

二酸化マンガン-リチウム金属二次電池の開発

栗原英紀*

Development of Manganese Dioxide - Lithium Metal Rechargeable Battery

KURIHARA Hideki*

抄録

400°Cで焼成して、二酸化マンガンの構造水を完全に除去することにより、二酸化マンガン正極の充放電利用率：80 %およびサイクル維持率：90 % / 50 回を達成した。リチウム金属用電解液を組み合わせることにより二酸化マンガン-リチウム金属一次電池の二次電池化が可能となることが示唆された。これにより、資源的に有利な物質で高温耐性の電池を実現できる可能性が示唆された。

キーワード：二酸化マンガン，構造水，リチウム金属，二次電池

1 はじめに

近年、持続可能社会の実現 (SDGs) として、低炭素社会の構築とグリーン経済への移行およびエネルギーハーベスタの活用が叫ばれている。この中核として、自然エネルギーを利用した電動化車両の普及が進められている。これに伴い、資源問題が浮上し、現在のリチウムイオン電池 (LiB) では、ほぼ必須であるコバルトは重要な戦略物質となっている。一方、自然エネルギー発電とLiBとの組合せは効率が悪く、直接接続すると危険を伴う可能性が指摘されている。例えば、太陽電池の直射日光照射下ではLiBは著しく劣化する。資源的に優位な物質として、アルカリ電池で用いられている二酸化マンガン (MnO_2) がある。また、直射日光化で使用できる高温耐性が高い電池として金属電池がある。これらを組み合わせ、 MnO_2 -Li金属電池は一次電池で商品化されているが、二次電池として利用するには課題がある。

1つの課題はリチウム金属が充電により短絡し、炎上する危険性があることである。これについては先端産業創造プロジェクト次世代電池開発において研究開発を進めている。マグネシウム蓄電池の技術を応用することによりリチウム金属電池を二次電池化できる可能性を見出した。

もう1つの課題は、 MnO_2 の低い利用率である。この理由の1つは、構造崩壊によるサイクル劣化である。 MnO_2 は、 MnO_6 八面体ユニットが様々な配列した種々の結晶構造 (α 、 β 、 γ 、 ϵ 、 σ 、 λ 、R) を取りうる。このため、放電によりリチウムイオンが多く挿入されると、構造が変化して崩壊するといわれている¹⁾。このため、深い放電深度 (2.5 V以下) で動作させるとサイクル維持率が低下する¹⁾³⁾。もう1つの理由は、電解液の酸化分解によるサイクル劣化である。 MnO_2 は酸化触媒として作用するからである。このため、充電電圧 3.3 V以上で動作させることができない⁴⁾⁵⁾。これらの理由により浅い充放電深度 (3.3V-2.5V程度)、すなわち、低い利用率 (40%程度) でしか使用することができていない。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

MnO₂は構造水を有し、これが一次電池では反応に関与することが報告されている⁹⁾。我々は、二次電池でも構造水が充放電挙動に大きく影響することを見出した。本研究では MnO₂ 電極に与える脱水の効果を検討し、MnO₂ の利用率：80 %、サイクル維持率：90 % / 50 回を達成することを目的とした。なお、電解液には先端産業創造プロジェクトで開発したリチウム金属用電解液を用いた。

2 実験方法

2.1 MnO₂の焼成条件と構造分析

MnO₂は、電解で製造されたMnO₂（東ソー製）を用いて、所定温度で12時間焼成した。MnO₂の構造水は熱重量測定（Tg）により評価した。熱重量示差熱分析装置（リガク製 TG-DTA8120）を用いて、10 °C/minの昇温速度で室温から 600 °Cまで測定した。また、MnO₂の構造分析はX線回折（XRD、リガク製SmartLab）を用いて行った。

2.2 電池セルの構成および評価方法

正極は、各温度で焼成した MnO₂ に導電材としてアセチレンブラック（デンカ製）、バインダーとしてポリビニルフッ化ビニリデン（クレハ化学製）、溶剤として N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを作製し、これをアルミニウム箔に塗工した電極を用いた。必要により薄塗り（5mg cm⁻²）または厚塗り（30mg cm⁻²）にした。負極にはリチウム金属箔（本荘ケミカル製）を用いた。電解液は、1MLiPF₆/DMC に 1wt% の MgO を添加した懸濁液を用いた。セパレーターはポリプロピレン製不織布を用いた。電池セルは 2 極式の治具セル（EC フロンティア製、図 1）を用いた。



