

電解酸化マンガン(IV)の熱分解

佐藤 誠・松木健三・遠藤孝志・山本ひさ

工学部 応用化学科
(昭和53年9月26日受理)

1. 緒言

酸化マンガン(IV)は電池活物質として興味ある物質であるため、これまで多数の研究がなされてきた。¹⁾最近是非水有機電解質を用いたリチウム電池の正極材料としても注目されている。²⁾³⁾

酸化マンガン(IV)の結晶形には多数の変態があるが、 γ 形の結晶(ramsdellite 類似相)である電解酸化マンガン(IV)(以下EMDと略す)は、水溶液中で著しく電気化学的に活性である。この電池の放電過電圧を支配する因子としては、その結晶形とともに結晶内に存在する水分、いわゆる結合水的作用が注目されており、結晶構造と放電反応とは密接な関係を有することを示している。

EMD(γ - MnO_2)を空气中で加熱すると、 γ - $\text{MnO}_2 \rightarrow \beta$ - $\text{MnO}_2 \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3 と転位することはよく知られており、この転位速度によって結晶相の分析なども試みられている。⁴⁾さらに、熱重量分析により放電反応生成物を類推し、放電機構なども論じられている。⁵⁾しかし、これまでEMDの電解製造条件と熱分析法とを関連させての研究は行なわれていない。

本研究は、電解条件とEMDの構造に関する知見を得るために、硫酸酸性硫酸マンガン水溶液から、浴組成および浴温を変え、アノード電位を制御して電析させたEMDについて、熱重量分析(TGA)、示差熱分析(DTA)を行なったものである。また、熱分解生成物は、化学分析、X線回折および赤外分光分析などによって調べた。

2. 実験法

2.1 試料

電析条件をTable 1に示した。すなわち、浴組成、浴温度を種々変え、ポテンシヨスタ

Table 1. Electrolytic condition

Electrolyte	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MnSO}_4 \quad 25 \sim 200\text{g/l} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 0 \sim 134\text{g/l} \end{array} \right.$
Temperature	30°~90°C
Anodic potential	0.8V vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /N-H ₂ SO ₄
Substrate electrode	Pt plate

ット（北斗電工製 101 A 型）によりアノード電位を規制し、白金板電極上に酸化マンガン（IV）を析出させた。なお、硫酸第一水銀電極に対して設定したアノード電位 0.8 V は、その分極曲線において、酸素発生電位より十分低く、かつ電析速度が最大である電位である。電解により減少する Mn^{2+} イオンの濃度は、分析することにより、初濃度の 80% 以内に調節した。

EMD を約 1 mm の厚さに析出させた後白金電極からはく離し、蒸留水で洗浄し室温で乾燥させた。それを粉碎し、再度十分に蒸留水で洗浄し、室温乾燥後五酸化リンデシケーター中に保存した。

2.2 装置および測定法

TGA, DTA の測定は理学電機製 8002 型示差熱テンピンにより、基準物質として α -アルミナを用い、空気および窒素気流中（15ml/min）、昇温速度 5 °C/min とした。なお、試料はメノウの乳鉢で粉碎した。

X線回折は、理学電機 D-8 C 形 X線回折装置を用い粉末法によった。測定条件は、対陰極 Fe、フィルター Mn、電圧 30kV、電流 10mA、走査速度 4 °/min である。

赤外分光分析は、日立 EPI-S 2 形を用い、KBr 錠剤法によった。

2.3 化学分析

EMD の有効酸素の定量は、硫酸鉄（II）法を、また金属マンガンは、過ヨウ素酸銀カリウムにより過マンガン酸とし、波長 530nm で比色定量（島津—ボッシュ・ロム・スペクトロニック 20）により求め、 MnO_x を決定した。ここで X は有効酸素である。

