

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 6月 20 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011（平成21年度～23年度）

課題番号：21560885

研究課題名（和文） 電解還元法を用いたナノ構造を有する新規マンガン系蓄電材料の作製

研究課題名（英文） Preparation of manganese oxides with nanosize structure for energy storage devices by electrochemical precipitation technic.

研究代表者

片倉 勝己（Katakura Katsumi）

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：80169466

研究成果の概要（和文）：

電解沈降法によって電極上に生成させた水酸化マンガンを用いて、その水酸化アルカリ中での電気化学挙動に関する知見を得ることに成功し、電気化学酸化によってアルカリ金属が挿入できることを確認した。また、アルミニウムとマンガンの電解共沈によって、Mn/Al LDHの薄膜を電極表面に直接合成することに成功した。この物質を出発物質とすることで、水酸化アルカリ水溶液中において Mn(II)/Mn(III)によると推定される可逆性の良いレドックス系を構築できる可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Electrochemical behavior of Mn(OH)₂ was successfully investigated using the electrochemically precipitated Mn(OH)₂. At the fast scan rate, reversible redox reaction proceeds among Mn(II)/Mn(III) system in KOH aq. accompanied with insertion and desorption of OH⁻ but no alkali metal ions. At the slow scan rate, electrochemical insertion of alkali metal ions into electrochemically precipitated Mn(OH)₂ was confirmed during electrochemical oxidation. Layered Manganese and aluminum double hydroxides (Mn/Al LDH), the interlayer spacing of 0.88 nm, were electrochemically synthesized on a Pt substrate by galvanostatic electrochemical reduction of Mn(NO₃)₂ and Al(NO₃)₃ aqueous solutions mixtures. Though the dissolution of Al³⁺ in the LDHs occurred at the first electrochemical oxidation in a 2 mol dm⁻³ KOH solution, reversible redox peaks at around -0.2V vs. Hg/HgO were observed after 2nd cycle of CVs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：電解沈降法、水酸化マンガン、LDH、正極材料、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

現在、我々人類は、自らがもたらした地球

規模での環境変動を抑制しながら文化的生活を維持していかねばならないという深刻

な問題に直面している。1997年の地球温暖化防止京都会議以来、二酸化炭素の排出による地球温暖化問題や化石燃料の枯渇によるエネルギー危機などが真剣に議論されるようになったが、楽観視できるような状況ではない。また、最近では食料や鉱物などの天然資源の枯渇問題も浮上しており、我々を取りまく非常に環境は厳しい。

このような状況の中、たとえば、エネルギー問題に関していえば、原子力や化石燃料に替わるエネルギー源として、太陽光やバイオマスといった自然エネルギー転換への機運が高まっている。しかしながら、こうした自然エネルギーの供給と我々のライフスタイルの中で消費されるエネルギーとの需給バランスが必ずしも一致しないため、必要な時に必要な場所でエネルギーが利用できるように、電気化学電池のような、エネルギーを一時的に蓄えて需給のバランスをとる緩衝機構（蓄電機構）が求められている。なかでも二次電池や電気化学キャパシタ等の電気化学的エネルギー変換システムは、エネルギー変換効率・携帯性・応答性等、全体バランスに優れており、最も有望視されており、サイクル寿命、エネルギー密度、出力密度といった電池性能と安全性の観点から、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池が実用二次電池としての地位を確立してきた。

しかしながら、高性能二次電池の代表であるリチウムイオン二次電池にはニッケルやコバルトといった高価で資源量が乏しい金属が多く使用されていることから、安価で豊富な材料への転換が求められており、たとえばオリビン鉄系材料なども視野にいれて高容量・長寿命化を目指した研究が行われている。しかしながら、電力貯蔵を前提とした場合、エネルギー密度の高さよりも、資源量が豊富で安価なことと取り扱いの容易さが求められることから、水溶液電解質を用いた二次電池が有用性見直す必要がある。

さて、我々に最もなじみ深いマンガン一次電池の正極材料でもあるマンガンは、日本周囲の海底にも多量に存在するなど比較的埋蔵量が多いことに加え、水中でも多くの酸化状態をとることから高性能水溶液系二次電池の材料として期待される資源である。しかしながら、このように魅力的なマンガンを用いた水溶液系二次電池は未だ報告例がなく、水酸化ニッケルを用いた水溶液系二次電池の開発が諸外国において研究が進められているのが実情である。電池分野で先端的役割を果たしてきた日本において、埋蔵量の多い資源を用いた高性能水溶液系二次電池に関

