2	—
(b)	有	8.6	24.4

次に試料中のカーボンの生成を確認するためにラマンスペクトルの測定を行った。試料(a)、(b)のラマンスペクトルを図 2 に示す。試料(a)、(b)どちらのスペクトルにおいても 640cm⁻¹ 付近に大きなピークが見られた。これは酸化マンガン結晶に起因するピークと考えられ、このことは上述の XRD 結果とも一致する。ここで、試料(b)については、1580cm⁻¹ に試料(a)では見られないピーク

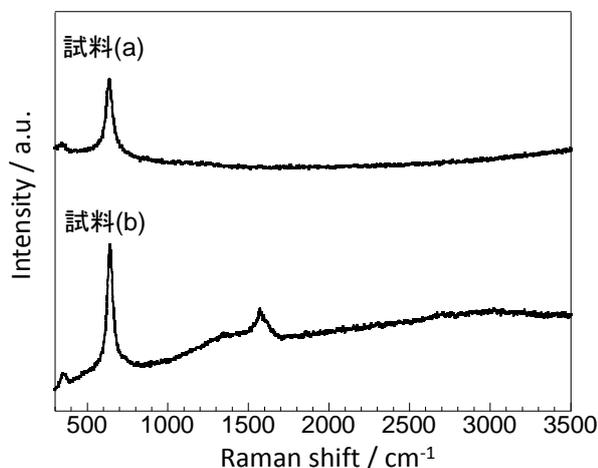


図 2 試料(a)、(b)のラマンスペクトル

が観測された。これはカーボンの G バンドに由来するピークである。このことから BA 添加により試料中にはカーボンが生成し、酸化マンガンとの複合体となっていることが示唆された。

複合体の組成を調べるために TG-DTA 測定を行った。試料(a)、(b)の TG-DTA 曲線を図 3 に示す。この TG 曲線から、BA 添加なしで合成した試料(a)の重量減少はごくわずかであるのに対し、BA 添加により合成した試料(b)は 150~500°C までに 32%の重量減少となることが示された。また、DTA 曲線では試料(b)にのみ 300°C 付近に大きな発熱ピークが見られた。これらの重量減少および発熱ピークはカーボンの燃焼によるものと考えられ、試料(b)ではカーボンと酸化マンガンの複合体になっていることを示唆している。つまり試料(b)では、BA を添加して液中プラズマ処理することで酸化マンガンとカーボンが同時に合成されたと考えられる。

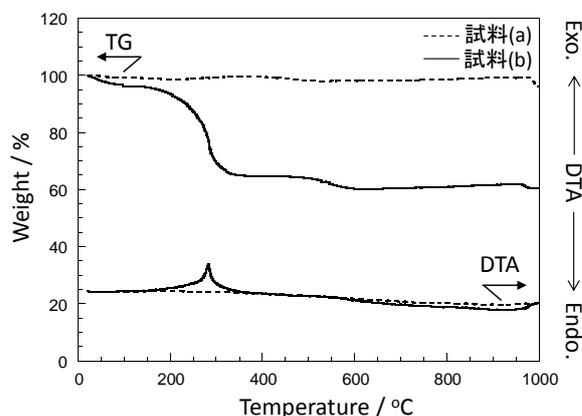


図 3 試料(a)、(b)の TG-DTA 結果

4. 結び

安価な原料、簡易な方法により酸化マンガンとカーボンの同時合成による複合体の合成を試みた。酢酸マンガン水溶液に液中プラズマ処理を行うことで酸化マンガンナノ結晶が生成することを明らかにし、さらに原料水溶液にベンジルアルコールを添加することで酸化マンガンと同時にカーボンも合成できることを見出した。今後はリチウムイオン電池負極材料などへの適用を考え、セル試作・充放電試験等の評価を行う予定である。

文献

- 1) M. Lowe *et al.* : *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2094 (2013)
- 2) T. Tsumura *et al.*: *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 237 (2012)
- 3) 行木, 阿部, 濱口, 吉元, 光松: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 12(2013)