3. 結果および考察

3.1 電析条件と物理化学的構造

Table 2 に、EMD の電析条件と、得られた試料の化学組成 MnO_x を示した。以下に試料番号で電析条件を示す。

試料 1 は、工業電解浴組成、浴温度で調整したものである。表から、この条件を大きく変えない限り、EMD は $MnO_{1.98 \pm 0.01}$ を与えることがわかる。しかし、硫酸を加えない場合（試料 7, 10）、および硫酸マンガン濃度を濃くすると（試料 11, 13）有効酸素量は減少する。

Fig. 1 は、それぞれの試料の X線回折図である。図において、試料 1 の回折図に記した回折線の位置と結晶面は、ASTM カード（14-644）、De Wolff⁶⁾ および西沢ら⁷⁾ の文献をもとに、EMD に特徴的であるものを示した。このように、試料 1 は化学組成と X線の構造から EMD の基準物質と考えてよいであろう。

各試料について回折線をみると、相対強度および回折像が鋭いか散漫であるかが違う程度であり、その位置からいずれの結晶相も γ 形であることがわかる。しかし、試料 5, 7, 12 については、回折線の強度が著しく低くなるか、または消滅しその位置も低角側に变化している。この場合の試料は、浴温 90 °C で、浴組成を試料 1 の条件から大きくずらしたところで電析させたものである。しかし、浴温 70 °C 以下では、90 °C の場合と同

Table 2. Electrolytic condition and chemical composition of products

Sample No.	Bath composition		Bath temp. (°C)	MnOx X value
	H ₂ SO ₄ (g/l)	MnSO ₄ (g/l)		
1	33.5	100	90	1.98
2	//	//	70	//
3	//	//	50	//
4	//	//	30	1.99
5	134	//	90	1.98
6	67	//	//	//
7	0	//	//	1.94
8	134	//	50	1.98
9	67	//	//	//
10	0	//	//	1.96
11	33.5	200	90	1.97
12	//	25	//	1.98
13	//	200	//	1.96
14	//	25	//	1.98

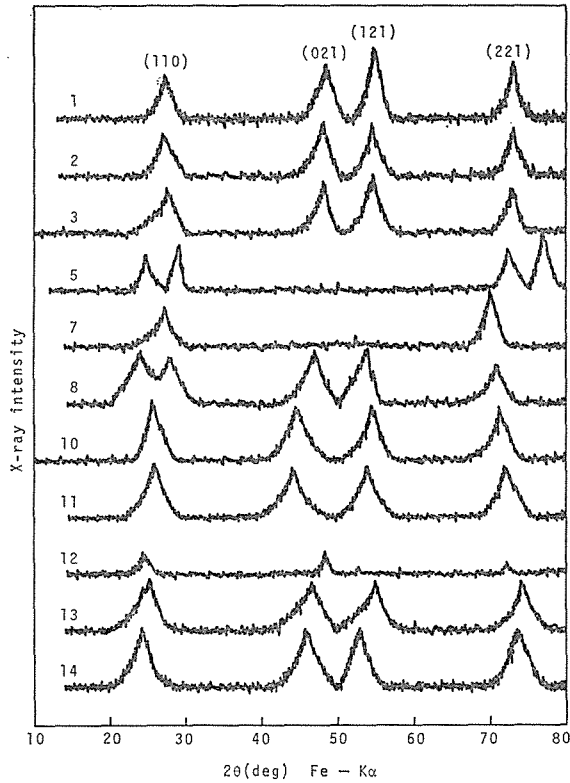


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of EMD prepared at various electrolytic conditions.

じように浴組成を変えて作成した試料でも、試料1の回折線を与える。これは、90°C付近の高温浴では結晶相におよぼす浴組成の影響が大きくなることを示すものであり、したがって、高温浴では浴組成の管理がより重要であると考えられる。

3.2 TGA および DTA 曲線

Table 2 の各条件で調製した試料について求めた TGA, DTA 曲線は、いずれも類似の傾向を示すので、例として、試料 1, 3 すなわち、工業的浴組成で浴温を変えて電析させて得た試料についての結果を、それぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示した。

