

過マンガン酸塩溶液への超音波照射による二酸化マンガンの合成

宮本 信明^{*}, 横尾 恭央

有明工業高等専門学校物質工学科 (〒836-8585 大牟田市東萩尾町 150 番地)
miyamoto@ariake-nct.ac.jp

Synthesis of Manganese Dioxide by Ultrasonic Irradiation in a Permanganate Solution

Nobuaki MIYAMOTO^{*}, and Yasuo YOKOO

Department of Chemical Science and Engineering, Ariake National College of Technology
(150, Higashihagio-machi, Omuta, Fukuoka 836-8585, Japan)

(Received May 22, 2014; Accepted July 2, 2014)

Abstract

A colloidal manganese dioxide was prepared by reducing a permanganate solution with thiosulfate. This product was also obtained by ultrasonic irradiation in a permanganate solution, without a reducer, to form hydrogen peroxide from water. The formation of the α -MnO₂ phase by the colloidal process was confirmed by X-ray diffraction after heating at 375°C for 3h in air. The powders were in a range of 200–600 nm, and the specific surface areas were 108–140 m² g⁻¹, increasing with ultrasonic irradiation. The Mn (IV) content of the products (78–83%) was lower than that of electrolytic manganese dioxide (EMD, 93%). The discharge capacities of the products obtained by ultrasonic irradiation were higher than that of the product without ultrasonic irradiation and that of EMD. The performance of manganese dioxide as a cathode material for a lithium-manganese dioxide cell has been improved by ultrasonic irradiation of the reaction solution.

Key Words : Ultrasonic Irradiation, Permanganate Solution, Manganese Dioxide, Battery Capability

1. 緒言

現在市販されているマンガン電池には、電解二酸化マンガン (EMD: Electrolytic Manganese Dioxide) が使われている。

電池に用いる二酸化マンガンの適性は、化学的に高純度であるばかりではなく、物理的にも優れた性能が要求されている。そのため粒子の形状や

比表面積、生成物の二酸化マンガンの含有率、結晶構造等の物性が電池性能にどのように影響を与えるかについて検討されている[1]。

二酸化マンガンの電池性能に影響を与える主な要因として比表面積がある。この値が大きいと電解液との接触面積が大きくなり、リチウム-二酸化マンガン電池の放電反応[2]で、リチウムイオ

ンを二酸化マンガン結晶内により多く取り込むことができる。一般的に粒子径が小さいほど比表面積は大きくなり、微粒子の合成が可能であれば電池性能の向上も期待できる。

微粒子二酸化マンガンの合成法として、酢酸マンガンとクエン酸を用いるゾルゲル法[3]、過マンガン酸塩溶液に還元剤を添加するコロイド法[4-5]、さらに過マンガン酸塩溶液に還元剤として働く界面活性剤を添加して攪拌するエマルション法[6]も研究されている。しかし、これら微粒子二酸化マンガンの電池性能についてはほとんど検討されていない。

本研究では、微粒子二酸化マンガンの合成法として、過マンガン酸塩と還元剤としてチオ硫酸塩を用いるコロイド法について検討した。その際、合成する溶液への超音波照射による生成物の物性への影響についても検討した。一方、還元剤を用いず過マンガン酸塩溶液に超音波照射する方法でコロイド状二酸化マンガンが得られることは報告されている[7]が、生成物の特性についてはほとんど示されていない。この方法から得られた生成物の特性についても検討した。またこれらの方法で合成した二酸化マンガンと市販のマンガン電池に使用されている EMD との電池性能についても比較検討した。

2. 実験

$8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 溶液に、還元剤として $3 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液を用い、それらの同容積をフラスコに入れ攪拌機で 20 分間作動して合成したものを **Sample A**, Fig.1 の模式図で示した 2.4MHz の超音波発生装置 (本多電子製) を用い、上記と同じ混合液を 20 分間超音波照射して合成したものを **Sample B**, さらに還元剤を用いず過マンガン酸溶液に同体積の水を加え超音波を 20 分間超音波照射して得たものを **Sample C**