する基礎研究を実施することは、戦略的に極めて重要と言える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで本研究代表者が取り組んできたテーマである『水溶液中における電解還元沈降法を併用したLiMn₂O₄高性能リチウムイオン二次電池材料の新規作製』の特徴を応用することで、電池材料のナノ・マイクロスケールでの微細構造制御を行うとともに、基板上へ直接合成した電解沈降水酸化マンガンの水溶液中における電気化学的基礎データを取得し、水溶液系における新規マンガン系電極材料の合成につながる指針を得ることがその主たる目的である。

3. 研究の方法

研究の目的を達成するために、以下に示す通り、電解沈降法によって電極基板上に作製した水酸化マンガンの電気化学的酸化還元挙動に関する基礎的な知見を得るとともに、電池材料に適しているとされる層状構造を有するマンガン酸化物の電気化学的な合成を試み、その異種金属との複合水酸化物の合成を試み、電気化学的特性の評価を試みた。いずれの場合とも、電解沈降法による水酸化マンガンおよび複合水酸化物の電極基板への合成スキームは、Fig. 1に示す通りであり、白金板を電極基板として用い、これを白金対極と組み合わせて脱気された硝酸マンガンを含む水溶液中に浸して電解系を構築し、定電流下で一定時間、電解還元を行い作用極表面に電解沈降水酸化マンガン析出させた。

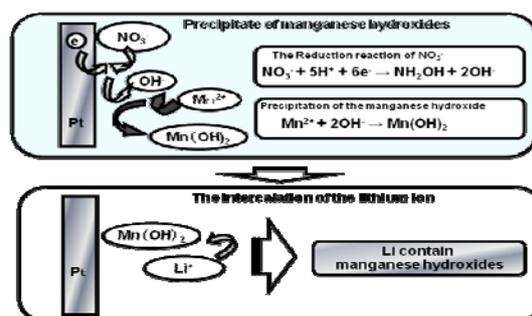


Fig. 1 The scheme of the preparation of electrochemically prepared spinel-LiMn₂O₄

1) 電解還元沈降水酸化マンガンの電気化学的挙動の検討

白金基板上に生成した電解沈降水酸化マンガンの水酸化アルカリ水溶液中における電気化学的挙動を、走査速度の異なる三角波ボルタンメトリおよびポテンシャルステップ法を用いて調べた。また、各酸化状態における電解沈降水酸化マンガンを用いたICPによる組成分析、走査型電子顕微鏡による形状観察、そしてX線回折

装置による結晶構造評価によってそのキャラクター化を試みた。

2) 電解還元沈降法によるマンガン-アルミニウム系複合水酸化物の合成とその電気化学的挙動の検討

電解沈降法による水酸化マンガンと水酸化アルミニウムの同時析出による複合水酸化物の合成およびそのキャラクター化を試みた。電解液には硝酸マンガンおよび硝酸アルミニウムを種々の比率で混合した水溶液中を用いて、電解沈降条件が生成物の性状に及ぼす影響を検討すると共に、その電気化学的酸化還元挙動の検討とキャラクター化を行った。

4. 研究成果

1) 電解還元沈降水酸化マンガンの電気化学的挙動

研究代表者は、電流密度と硝酸マンガン濃度が電極表面に形成する水酸化マンガンの性状、形状そして大きさに及ぼす影響について報告してきた。本研究では、結晶性の良い平均粒子が $0.83 \mu\text{m}$ の均一な水酸化マンガンを作成し、その 2 mol dm^{-3} の LiOH, KOH, NaOH 水溶液中におけるその電気化学的挙動を検討した。

KOH および NaOH 水溶液中では、走査速度が 50 mV/s と速い場合、Fig.2 に示すように第1サイクルのアノード走査において 0 V 付近から酸化電流が流れ始め、その後プラトーを示したのち、カソード走査で還元ピーク電流が確認された。2サイクル目以降は、 -0.3 と -0.15 V にそれぞれ対となる可逆性の良いレドックス電流が継続して観察されたが、サイクル数が増加するに伴って減少した。

この酸化還元ピーク電位が溶液 pH に対して -60 mV/pH の傾きで変化すること、

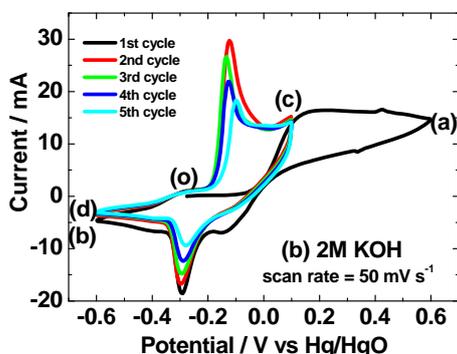


Fig. 2 The cyclic voltammograms of the $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Pt}$ electrode in 2 mol dm^{-3} KOH aq. under Ar atmosphere at 50 mV s^{-1}