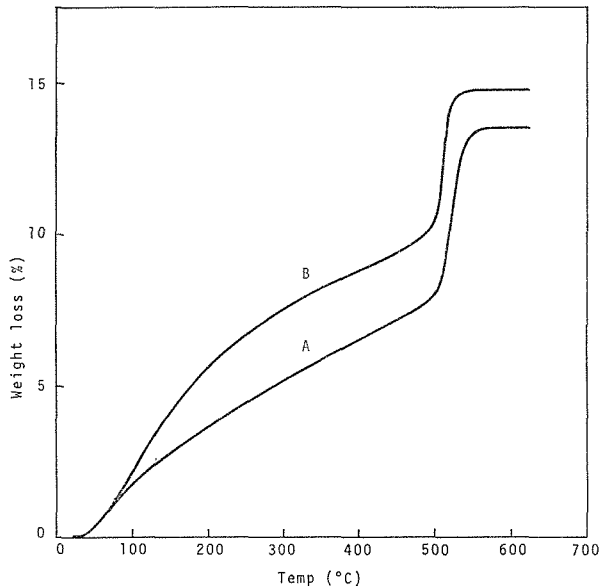


Fig. 2 TGA curves of EMD at the heating rate of 5 °C/min in air

Electrolytic condition : —

A : MnSO₄ 100g/l, H₂SO₄ 33.5g/l, 90 °C

B : MnSO₄ 100g/l, H₂SO₄ 33.5g/l, 50 °C

Fig. 2 は空气中で測定した TGA 曲線である。室温から 600°C 付近まで昇温させると、重量の急変点が 2 か所にみられる。500°C 付近での急激な減少は、試料の化学分析の結果から、酸化マンガン(Ⅲ) (MnO_{1.5}) への転位反応に相当するが、それ以下の温度での減量率は試料によって異なる。すなわち、低温浴から製造した試料の減量率が大きく、特に 200°C 付近までの分解速度への影響が著しい。

各試料について測定した TGA 曲線の勾配から、EMD の熱分解反応は三段階に進むことがわかった。すなわち、第 1 段階 40°C ~ (110° ~ 120°C)、第 2 段階 (110° ~ 120°C) ~ (400° ~ 420°C)、第 3 段階 (400° ~ 420°C) ~ (530° ~ 550°C) である。

各々の TGA 曲線を電析条件と関連させて整理したのが Table 3 である。

表から電析条件の TGA 曲線におよぼす因子として、浴温度と硫酸濃度があげられ、硫

Fig. 3 に空气中で測定した DTA 曲線を示した。試料は Fig. 2 についての場合と同様である。図から、120°C 付近と 520°~540°C に明瞭な吸熱ピーク、160°~500°C の広い温度範囲にわたって、ゆるやかな吸熱反応が認められる。Fig. 2 の TGA 曲線に対比させると、120°C 付近の吸熱ピークは 50°~160°C の重量減少に、160°C からの幅広いわずかの吸熱ピークは、その温度領域における緩慢な重量減少に、また 520°~540°C の鋭い吸