とした。なお、液温は 25°C 、液量は 200 cm^3 とした。反応後、生成物のろ過を容易にするために溶液をビーカーに移し、時計皿をかぶせ 90°C の恒温乾燥機内で 1 時間放置した。その後ろ過、水洗し 100°C で乾燥した。

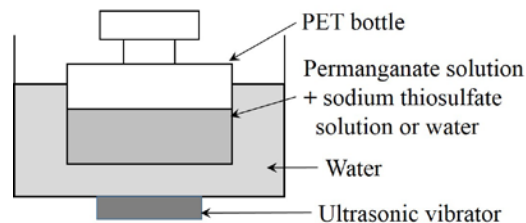
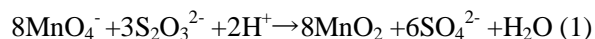
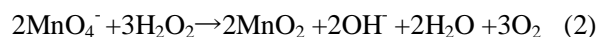


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

過マンガン塩とチオ硫酸塩から二酸化マンガンが生成する反応をイオン式で示すと(1)式のようにになる[5].



今回の実験では過マンガン酸塩に対し還元剤のチオ硫酸塩を過剰に加えて合成した。水に超音波を当てると過酸化水素が発生することが報告されている[7]。過酸化水素と過マンガン酸塩の反応は (2)のイオン式で示される。



このようにして得られた生成物 1 g に対して 5 mol dm^{-3} の硝酸溶液 20 cm^3 を共栓フラスコに添加し、 50°C の恒温乾燥機内で 24 時間静置した (以後酸処理と記す)。これらの操作は未反応物や二酸化マンガン以外の不純物を取り除くためである。さらにリチウム-二酸化マンガン電池の正極活物質として用いるために 375°C 、空气中で 3 時間加熱脱水した。

生成物の同定には対陰極に銅を用いた X 線回折装置(XRD)を、粒子の形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。生成物の比表面積測定は窒素ガス吸着法[8]により行った。生成物中の二酸化マンガン含有量 (Mn(IV)を全て MnO_2 に換算した量) の測定は、過マンガン酸滴定法で行った。

電池の作成は、正極合剤には、活物質:25 mg, グラファイト:4 mg, アセチレンブラック:4 mg, テフロン粉末:6 mg とし、これらを加圧成型したものを用いた。負極には金属リチウムを、電解液にはプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)の体積比 1:1 の過塩素酸リチウム(LiClO₄)1 mol dm⁻³溶液を用いた。電流密度を 0.88 mA cm⁻²とし、2.0 V までの放電容量を求めた。電池性能の比較をするために EMD についても同様に熱処理したものの電池試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 生成物の特性

Table 1 に各条件で合成した生成物の二酸化マンガ含有率と比表面積を示す。それぞれの生成物の二酸化マンガ含有率は、還元剤にチオ硫酸ナトリウムを用い超音波照射したもの (Sample B) が最も高い値を示した。これらのことから、超音波照射により生成物の二酸化マンガ含有率が向上することが認められた。それでもこの値は EMD に比べて 10%程度低い。

Table 1 Content of manganese dioxide and specific surface area of products.

Sample	MnO ₂ * (%)	SA** (m ² g ⁻¹)
Sample A: KMnO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₃ without ultrasonic irradiation	79	108
Sample B: KMnO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₃ with ultrasonic irradiation	83	140
Sample C: KMnO ₄ + H ₂ O with ultrasonic irradiation	78	119
EMD	92	31

*: MnO₂ content, **: Specific surface area

生成物の比表面積についても、Sample B が最大値を示したが、Sample A, C も EMD に比べて 3 倍以上高い値であった。過マンガン酸塩を還元して得た二酸化マンガの比表面積は、合成条件によっては 200 m² g⁻¹に達することが報告されている [9]。このように過マンガン酸塩の還元反応で得ら

