

炭酸マンガンの熱分解・酸処理による γ - MnO_2 の生成と放電性能

武内 康正・梅田 孝男・加納 源太郎

Formation of γ - MnO_2 by Acid-treatment of Pyrolyzed Product of MnCO_3 and Its Discharge Performance

Yasumasa TAKEUCHI, Takao UMEDA and Gentaro KANO

γ type- MnO_2 samples have been prepared by an acid-treatment of the pyrolyzed product of MnCO_3 , i.e., α - Mn_2O_3 with a small amount of amorphous MnO_2 and MnCO_3 using 0.03 ~ 3.0N H_2SO_4 or HNO_3 aqueous solution at 90°C for 10min~24hr. The chemical composition and crystal phase of the Mn (IV) oxides obtained through a disproportionation reaction of α - Mn_2O_3 were affected by the kind and the concentration of the acids depending on the reaction time. The watt-hour capacity of the samples in 9 M KOH-1 M ZnO solution was related closely to the crystallinity of γ -phase and the fraction of β -phase in the solid matrix.

1. 緒 言

天然産の高品位二酸化マンガン、電解および化学合成による二酸化マンガンは、それぞれ水・非水系電池の正極活物質として広く用いられてきたが、電池の高性能化、有効かつ選択的な二酸化マンガン種の利用などの面から人工二酸化マンガンの需要が増加する傾向にある。このうち、電解二酸化マンガンについては製造プロセスを含めて、その物性や活性度評価が広く行なわれてきたが、化学合成二酸化マンガンに関する情報は極めて少ない^{1)~3)}。

本研究では、炭酸マンガンの熱分解・酸処理による二酸化マンガンの生成プロセスに焦点をあて、特に酸処理条件と生成物の化学組成や結晶構造との関係、それらがアルカリ水溶液中での放電性能に与える影響などについて検討した。その結果、2, 3の興味ある知見を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

2. 1 炭酸マンガンの熱分解

図1の熱分解装置（炉心径42mm）を用い、予め600°Cで8時間熱処理した多孔質ニッケル製ポート（90mm×20mm×25mm）に炭酸マンガン粉末（試薬特級、粒径37 μm 以下）を秤取し、濃硫酸お

よび固体水酸化カリウム充填塔を通した空気を500ml/minで送気しながら25℃/minで400℃まで昇温，4時間熱分解を行なった。ついで，室温まで放冷し試料を粉碎したのち，400℃で4時間，同様の処理を繰り返し粗マンガン酸化物を得た。