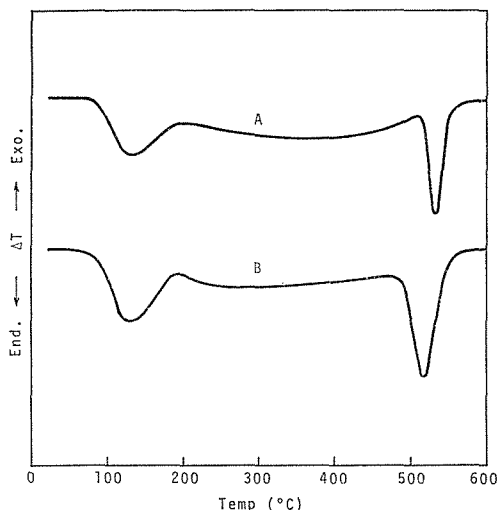


Fig. 3 DTA curves of EMD at the heating rate of 5 °C/min in air

Electrolytic condition : —

A : MnSO_4 100g/l, H_2SO_4 33.5g/l, 90°C

B : MnSO_4 100g/l, H_2SO_4 33.5g/l, 50°C

熱ピークは 500°~550°C の急激な重量減少に対応している。しかし、DTA 曲線は TGA 曲線に比較して、試料の電析条件による差異は明瞭ではない。したがって、構造や水分の状態についての正確な知見を得ることはできないと考えられる。後述するように、この吸熱反応は脱水および脱酸素によるものであるから、120°C 付近では EMD 中の含有水分のひとつである吸着水の脱離、530°C 付近では Mn_2O_3 への転位反応に対応している。またこの転位温度の高い試料ほど鋭い吸熱ピークを示すが、このような試料は 530°C 以下の減量率も低いことから、より均質な組成を有する物質であることが推定できる。

3・3 加熱処理による物理的、化学的構造の変化

空气中で EMD を加熱した場合、 Mn_2O_3 への転位温度以下で脱酸素が伴うとすれば、雰囲気の影響をうけることが考えられる。事実、窒素気流中で TGA 曲線を測定したところ、ある温度から（たとえば、試料 1 では 250°C）空气中で測定した場合の減量率よりも大きくなり、 Mn_2O_3 への転位温度も低くなることが認められた。

Table 4 に、試料 1, 3 について雰囲気を変えて所定の温度で 2 時間加熱したときの化学組成を示した。

Table 4. Effect of heating atmosphere on chemical composition of EMD

Sample No.	Atmosphere	Heating temperature (°C)		
		Room temp.	200	400
1	Air	MnO _{1.98}	MnO _{1.94}	MnO _{1.90}
	Nitrogen	MnO _{1.98}	MnO _{1.95}	MnO _{1.77}
3	Air	MnO _{1.98}	MnO _{1.94}	MnO _{1.90}
	Nitrogen	MnO _{1.98}	MnO _{1.94}	MnO _{1.76}

200°Cにおいてすでに試料の有効酸素は減少しているが、雰囲気による影響はみられない。一方 400°C では差異が認められ、窒素雰囲気中では、空気中の場合に比較して有効酸素は著しく少なくなり、脱酸素反応の起り易くなることがわかる。このため窒素ガス雰囲気では Mn₂O₃ への転位温度も低くなるものと考えられる。このような現象が、EMD に特徴的なものであることは、次のような結果からも認められる。すなわち、MnO_{2.0} で明瞭な β-MnO₂ の X線回折像を与える試料を硝酸マンガンの熱分解によって調整し、その