図 1 2 極式治具セル

電池の性能評価は 25°C 定温下での定電流充放電試験により行った。カットオフ電圧は 4 V から 2 V とした。充放電レートは正極容量（100 mAhg⁻¹）に対して、0.1 C（10 時間の充放電）または 0.2 C（5 時間の充放電）とした。

3 結果及び考察

3.1 MnO₂の焼成条件と構造分析

MnO₂ の Tg 曲線を図 2 に示す。100°C 付近で急激に重量が減少した。これは吸着水の脱離によると推察される。また、400°C 付近まで温度上昇とともに連続的に重量が減少した。これは構造水の脱離によると推察される。さらに、500°C を超えると急激に重量が減少した。これは Mn₂O₃ への化学変化であると推察される。各焼成温度の MnO₂

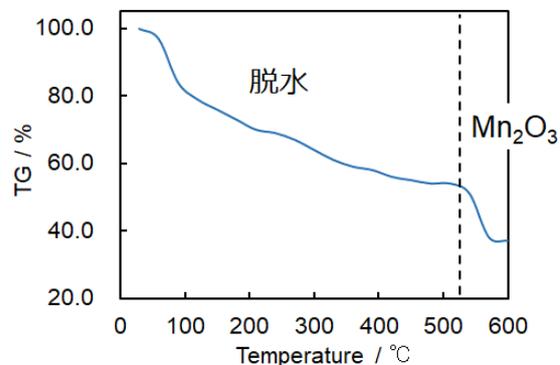


図 2 MnO₂の Tg 曲線 / N₂ 雰囲気中

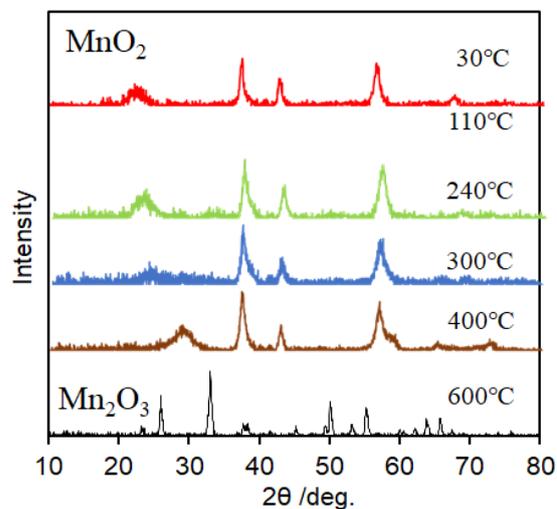


図 3 各焼成温度での MnO₂ の XRD パターン

の XRD パターンを図 3 に示す。400℃までは、 MnO_2 に起因する XRD パターンが検出され、600℃では Mn_2O_3 のパターンが検出された。この結果から、 MnO_2 の構造水を除去するには 400℃付近での焼成が適していると結論付けられた。

3.2 充放電試験

焼成温度の異なる MnO_2 薄塗り電極 (a: 130℃、b: 400℃) を正極として用いた場合の充放電曲線を図 4 に示す。130℃焼成では、サイクルが著しく劣化した。それに対して、400℃焼成では、容量 $96mAhg^{-1}$ すなわち利用率 80% で安定してサイクルする結果が得られた。構造水は 130℃焼成では残存しているが、400℃焼成では、ほぼ消失していると推察される。これらの結果から、構造水を除去することにより、 MnO_2 の利用率およびサイクル維持率を向上できることが示唆された。