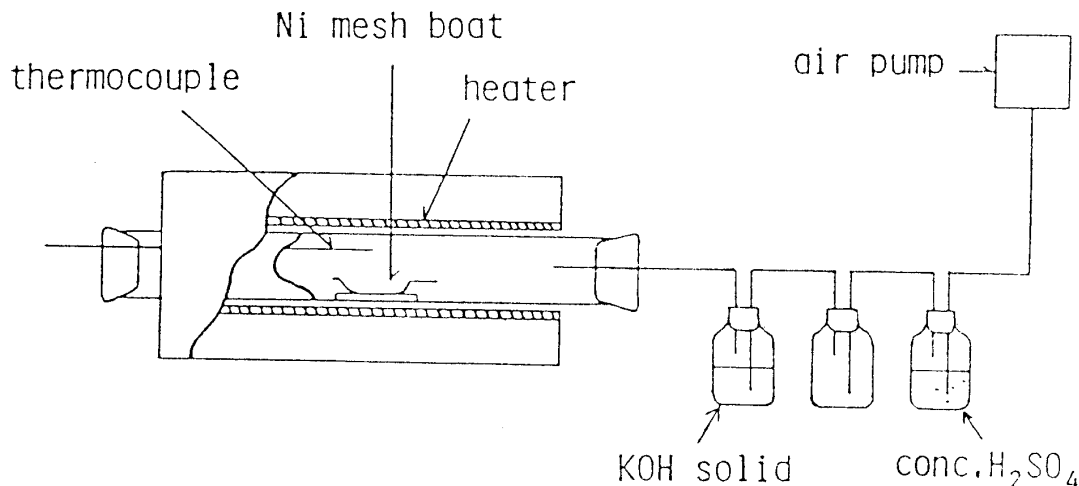


Fig.1 Schematic diagram for the thermal decomposition of Manganese carbonate

2. 2 粗マンガン酸化物の酸処理

所定濃度（0.03～3.0N）の硫酸または硝酸水溶液200mlを容量1ℓの四ツ口フラスコにとり，油浴中で90±1℃に保持し，粗マンガン酸化物5.0gを投入し，10分～24時間処理した。この間，送気して液攪拌を行ない，またフラスコ上部に還流器を取り付け酸濃度の変化をおさえるようにした。所定時間後，フラスコを取り出し，0℃まで急冷して反応を終了させた。生成物はガラスフィルターで吸引濾過し，約70℃の温水で繰り返し洗浄したのち，アスピレータで3日間吸引，最後に約110℃で24時間乾燥した。得られたマンガン酸化物は200mesh以下に粉碎して実験に供した。

2. 3 マンガン酸化物の物性測定

X線回折図を参考にして，マンガン酸化物中に含まれるマンガン種は MnO_2 と Mn_2O_3 であると仮定して，各試料の化学組成を求めた。化学分析による全マンガン量 M （w/o）は，試料中の実質 MnO_2 量を a （w/o）， Mn_2O_3 量を b （w/o）とすると； $M = 55a/87 + 2 \times 55b/158$ と表現できる。また，シュウ酸ソーダ法による有効二酸化マンガン量を m （w/o）とすると； $m = a + 87b/158$ で表わせる。これらの関係から試料に含まれる MnO_2 （w/o）， Mn_2O_3 （w/o）および MnO_x と表現する場合の X 値は，それぞれ次のように表わすことができる。

$$\text{MnO}_2 \text{ (w/o)} = 2m - 87M/55$$

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ (w/o)} = 158(M - 55m/87)/55$$

$$X = 1 + 55m/87M$$

ここでは，各試料の全マンガン量および有効二酸化マンガン量を分析により求め，上記関係から各試料の化学組成を求めた。

粉末X線回折は日本電子製JRX-12VAを用い、X-ray ; $\text{CrK}\alpha$, 32KV, 100mA, Scale factor ; 800 cps, Multiplier ; 1, Time constant ; 1, Scan speed ; $1^\circ/\text{min}$, Slit ; $S_1 : 1^\circ$, $S_2 : 0.2\text{mm}$, $S_3 : 1^\circ$ とした。

放電実験は前報⁴⁾に準じ、マンガン(IV)酸化物500mgとグラファイト粉末400mgを混合、50 kg/cm^2 で加圧成型したものを正極とし、対極：Zn板、電解液：9 MKOH-1 MZnO水溶液、参照電極：Hg/HgO, 25°C とし、5 mAの定電流放電を行なった。

3. 結果と考察

炭酸マンガンの熱分解生成物である粗マンガン酸化物(X値：約1.6)を各種濃度の硫酸または硝酸水溶液を用いて、2時間処理して得た生成物のX値および MnO_2 (w/o)を酸濃度に対してプロットした結果を図2に示す。酸の種類を問わず、酸濃度の増大とともにX値および MnO_2 (w/o)は直線的に増大し、0.3N程度で MnO_2 含有量が約80%、X値が1.90のマンガン(IV)酸化物が得られた。更に酸濃度を増しても生成物の酸化度はほとんど変らなかった。