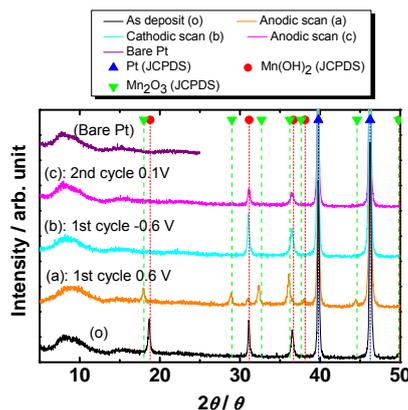


Fig. 3 XRD patterns of the electrochemically precipitated $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Pt}$ electrodes in 2 mol dm^{-3} KOH aq

さらには水酸化マンガンへのアルカリ金属の挿入および脱離が確認できなかったことから、水酸化物イオンの挿入と脱離によって電荷バランスをとりながら、 $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III})$ の酸化還元反応が進行しているものと推定された。水酸化リチウムを用いた場合、このような可逆性の良い酸化還元対は確認されなかった。

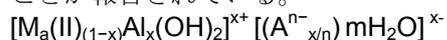
一方、走査速度を 10 mV/min と遅くした場合、第1サイクル目のアノード走査において酸化ピーク電流が観察され、その後のカソード走査において小さな還元ピークが認められた。電位ステップによって各電位で定常状態まで保持した後の生成物には、マンガンに対するモル比にしておよそ 0.2 程度のアルカリ金属が含まれていることが確認され、その量は酸化電気量と良く相関していることがわかり、その速度は遅いながらも水酸化マンガンの酸化過程においてアルカリ金属の挿入が確認できた。しかしながら酸化生成物の XRD パターンはアモルファスであり、その構造特定には至らなかった。また、この物質は2サイクル目以降、可逆的な酸化還元反応を示さず、そのままでは電極材料としては利用できないもの判断した。

2) 電解還元沈降法によるマンガン-アルミニウム系複合水酸化物の合成とその電気化学的挙動

硝酸アルミニウムと硝酸マンガンの混合比を変えた電解液から得られた生成物の XRD パターンを、Fig.4 に示す。電解液が $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ だけの場合、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ のピークしか観察されていないが、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ との混合液からは、 10.0° と 20.2° 付近に強いピークを有する物質が得られた。電解沈降生成物の質量は、濃度によって変化したもののマンガン濃度が高いほど多くなる傾向が認められたが、回折ピーク強度は $\text{Mn}:\text{Al}$ が $1:1$ の時に最も大

きくなる傾向が認められる。また、組成の異なる電解液から電解沈降させて得られた生成物の組成分析を行ったところ、電解液組成と同程度のアルミニウムが含まれていることが確認された。LDH 構造に認められる 38° 、 58.5° 付近の a b 軸由来の面に基づくピークは確認されなかったものの、 10.0° と 20.2° 付近以外、Ni 基板に帰属される回折ピーク以外観察されないことから、混合溶液の電解還元によって Ni 基板上に生成した物質は、硝酸イオンを相間に有する Mn-Al 系層状複合水酸化物 (LDH) と推定される物質が生成しているものと推定した。

一般に、LDH は、以下のような組成式を示すことが報告されている。



ここで、 M_a が 2 価イオンで、Al が三価イオンであり、各イオンがそれぞれ 6 個の水酸化物イオンに囲まれて八面体を構成し、それらが互いに稜を共有してシートを形成し、シート内に三価金属が存在する場合に電荷を補償するためにアニオンと水が入った状態で層状構造を形成していると考えられている。通常、三価金属が二価金属と置換する割合は 0.2-0.33 とされている。

一方、本研究で合成した LDH と推定される生成物は、XRD において Al:Mn=1:1 の電解質から得られた際に、層状構造に起因すると考えられる回折強度が最も強く得られていることに加え、全領域に渡って Al の存在比が浴組成とほぼ等しいことから、上記量論限度を超えた LDH が生成しているか、アモルファス状のアルミ水酸化物が生成しているものと推定された。なお、相間にアニオンが存在する場合、浴組成から NO_3^- あるいは電解還元によって生成した NO^- であると考えられる。本研究で得られた LDH 様物質の構造および組成には不明な点は多く、仮に両論限界を超えた LDH が生成しているとするれば極めて興味深い現象であり、構造面からのより詳細な検討が望まれる。

得られた LDH の SEM 像を Fig. 5 に示す。図からも薄膜状の電解沈降 Mn-Al 系層状複合水酸化物 (LDH) が基板に対して c 軸が垂直に配向して電極表面上に生成しているものと判断できる。

得られた電解沈降マンガン LDH 状物質の 2MKOH 中での CV では、初期サイクルと 2 サイクル目以降では、挙動が異なるものの、2 サイクル目以降電流値が増大した後ゆるやかに減少する傾向が認められた。組成の異なる電解液から得られた試料電極について、最大電流が得られた 4-6 サイクル目の CV を Fig.6 に示す。電流を試料中の単位 Mn 質量当