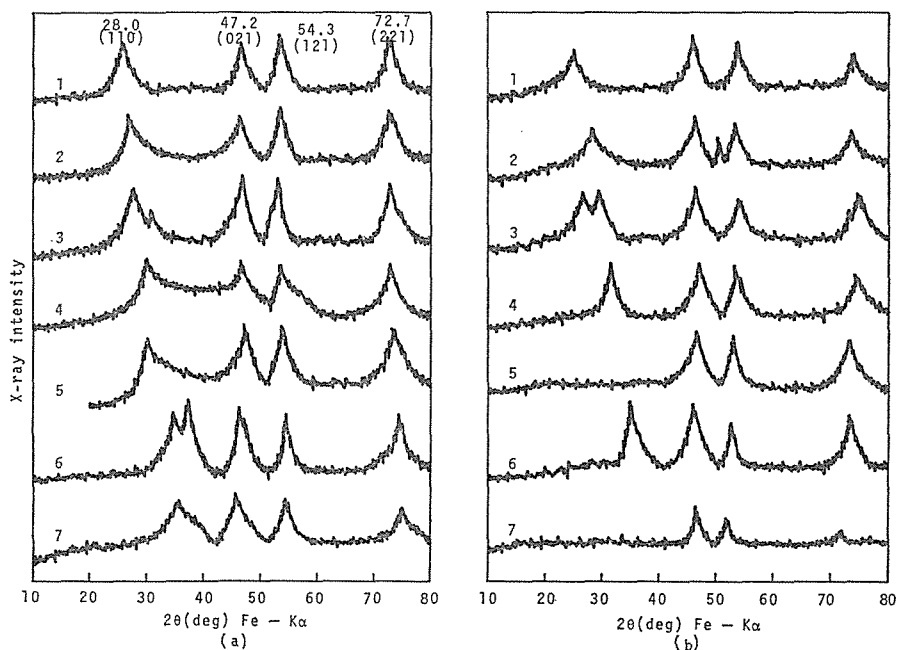


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of heated EMD samples

(a) : Sample No. 1 (b) : Sample No. 3

heating temp. (°C)——

 1 : Room temp., 2 : 200(in air), 3 : 200(in N₂ gas)

 4 : 300(in air), 5 : 300(in N₂ gas), 6 : 400(in air)

 7 : 400(in N₂ gas)

熱分析を行なったところ、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ への転位温度以下で、重量および有効酸素の減少は認められなかった。¹⁰⁾

Fig. 4 は、Table 4 の場合と同一試料を、同一条件で加熱処理した試料の X 線回折図である。図から、処理温度を高くすると、いずれも γ (110) 面の回折線の位置が高角側、すなわち $\beta\text{-MnO}_2$ へと変化する方向に拡散して行く傾向がみられる。そして 400°C では、28.0° (110) 面における回折像は消え、新しく $\beta\text{-MnO}_2$ によるピークが 36.30° (110) 面に現われる。

回折線の雰囲気による影響は、200°C まではみられないが、300°C になると窒素気流中で加熱した試料の 28.0° の回折強度は著しく小さくなり、試料 3 については Fig. 4, b, No. 5 では消滅している。さらに窒素気流中 400°C (Fig. 4, b, No. 7) では回折像は小さくかつ不明瞭となっている。以上のことから雰囲気による影響は、低い温度で製造した EMD の $\beta\text{-MnO}_2$ への転位反応に著しいことがわかる。

グラファイト電極上に薄く被膜状に電析させて作成した EMD 電極を、有機非水電解質 (たとえば、プロピレンカルボナートに支持塩として LiClO_4 1 mol/l を溶解させた電解質溶液) 中で放電させた場合、EMD 電極を、空气中 200°C で熱処理すると、電気化学的に活性度が高くなるという結果が得られた。²⁾ この熱処理では EMD は雰囲気によらず有効酸素は僅かに減少し、構造的には (110) 面に影響を与えることが示された。またこの熱処理で約 5% 程度の重量の減少がみられる。一方 $\beta\text{-MnO}_2$ となるとその活性度は低下する。したがって、EMD の構造のまま、電気化学的に不活性とする成分を、EMD から除去する条件を設定する必要があると考える。

3.4 EMD 中の含有水分

EMD について測定した DTA 曲線に、付着水および結合水の脱離による明瞭な吸熱ピークが見い出され、その曲線の解析から、結合水は 13~43 Kcal/mol の範囲にわたる活性化エネルギーを有する水の集合であることが報告されている。¹¹⁾ しかるに Table 1 の条件で調製した試料の DTA 曲線は、Fig. 3 にみられるように吸熱反応を示すが、その曲線からは、試料や加熱条件による差異は明確ではなかった。この吸熱反応は主に脱水反応によることは、TCD 検出器の熱分解ガスクロマトグラフィーにより確認した。すなわち、あらかじめ空气中 150°C で十分加熱した試料について測定したところ、電気炉の温度制御精度が十分でないため定性的ではあるが、120°~400°C における重量減の大部分は水分の脱離によるものとみなし得ることがわかった。