れる二酸化マンガは高い比表面積を有していることが分かった。

Fig.2 に得られた 3 つの生成物の X 線回折図を示す。全試料で α 型二酸化マンガのピークが見られた。還元剤を添加していない Sample C は、還元剤を添加した他の 2 つに比べてピーク強度が低い。しかし、超音波照射による生成物の違いや、回折強度への影響はないことがわかった。

過マンガン酸塩の還元反応からの生成物についても Fig.2 と同様な α 型二酸化マンガが得られることが示されている [9]。また、ゾルゲル法 [3] やエマルジョン法 [6] でも、α 型二酸化マンガが得られている。α 型二酸化マンガは、二酸化マンガ含有率が 70~80% 台である。これには他の結晶型のものに比べて多くの結合水があり、そのため含有率が低い [10]。今回の生成物は全て α 型の二酸化マンガであり、そのため二酸化マンガ含有率が低かったと考えられる。

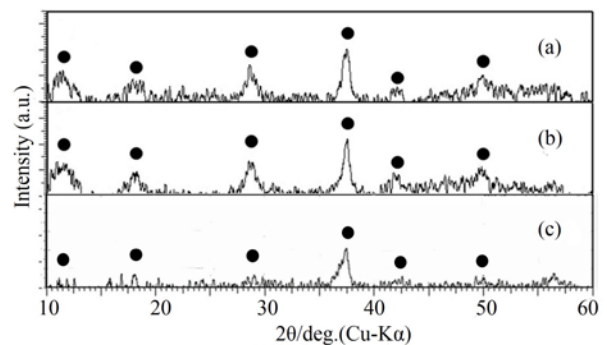


Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) Sample A, (b) Sample B and (c) Sample C.

●: α-MnO₂

Fig.3 に試料の SEM 写真を示す。3 つの試料について、長さ 200~600nm の針状結晶の集合体であることが観察された。還元剤にチオ硫酸ナトリウムを用いた Sample A と Sample B でも、超音波照射して得た Sample B は 2-10 μm の塊になっているのに対し、攪拌機を使用した Sample A は、20-100 μm の大きな塊になっていることが観察さ

れた。また、チオ硫酸ナトリウムを用いない方法から得た Sample C も Sample B と同じ形状であることが分かった。超音波照射で小さな塊になることが明らかになった。比表面積が Sample A と Sample B で大きく異なることはこの形状の違いによると考えられる。

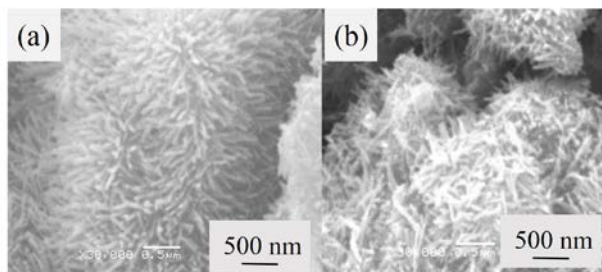


Fig.3 Scanning electron micrographs for (a) Sample A and (b) Sample B.

超音波の作用には凝集効果があることが報告されている[11]。そのために超音波照射したものは小さな塊になり、照射しなかったものは凝集しにくいいため、ろ過・乾燥後は大きな塊となっていると考えられる。

過マンガン酸塩の還元反応からの生成物[9]についても Fig.3 と同様、針状結晶が観察されている。また、ゾルゲル法[3]とエマルジョン法[6]でも同様に微細な針状結晶が認められている。

3.2 生成物の電池特性

Fig.4 に 3 つの試料と EMD の放電曲線を示す。これらの試料の放電容量は EMD よりも大きく、Sample B > Sample A = Sample C の順であった。表面積が大きく、二酸化マンガン含有率の高い Sample B が最も優れた電池性能を示していることが分かった。比表面積が大きいほど、放電容量が大きくなる理由として、(3) 式で示すリチウム-二酸化マンガン電池の正極反応は Li^+ イオンが二酸化マンガン粒子内に取り込まれることで起こり[2]、粒子の表面積が大きい方が、効率よく放