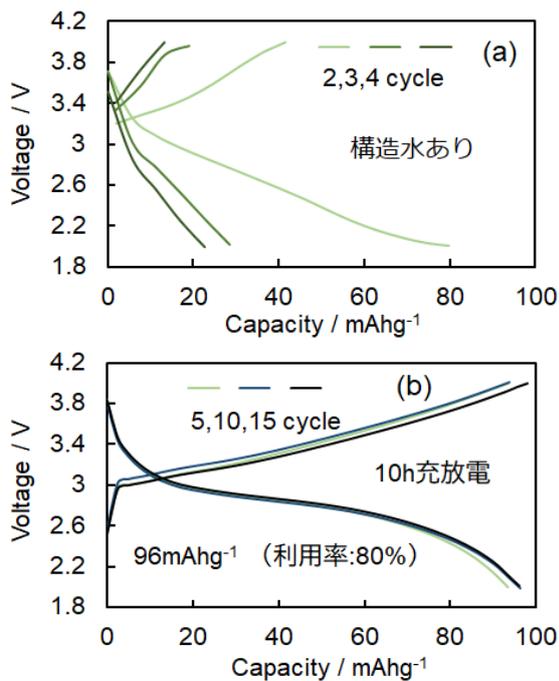


図 4 MnO_2 -Li 金属電池の充放電曲線
(a : 130℃焼成、b: 400℃焼成)

さらに、薄塗り電極または厚塗り電極を用いてサイクルを繰り返した場合の充放電曲線を図 5 に示す。いずれも 4 V - 2 V の深い充放電を行って

も安定してサイクルする結果が得られた。薄塗り電極では、0.2C で利用率 : 80 %、サイクル維持率 : 94 % / 50 回を達成した。厚塗り電極では、0.1C であれば利用率 : 80 %、サイクル維持率 : 99 % / 50 回を達成した。

4 まとめ

構造水を除去することにより、 MnO_2 の充放電利用率およびサイクル維持率が向上する結果が得られた。別テーマのリチウム金属用電解液を組み合わせることにより MnO_2 -Li 金属一次電池の二次電池化が可能となることが示唆された。これにより、資源的に有利な物質で高温耐性の電池を実現できる可能性が示唆された。

しかしながら、レート特性は低く、特に実用的となる厚塗り電極は 0.1C でも抵抗が大きい。太陽電池のような高電流型のデバイスと組み合わせるには課題が残る。

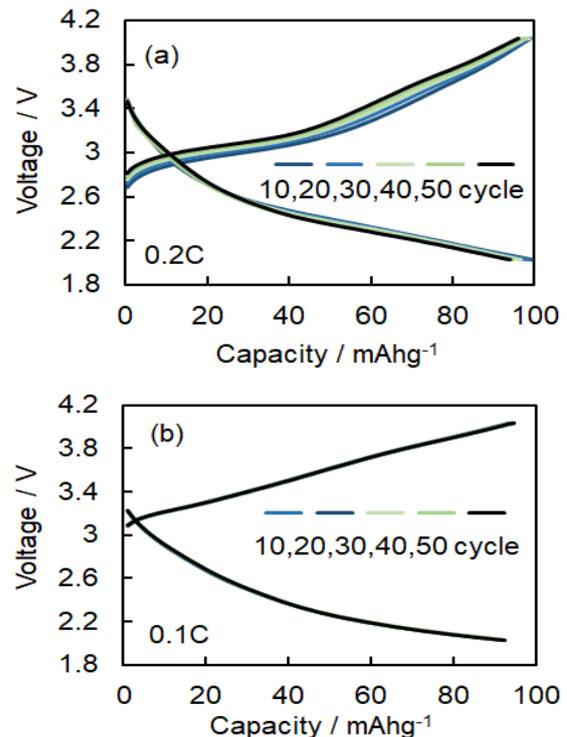


図 5 MnO_2 -Li 金属電池の充放電曲線
(a : 薄塗り電極 : $5mg\ cm^{-2}$, 0.2C、b : 厚塗り電極 $30mg\ cm^{-2}$, 0.1C)

参考文献

- 1) 特開平 05-283074.
- 2) 特開 2006-079883.
- 3) F. Jiao, P. G. Bruce, “Mesoporous Crystalline β - MnO_2 - a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries” *Advanced Materials*, 19, 657-660 (2007).
- 4) 特開 2005-216867.
- 5) 特開 2006-228439
- 6) Y. Shi, Y. Chen, L. Shi, K. Wang, B. Wang, L. Li, Y. Ma, Y. Li, Z. Sun, W. Ali, and S. Ding, “An Overview and Future Perspectives of Rechargeable Zinc Batteries”, *Small*, 16, 2000730 (2020).