EMD 結晶中の結合水の状態について、Broullet⁹⁾ は放電生成物を TGA により調べ、その組成は全率固溶体として $(1-n)\text{MnO}_2 \cdot m\text{MnOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わすことができ、結合水は MnOOH の OH 基と H_2O であると報告している。吉沢ら¹²⁾ は、放電過程の解析と、他の研究者による結果を総合し、結晶格子内の結合水は、 $\text{O}=\text{Mn} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ または $\text{Mn} \begin{matrix} \text{O} : \text{H}_2\text{O} \\ \text{O} : \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ のように水酸化物の形で結びついていること、さらに小柴ら¹¹⁾ は電子スピン共鳴法によって Mn 原子の存在状態を調べ、結合水は格子内に存在する水和イオン $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})n^{2+}]$ によるとしている。このように、結合状態は非常に複雑であることが示されている。

Fig. 5 に空气中で加熱温度を変えて得た EMD の IR スペクトルを示した。3500, 1600

cm^{-1} にそれぞれ OH 伸縮振動のバンド、吸着水 H-O-H の変角振動によると考えられる吸収がみられる。 350cm^{-1} における吸収は、 450°C までの加熱 (試料 a~e) によってほとんど変わらず、試薬特級の酸化マンガン (IV) ($\beta\text{-MnO}_2$) についてもわずかに吸収がみられる。以上のように、熱処理による結合水の状態の変化は IR スペクトルからも明らかではない。また、 1600cm^{-1} の吸収についても全試料について同様なピークを与えることから、酸化マンガン (IV) に特有のものであり、用いた KBr 中にもこのピークは認められないことから、必ずしも吸着水によるものとは考えられない。さらに 650cm^{-1} 以下の遠赤外吸収スペクトルからも水の状態を推定できる曲線は得られなかった。

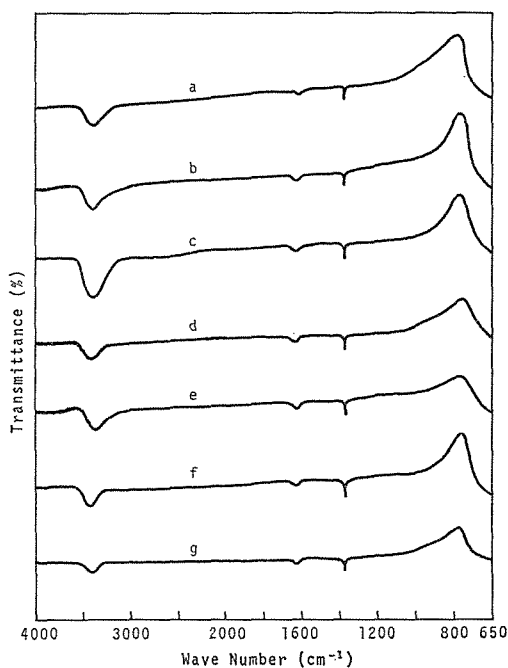


Fig. 5 IR curves by KBr method

a~e : Sample No. 1 (ref. Table 2)

f : Commercial EMD for dry cell

g : Reagent grade manganese oxide (IV)

heating temp. ($^\circ\text{C}$)—

a, f, g : Room temp., b : 200 (in air),

c : 200 (in vac.), d : 300 (in air),

e : 450 (in vac.)

一部 OH 基として存在すると考えられている結合水に対する知見を得るために、水酸化酸化マンガン ($\gamma\text{-MnOOH}$) を合成しその熱分解過程を追跡したところ、 $\gamma\text{-MnOOH}$ を空气中 $220^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱すると $\beta\text{-MnO}_2$ に転位するが、その過程は (5), (6) 式の逐次反応であることがわかった。¹⁰⁾ また、この脱水過程は、IR スペクトルからも明瞭に追跡することができた。



以上のことから、水酸化物の形で結びついていると考えられている OH 基の吸収が不明確であるのは、EMD の構造が微晶質でかつ歪が大である⁷⁾ ため、乱雑な格子からの影響をうけることと関係があると考えられる。また Fig. 3 の DTA 曲線の 120°~400°C の極めて広い温度領域で吸熱を示すのは、結合水が格子の影響をうけてさまざまな結合エネルギーで存在するためであろう。