電反応を起こすことができるためと考えられる。

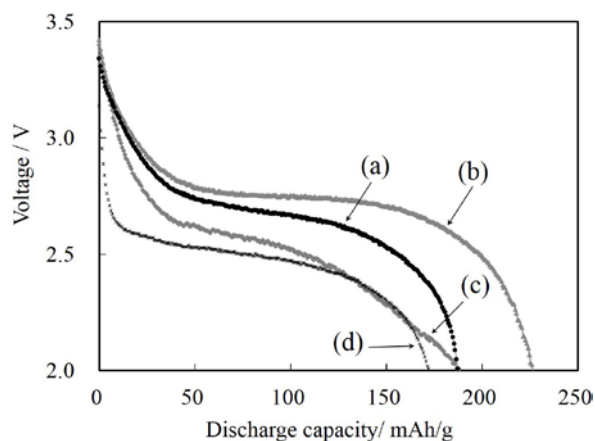
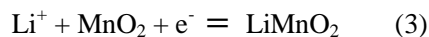


Fig.4 Discharge curves (0.88mA cm^{-2}) for the products.

Electrolyte: $1\text{ mol dm}^{-3} \text{LiClO}_4 / \text{PC} + \text{DME}$ (1/1 by volume).

(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C, (d) EMD

さらに優れた電池性能のものを得るためには、二酸化マンガン含有率を上げることが必要である。 α 型二酸化マンガンが生成しない他の方法で、超音波照射を利用すると含有率が高く、比表面積も大きな高性能電池用二酸化マンガンが得られる可能性もある。

4. 結言

過マンガン酸塩の還元反応から得られる二酸化マンガンは 200-600 nm の針状結晶の集合体で、 α 型の結晶型であることが分かった。合成時に超音波を照射することによって、市販の電池用二酸化マンガンに比べて 20%以上大きな放電容量を示すものが得られた。この生成物は小さく凝集し大きな表面積を有しており、そのことにより優れた電池性能を示したと推測した。

引用文献

- [1] 電気化学協会, 電気化学便覧, 丸善, pp.631, 638 (1964).
- [2] 電池便覧編集委員会, 電池便覧, 丸善,

- pp.115-116 (1990).
- [3] W. Xiuling, Y. Anbao, and W. Yuqin, Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol-gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte, *J. Power Sources*, vol.172, pp.1007-1011 (2007).
- [4] P. Bentio and F. Joaquin, Reduction of colloidal manganese dioxide by manganese(II), *J. Colloid and Interface Sci.*, vol.248, 130-135 (2002).
- [5] K. Din, M. Aitaf and M. Akram, The kinetics of oxidation of L-Tryptophan by water-soluble colloidal manganese dioxide, *J. Dispersion Science and Technology*, vol.29, pp.809-816(2008).
- [6] X. Chengjun, , L. Baohua, D. Hongda,, K. Feiyu and Z. Yuqun, Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method, *J. Power Sources*, vol.180, pp.664-670 (2008).
- [7] K. Okitsu, M. Iwatani, B. Nanzai, R. Nishimura and Y. Maeda, Sonochemical reduction of permanganate to manganese dioxide: The effects of H₂O₂ formed in the sonolysis of water on the rates of reduction, *Ultrasonic Sonochemistry*, vol.16, pp.387-391(2009).
- [8] 慶伊富長, 吸着, 共立出版, pp.95-98 (1965).
- [9] E. Beaudrouet, A. Salle and D. Guyomard, Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials, *Electrochimica Acta*, vol.54, pp.1240-1248 (2009).
- [10] H. Abbas and S.A. Nasser, Hydroxyl as a defect of the manganese dioxide lattice and its applications to the dry cell battery, *J. Power Sources*, vol. 58, pp. 15-21 (1996).
- [11] 藤森聡雄, やさしい超音波の応用, 産報, pp.154 (1972).