図3に粗マンガン酸化物およびそれを各種濃度の硫酸で2時間処理して得た試料のX線回折図を示す。粗マンガン酸化物は主として α - Mn_2O_3 からなるが、無定形の MnO_2 の存在を示すピークも認められる。この粗マンガン酸化物が酸水溶液に接すると、硫酸濃度0.03Nでは MnCO_3 のピークは消失し、 α - Mn_2O_3 のピーク強度が大きくなる。0.1Nでは α - Mn_2O_3 のピークは減衰し、 γ 型 MnO_2 に相当するピークが現われ、0.2Nでは α - Mn_2O_3 のピークは完全に消失して γ - MnO_2 の4本の特性ピークのみが観察される。このような α - Mn_2O_3 から γ - MnO_2 への変化は、図2に示した試料の酸化度の増加とよく対応している。硝酸を用いた場合も同様の相変化が認められた。すなわち、酸処理により粗マンガン酸化物粒子内の MnCO_3 がまず溶出し、ついで α - Mn_2O_3 の自己酸化還元反応

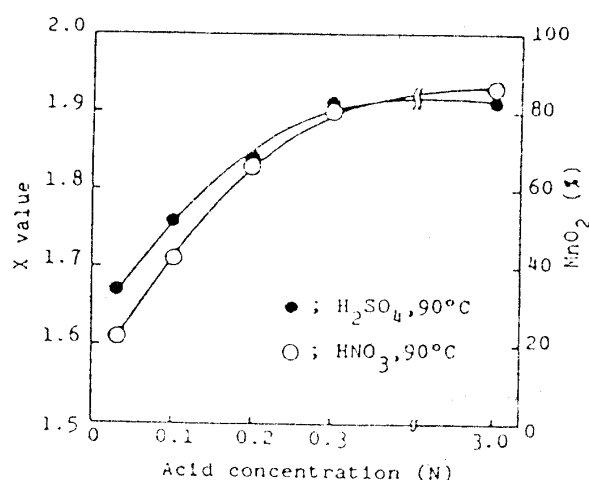


Fig. 2 Effect of acid concentration on the X value and MnO_2 (%)

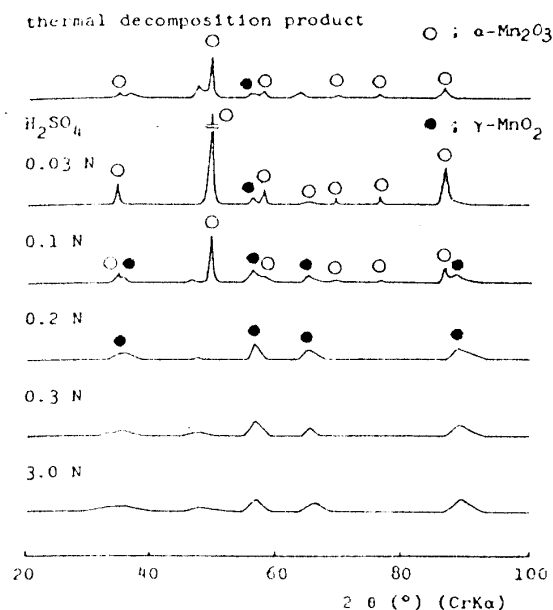
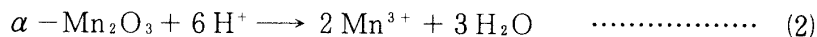


Fig. 3 Effect of acid concentration on the X-ray diffraction pattern of the acid treated manganese oxide samples

が起り、 γ - MnO_2 が生成する。このことは反応溶液中の $\text{Mn}(\text{II})$ の定量からも裏付けられた。

次に比較的高濃度の硫酸または硝酸を用い、処理時間を変えて得られたマンガン酸化物の化学組成や構造を調べた。図4は、生成物の MnO_2 (w/o) と処理時間との関係をプロットしたものである。粗マンガン酸化物の MnO_2 含有量は30%程度と見積られるが、硫酸・硝酸を問わず10分間の処理で MnO_2 含有量は80%に増大し、その後時間とともにゆるやかに増加する。図5は処理時間を変えて得たマンガン酸化物のX線回折図である。いずれの酸においても、10分間の処理で α - Mn_2O_3 のピークは完全に消失して γ - MnO_2 の4本の特性ピークのみが観察されることから、プロトン濃度の増加が反応(1)を促進し γ - MnO_2 の生成を加速したことがわかる。しかし、硫酸を用いた場合、処理時間が8時間を超えるあたりから試料のX線回折図に変化が現われ、24時間処理の試料では γ - MnO_2 の4本のピークのうち(110)面のそれが減衰し、その他のピークは低角側へシフトすると同時に、 β 型 MnO_2 に由来するピークも観察された。このような構造変化は、硝酸水溶液の場合には全く認められなかった。

前述のように、 α - Mn_2O_3 は酸水溶液に接すると不均化を起こすが、そのプロセスは Mn^{3+} イオンを介して次のように2段階で進行すると考えられる。



この溶出した Mn^{3+} イオンは酸の種類および濃度によって異なる挙動を示し、高濃度の硫酸水溶液中では $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ なる平衡と関係して安定化する。すなわち、高硫酸濃度下では Mn^{3+} イオンの安定化により反応(3)が緩慢となる。長時間処理による固相

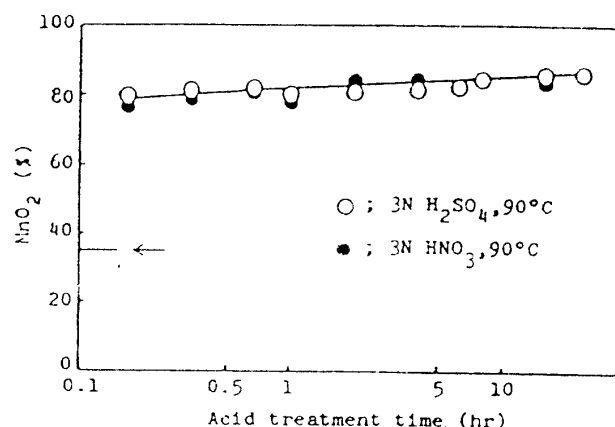


Fig. 4 Effect of acid treatment time on the MnO_2 (%)

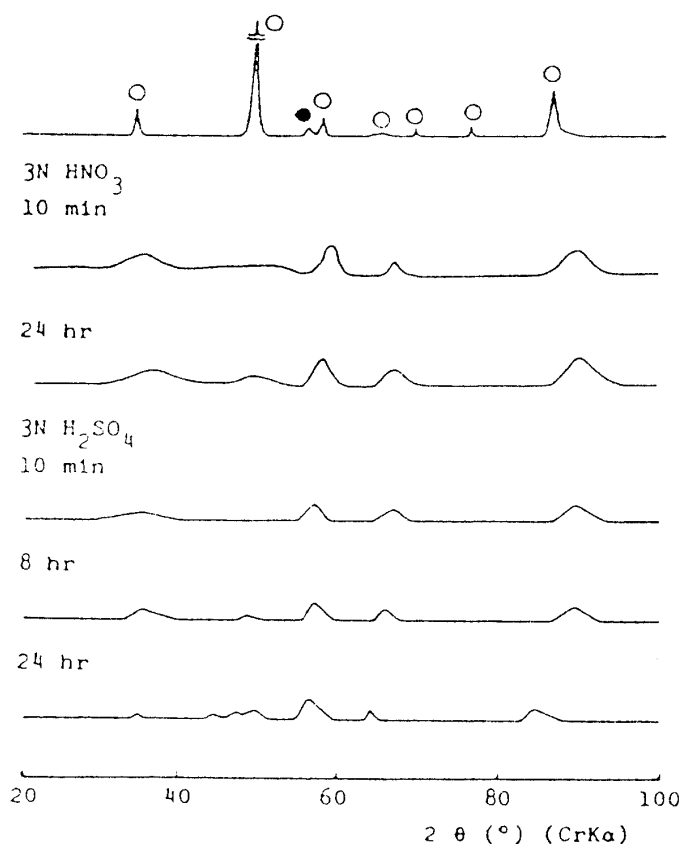


Fig. 5 X-ray diffraction pattern change of the manganese oxide sample due to acid treatment time