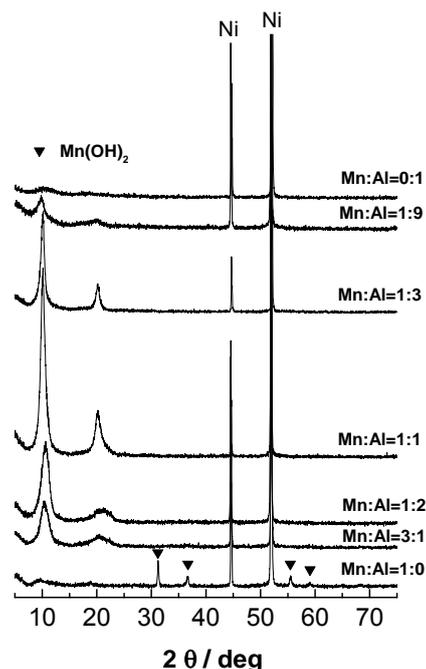


Fig. 4 XRD patterns of the electrochemically co-precipitated manganese and aluminum hydroxides.

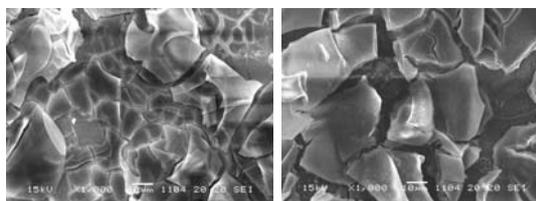


Fig. 5 SEM images of the electrochemically precipitated Mn/Al LDH (a)Mn:Al =1:1. (b)Mn:Al=1:3

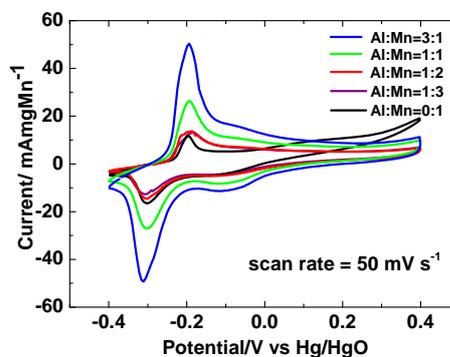


Fig. 6 Cyclic voltammograms of the electrochemically coprecipitated Mn/Al LDH in $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$.

りに規格化したところ、濃度比が 1:3 のときに最も酸化還元電流が大きくなった。しかしながら、CV を繰り返すとアルミニウムが溶解する現象が確認された。

一般に、Mn/Al LDH は、その取り扱いの困難さからその報告例は少なく、その電気化学的挙動に関する報告例はない。このことから、本研究で得られた結果は大変興味深いものであり、層状構造を有するマンガン酸化物系二次電池の開発に一定の役割を果たすことが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

(投稿中 1 件)

[学会発表] (計 7 件)

- ① C. Obayashi, Y. Kajiki, H. Yamada, K. Katakura and Z. Ogumi, "Electrochemical behavior of electrochemically precipitated manganese hydroxides", 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), 2012 6/19 (Korea)
- ② 大林千紘, 石坂 充, 小西隆喜, 梶木良之, 山田裕久, 片倉勝己, "電解沈降層状複合水酸化マンガンの電気化学的挙動", 電気化学学会第 79 回大会, 2012, 3/29 (浜松)
- ③ 片倉勝己, 石坂 充, 大林千紘, 中尾光彦, 山田裕久, "アルミニウム含有酸化マンガンの合成とその酸化還元挙動", 第 52 回電池討論会, 2011 10/20 (東京)
- ④ 梶木良之, 小西隆喜, 中尾光彦, 山田裕久, 片倉勝己, "アルミニウム含有酸化マンガンの合成とその電気化学挙動", 電気化学学会第 78 回大会, 2011 3/29 (横浜)
- ⑤ K. Katakura, Y. Kajiki, H. Yamada, and Z. Ogumi, "Lithium Insertion into Electrochemically Precipitated Manganese Hydroxide", 218th ECS Meeting, 2010 10/12 (Las Vegas, USA)
- ⑥ 梶木良之, 片倉勝己, 小久見 善八, "電解沈降水酸化マンガンへの電気化学的リチウム挿入", 2010 年 電気化学学会第 77 回大会, 2010 3/30 (富山)
- ⑦ K. Katakura, Y. Kajiki, and Z. Ogumi, "Lithium Insertion into Electrochemically Precipitated Manganese Hydroxide", 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, 2009 11/28 (Tokyo)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片倉 勝己 (Katakura Katsumi)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・

教授

研究者番号 : 80169466

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし