

β -MnO₂/カーボンブラックのナノ複合体の合成と放電性能

高温高圧流体技術研究所
湯 衛 平
池 田 和 弥

1. 緒言

トンネル型マンガン酸化物構造中のトンネルのサイズはトンネルを囲む[MnO₆]八面体の横と縦の個数(mxn)によって分類される。Li⁺直径 (0.075nm) と同程度の大きさの(1x3)トンネル、またそれより大きい(2x2)、(3x3)などのトンネルにはLi⁺が挿入できるが、それより小さい(1x1)トンネル型化合物 (β -MnO₂) には、Li⁺がLi/Mnモル比 = 0.3までしか挿入できないと報告されている。^{1,2)} しかしながら、本研究で得られた β -MnO₂結晶とカーボンブラックのナノサイズ複合体には、Li⁺がLi/Mn > 1まで挿入でき、電極材料として使える可能性があることが明らかになったので、報告する。

2. 実験方法

β -MnO₂カーボンブラックの複合体はMn(NO₃)₂・H₂Oとアセチレンブラックの混合物を加熱して作成した。カーボンブラックは比表面積60、133と300m²・g⁻¹の三種類を用いた。液体状態のMn(NO₃)₂・6H₂Oとアセチレンブラックとを所定の量でよく混合した後、真空中で70℃、4時間乾燥した。その後、電気炉で加熱し、Mn(NO₃)₂の熱分解反応を進行させることによって、 β -MnO₂/ABの複合体を得た。得られた生成物について、XRDによる結晶相や構造分析、またSEM及びTEMによる形状観察を行った。組成分析は、HC I + H₂O₂水溶液にサンプルを溶かした後ろ過し、残存のカーボンブラックの秤量とろ液中のマンガンの濃度の分析(原子吸光法)によって行った。マンガンの原子価はシュウ酸法を用いて分析した。サンプルの含水量は300℃で加熱蒸発した水分をカールフィッシャー法で測定することにより算出した。

正極は、上記の複合化合物と導電剤と結着剤を混練してスラリーを作成し成膜した。負極は金属リチウム、電解液は1mol・dm⁻³LiPF₆ in EC/DEC (1:1)を用いた。放電は0.1mA/cm²の電流密度、カット電圧1.0V、25℃で行った。

3. 結果及び考察

カーボンブラックと硝酸マンガンの混合物の分解反応を調べた。TG-DTAの結果から、アセチレンブラックの存在下では硝酸マンガンの分解反応はより低温で分解することが分

かった。

加熱温度とアセチレンブラックの種類の影響を調べた。比表面積 $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と $133\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を持つアセチレンブラックを用いた場合にはそれぞれ 320°C と 300°C 以下で単一の $\beta\text{-MnO}_2$ 結晶相が得られる。 $\beta\text{-MnO}_2$ 結晶のサイズはアセチレンブラックの比表面積と加熱温度の増大に伴い減少する。一方、比表面積 $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ のアセチレンブラックを用いた場合には $\beta\text{-MnO}_2$ が得られなかった。

比表面積 $133\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ のアセチレンブラックを用いて得られた複合体の組成、マンガンの原子価、伝導率と $\beta\text{-MnO}_2$ の結晶サイズをTable 1 に示す。結晶サイズはScherrer式により(110)面のXRD回折線の半価幅から求めた。複合体は $20\sim 40\text{nm}$ の大きさの $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ結晶を含有し、優れた伝導性を持つものであった。 300°C で得られた $\beta\text{-MnO}_2$ /アセチレンブラック複合体のSEM写真をFig. 1 に示す。ナノサイズの微細な粒子を持つ複合体には、 $\beta\text{-MnO}_2$ ナノ結晶とアセチレンブラックを区別できないほど均一に分散している。

Table 1 Composition, average oxidation number of manganese (Z_{Mn}), electron conductivity (σ) and crystal size of $\beta\text{-MnO}_2$ in the composites obtained by acetylene black (AB) of specific surface area of $133\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ at different heating temperature.						
temperature $^\circ\text{C}$	content (wt%)			Z_{Mn} ^{a)}	σ ^{b)} (S/cm)	size (nm)
	MnO_2	AB	H_2O			
160	78.0	22.0	0.13	3.99	0.21	44
200	78.8	21.2	0.13	3.93	0.20	38
240	81.9	18.1	0.08	3.96	0.20	31
280	85.7	14.3	0.09	3.94	0.18	28
300	91.6	8.4	0.07	3.94	0.19	20

300°C で得られた $\beta\text{-MnO}_2$ /アセチレンブラック複合体と $\beta\text{-MnO}_2$ だけの放電曲線をFig. 2 に示す。 $\beta\text{-MnO}_2$ だけの放電容量は 66mAh/g であった。これに対して、 $\beta\text{-MnO}_2$ /AB複合体の放電曲線には、 2.8V 付近に平坦部が現れ、また放電容量は 322mAh/g に上り、Liは $\text{Li/Mn}=1.15$ まで $\beta\text{-MnO}_2$ 結晶に挿入したことを示唆した。放電後の正極活物質は $\beta\text{-MnO}_2$ の結晶構造を保ったが、 Li^+ 挿入後の活物質の格子定数は、 $\beta\text{-MnO}_2$ の $a_0=4.39\text{\AA}$ 、 $c_0=2.87\text{\AA}$ から $a=4.54\text{\AA}$ 、 $c=2.88\text{\AA}$ ($\text{Li/Mn}=1$ の場合)に変化した。このことから、放電過程では $\beta\text{-MnO}_2$ 結晶格子は a 軸方向、すなわち $[1\times 1]$ のトンネルの縦横方向に膨張したことが分かった。 $\beta\text{-MnO}_2$ 結晶がナノサイズと小さいこと、また良く分散した状態にあ

ることが結晶格子の膨張に有利に働き、Liの挿入反応をスムーズに進行させるものと考えられる。

【参考文献】

1. D.M.Murphy, et al. Mat. Res. Bull., 3,1395(1978).
2. M.M.Thackeray, et al. J. Power Sources,26,355(1989).

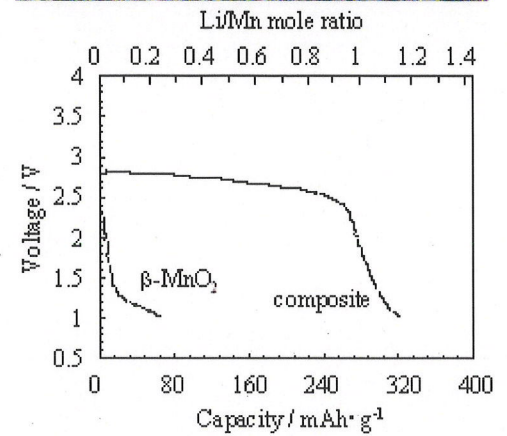
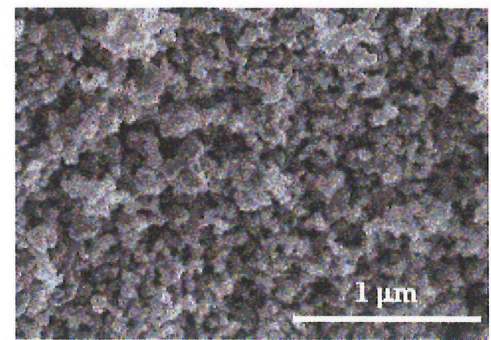


Fig. 1 SEM image (top) and discharge curve (bottom) of the nanocomposite obtained at 300 °C. For comparing, the discharge curve of β -MnO₂ only was plotted.