中の β 相分率の増大は、溶液中に滞留する $\text{Mn}^{3+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ と MnO_2 マトリックスとのなんらかの相互作用によると考えられる。硝酸水溶液中では Mn^{3+} イオンによる反応律速を伴わないため、反応(1)が直接進行したと考えられる。

ここで、本実験で得た二酸化マンガンの特性を構造面から考察する。 Mn(IV) 酸化物は骨格となる $[\text{MnO}_6]$ 8面体の結合様式により pyrolusite (β - MnO_2), ramsdellite, nustite (所謂 γ - MnO_2) など種々の結晶変態を生ずる。R.G.Burns ら⁵⁾による結晶モデルを図6に示す。

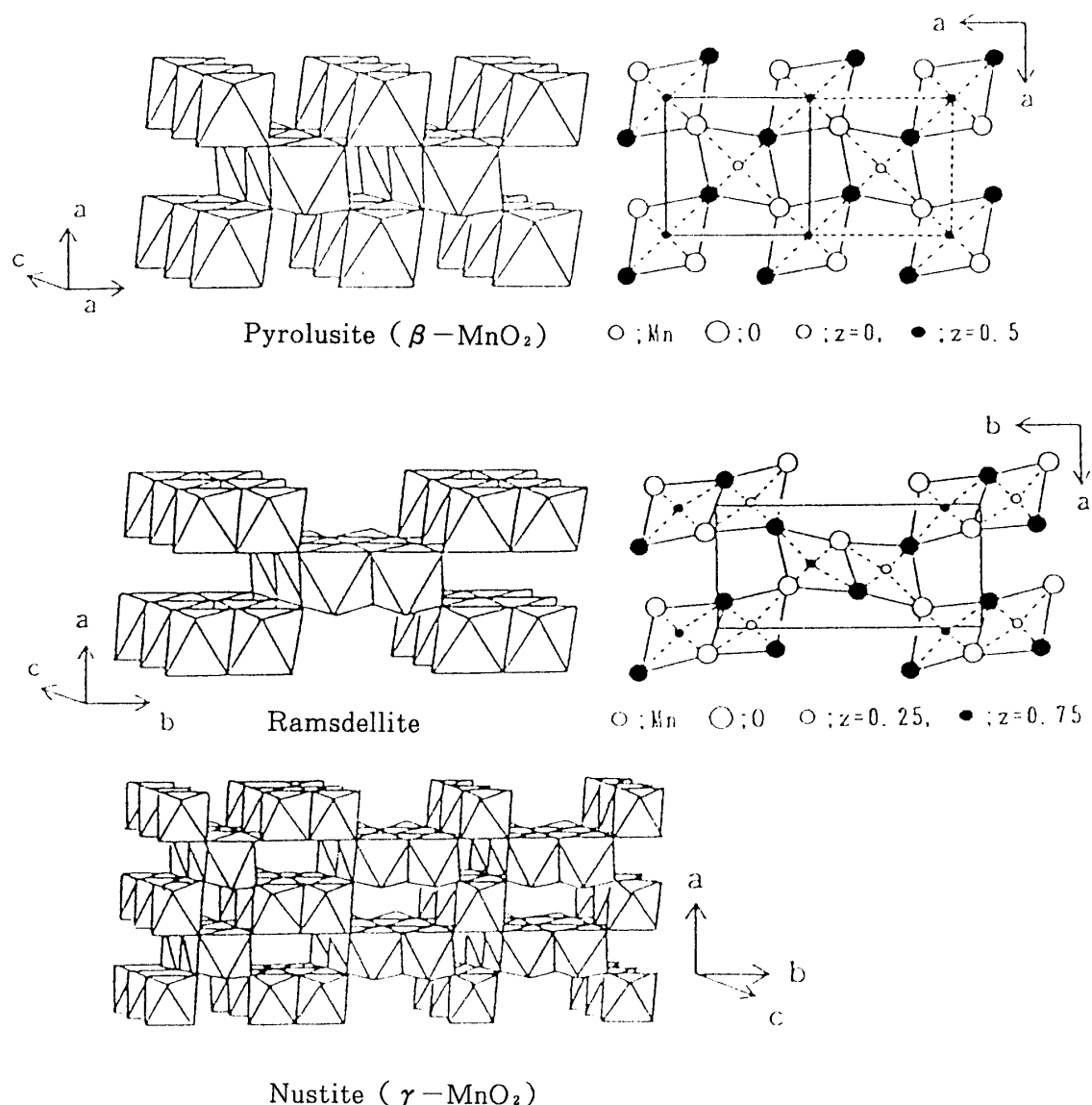


Fig. 6 Crystal model of Pyrolusite, Ramsdellite and Nustite

β - MnO_2 はルチル型結晶に属し、 $[\text{MnO}_6]$ 8面体は隣接する2箇の酸素を共有して $[\text{MnO}_5]$ のシングル鎖を形式し、C軸方向に積み重なっている。また $[\text{MnO}_6]$ 8面体のシングル鎖は隣接する8面体とコーナーの酸素を共有して互いに交差結合をなし正方晶を与える。 β - MnO_2 は最も化学量論組成に近く、含有水量も僅少であり、アルカリ水溶液中では電気化学的に不活性であることが認められている⁵⁾。Ramsdelliteは2箇の8面体が稜を共有してひとつのユニットと

っており、その二重鎖がC軸に平行に連なっている。このユニットは隣接したユニットと1個の酸素を共有して斜方晶を与える。図にみられるように、Mnによって占められていない8面体サイトはC軸にそって、 β - MnO_2 では $[1 \times 1]$ 、Ramsdelliteでは $[1 \times 2]$ のトンネルを形成している。NustiteはRamsdellite相にPyrolusite相が不規則に混入したものである。従って結晶格子が無秩序に配列し $[1 \times 1]$ と $[1 \times 2]$ のトンネルにも規則性がないため、欠陥や空孔を生じ非化学量論的性質を示す。また、格子内にO-Hの形でとりこまれた構造水をもつため、プロトンの固相内拡散が容易であり電気化学的活性も高いとされている。 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液のアノード酸化によって得られる電解二酸化マンガン(EMD)はこの γ 型に属する。本実験および前報^{6,7)}の結果から、酸処理によるMn(IV)酸化物は γ 型と同定できるが、EMDと比較すると結晶性が悪く、多孔質で構造水の含有量も少ないという特徴をもっている。