4. 結 言

硫酸、硫酸マンガン濃度および浴温を変えて定電位電解で調製した EMD 試料について熱解析を行ない、つぎの知見を得た。

1) EMD は $\text{MnO}_{1.98 \pm 0.01}$ の組成で γ 形の結晶形を与える。しかし、X線の回折強度比は、電解液の硫酸濃度および浴温によって影響をうけ、特に浴温 90°C の場合その影響は大きい。

2) 空气中、室温から 600°C の間で加熱すると、 γ - MnO_2 は α - Mn_2O_3 へと変化する。その反応は 3 段階に進み、それぞれ付着水の脱離、一部の結合水および僅かの酸素の脱離および α - Mn_2O_3 への転位反応に対応する。また、200°C 付近の加熱で、すでに γ - MnO_2 の (110) 面はしだいに β - MnO_2 の (110) 面に変化する傾向を示す。

3) TGA 曲線から、電解浴温度が低く、硫酸濃度が高いほどその熱重量減少率は大きく、 α - Mn_2O_3 への転位温度は低くなる。

4) 120°~400°C の温度範囲にわたって存在する EMD 中の結合水は、DTA、ガスクロマトグラフィーおよび IR スペクトルから、結合状態に関する知見を得るのは難しい。

5. 文 献

- (1) K. V. Kordesch, Batteries, vol. 1, Manganese Dioxide, Marcel Dekker, Inc. N. Y., 1974.
- (2) 松木, 滝沢, 佐藤, 日化, **1976**, 237.
- (3) 池田, 斎藤, 田村, 電化, **45**, 314, 391 (1977).
- (4) 福田, 電化, **27**, 204 (1959).
- (5) P. Brouillet, A. Grund, F. Jolas, Compt. Rend., **257**, 3166 (1963).
- (6) De Wolff, Acta. Cryst., **12**, 341 (1959).
- (7) 西沢, 小柴, 電化, **37**, 164 (1969).
- (8) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, N. Y., (1966) p. 286.; T. A. Zidan, L. G. Hepler, Chem. Rev., **68**, 738 (1968).
- (9) G. Davides, Coordin. Chem. Rev., **4**, 199 (1969).
- (10) 佐藤, 松木, 菅原, 遠藤, 日化, **1973**, 1655.
- (11) 小柴, 西沢, 二酸化マンガンと電池, 日本乾電池工業会, (1971). p. 114.
- (12) 恵羅, 竹原, 吉沢, 電化, **34**, 649 (1966).

Thermal Decomposition of Electrolytic Manganese Oxide (IV)

Makoto SATO, Kenzo MATSUKI, Takashi ENDO
and Hisa YAMAMOTO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

The electrolytic manganese oxide (IV) (EMD) produced under the potentiostatic condition at various concentrations of MnSO_4 and H_2SO_4 , and various temperatures of electrolytic solution have been studied by means of thermal analysis. The thermal decomposition products were identified by X-ray analysis, chemical analysis and IR spectrum.

All of these EMD obtained give a crystal structure of γ -type and a chemical composition of $\text{MnO}_{1.98 \pm 0.01}$.

Upon heating at 600°C in air, the thermal decomposition reaction of EMD proceeds in three stages, the first-step of $40^\circ \sim (110^\circ \sim 120^\circ\text{C})$, the second-step of $(110^\circ \sim 120^\circ\text{C}) \sim (400^\circ \sim 420^\circ\text{C})$ and the third-step of $(400^\circ \sim 420^\circ\text{C})$. Each of those stages depend on the desorption of adsorbed water, desorption of a part of a combined water and trace amount of oxygen in EMD, and a transition of EMD to Mn_2O_3 , respectively. At heating around 200°C in air, (110) planes of EMD (γ - MnO_2) already have a tendency to change slightly to (110) planes of β - MnO_2 .

The lower the bath temperature and higher the concentration of MnSO_4 in the electrolyte, the weight loss of the EMD become large and the transition temperature of the EMD to α - Mn_2O_3 shift to lower value.

Differential thermal analysis and IR spectra did not give any clear information about bonding status of combined water in the EMD.