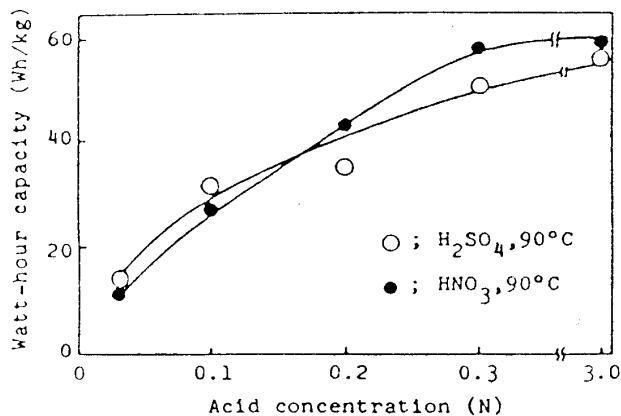


Fig. 7 Relationship between watt-hour capacity and the acid concentration

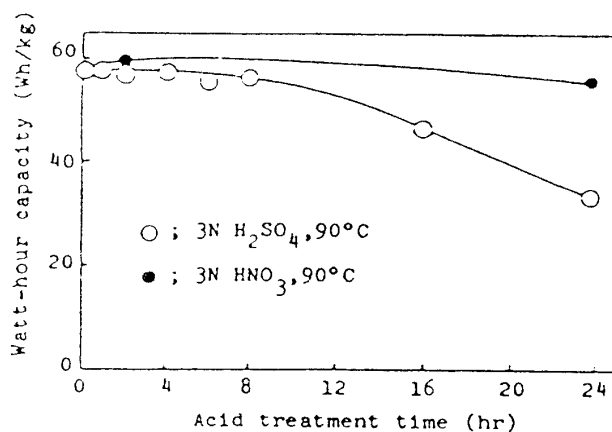


Fig. 8 Relationship between watt-hour capacity and the acid treatment time

4. 結 言

炭酸マンガンの熱分解・酸処理による γ - MnO_2 の生成とアルカリ水溶液中における放電性能を検討した結果を要約すると次のようである。

図7および図8は、マンガン酸化物のアルカリ水溶液中での放電曲線から算出した試料1kg当りのWh容量⁶⁾を酸濃度および処理時間に対してプロットしたものである。処理時間を一定(2時間)として酸濃度を高くすると、試料のWh容量は逐次増大する。これは酸濃度が高くなるほど酸化度が高く、比較的結晶性のよい γ 型の MnO_2 が生成し、放電時におけるプロトン-電子の固相内拡散が容易に進行したことに対応している。一方、酸濃度を一定(3N)として処理時間を変えた場合、試料のWh容量は硝酸では大きい変化は認められないが、硫酸を用いた場合には数時間を超えると試料のWh容量が逐次減少し、24時間処理では約50%の容量低下をきたす。これは MnO_2 マトリックス中に不活性な β 相の濃度が逐次増加し、放電に伴うプロトン-電子の固相内拡散が抑制されたことによると考えられる。

- 1) 炭酸マンガンを空气中, 400°C で処理すると, 少量の未分解 MnCO_3 および無定形の MnO_2 を含む α - Mn_2O_3 が得られた。
- 2) この粗マンガ酸化物は, 硫酸または硝酸水溶液中 90°C で 2 時間処理すると, いずれの酸を用いても 0.3N 以上の濃度で γ - MnO_2 を生成した。
- 3) 3 N 硫酸水溶液中 90°C で処理した場合, 処理時間が長くなるにつれて γ - MnO_2 マトリックス中に β 相成分が増加することを認めた。
- 4) 放電性能を表わす Wh 容量は MnO_2 の含有量が高く, γ 相が比較的発達した試料において大きかった。また, γ - MnO_2 マトリックス中の β 相成分の増大に伴って Wh 容量が大きく低下することを認めた。

参 考 文 献

- 1) 田村英雄, “二酸化マンガと電池”, 日本乾電池工業会, p. 129 (1971)
- 2) 高橋樟彦, “電池技術”, 電池技術委員会, p. 10 (1981)
- 3) G. Kano, “Mem. Fac. Eng.” 34, p. 163 (1986)
- 4) G. Kano, M. Takashima and M. Takaoka, “Manganese Dioxide Symposium”, Vol. 2, p. 134 (1980)
- 5) R. G. Burns and Y. M. Burns, “Manganese Dioxide Symposium”, Vol. 1, p. 306 (1975)
- 6) G. Kano, Y. Takeuchi and M. Takashima, “Battery Material Symposium”, Vol. 2, p. 289 (1985)
- 7) 加納源太郎, 武内康正, “福井大工報”, 34, p. 1 (1986)

(平成 3 年 10 月 31 日受理)