

電解二酸化マンガン（EMD）の構造水に関する研究

末 次 和 正
関 谷 和 夫
庄 司 孝 之

An Investigation of Structural Water in Electrolytic Manganese Dioxide (EMD)

Kazumasa SUETSUGU

Kazuo SEKITANI

Takayuki SHOJI

Although the activity of Electrolytic Manganese Dioxide (EMD) for battery use is known to depend on the amount of structural water, the influence of structural water on the crystal structure is not yet clarified. In this work, the relation between the structural water and crystal structure of EMD has been investigated in detail.

A variety of EMD were prepared under different electrolytic conditions and the amount of structural water was determined by thermal analysis. The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) from a new viewpoint and a diffraction line appearing at $2\theta = 67$ degree on XRD pattern (CuK α) was assigned to (061) rather than (002) previously noted. Based on calculation using an index (061), the Jahn-Teller distortion factor of EMD has been shown to have a good correlation with the amount of structural water. The results indicate that the lattice distortion caused by structural fault (e.g., microtwin) increases in parallel with the amount of structural water.

1. 緒 言

電解二酸化マンガン（Electrolytic Manganese Dioxide；以下EMDと略記する）は、主にマンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池など、一次電池用の正極材料として広く用いられている。

東ソーグループは、5万2千トンの生産能力を備え、全世界の生産能力35万トン（公称）¹⁾の約15%を占めるEMDトップメーカーとして、30年以上にわたり品質の追求と提供を続けている。

EMDは、硫酸マンガンの溶液から電解することによって得られ、この電解条件によってEMDの品質が大きく影響を受けるため、EMDの物性と電解条件の関係について多くの研究がなされてきた。特に、EMDの電位は、一般のMnO₂に比して200～300mV高

いという特徴があり、電池性能を左右する品質特性でもあることから、その特異性と電位発現機構について多くの関心もたれてきた。

1950年代後半には既に、EMDの含水量と電位との関係が示唆されていたが²⁾、EMD含水量は表面水酸基の量だけでは説明できないほど多量であり、当時の分析・解析技術では十分な理解にはいたらなかった。

1980年代になって、EMDの結晶内部にはMn-vacancy（Mn欠陥）があり、その電荷補償として含まれるプロトンが含有水（構造水）に相当するという有力な考え方が提案された³⁾。当社でも1990年代に、様々な電解条件により得られたEMDを評価解析し、Mn欠陥量と構造水量、及び、電位に定量関係があることを示し、EMDの化学組成式を提案している⁴⁾。

今回、我々は、Mn-vacancyあるいは構造水に伴う

EMDのX線回折線のシフトとその解釈、並びに、結晶構造変化(格子歪)についてさらに詳細検討を行ったので報告する。

2. 実験

[1] EMD試料の調製

内容量1.6Lの角型ガラス電解槽に電解液(0.73mol/l $MnSO_4$ 、0.5mol/l H_2SO_4)を張り、Fig. 1に示すように、チタン(Ti)板陽極(有効面積50×100)を中央に、その両サイドに50mmの間隔で2枚のグラファイト(C)板陰極を配置した。

チタン陽極とグラファイト陰極を2台の直流安定化電源(KIKUSUI:PMC18-2)で並列に接続して、電流密度差が生じないように配慮した。このチタン陽極とグラファイト陰極間に電流を流すことで、チタン陽極の両面にEMDが次の反応式(1式)に従って均一に電解析出する。



また、電解中に槽内の電解液組成が一定に保たれるように、電解槽内には $MnSO_4$ 水溶液を一定流量で補給した。

槽内の液温度は、温度調節器で 96 ± 1 になるように、ガラスヒーターで加熱して制御した。

この装置を用いて、アノード電流密度12、24、34、50、70、100A/m²にて各 9×10^4 Cの電解を行った。

電解終了後、電着物をチタン陽極から電着物を剥離し、平均粒径50 μ m程度に粉碎した後、水洗及び水酸化ナトリウムによる中和処理を行って、6つのEMD粉末試料を調製した。

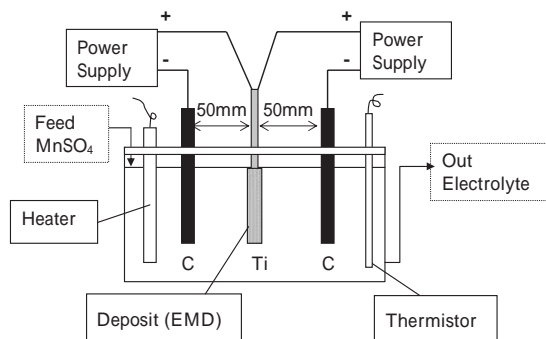


Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic cell equipment.

[2] 加熱試料の調製

[1]で作製したEMD粉末試料のうち、50A/m²で電

解したEMD粉末を磁性るつぼにとり、マッフル炉で110、145、180、220、240、260、300にて各々12時間加熱処理して、7つの加熱EMD試料を準備した。

[3] EMD化学組成分析

EMDの化学組成には様々な表記の方法³⁾⁴⁾があるが、ここでは分析手法の説明のために最も一般的な式(2式)で示した。xは酸化度、nは構造水を示す。



酸化度xは、二酸化マンガン含有量(%)を蔭酸過マンガン酸滴定法(JIS K1467)で、全Mn含有量(%)をICP発光分析法でそれぞれ求め、(3式)に従って算出した。

$$x = \frac{(\text{二酸化マンガン}(\%) \times 55/87) / \text{全Mn}(\%) + 1}{1} \quad (3式)$$

構造水nは、EMDが500~600で Mn_2O_3 ($MnO_{1.5}$)に転位する性質を利用し、EMDを加熱することで生じる H_2O と O_2 のガス脱離挙動を予め把握した上で⁵⁾、熱分析(TG; SEIKO INSTRUMENT: TGD6300)による110~620の重量変化分a(%)と酸化度xを用いて、(4式)に従って求めた。典型的なEMDのTG重量変化と化学組成変化の概念図をFig. 2に示す。

$$a/100 = ((x-1.5)O + nH_2O) / MnO_{1.5} \quad (4式)$$

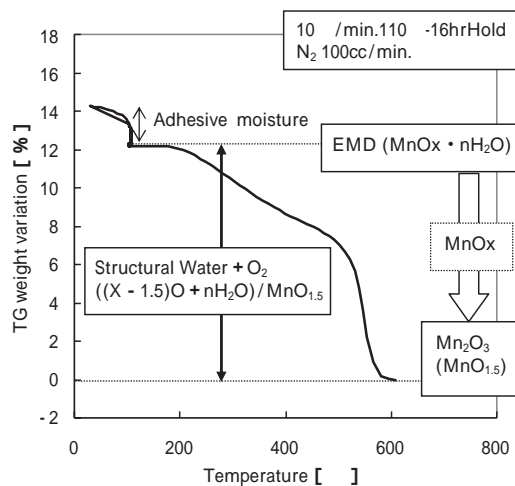


Fig. 2 Typical thermal analysis profiles of EMD and the change of chemical composition with increasing temperatures.

[4] 粉末X線回折

CuK α を光源とする粉末X線回折(MAC SCIENCE: MXP3V)法にて、 $2\theta = 5 \sim 80$ 度の範囲で測定した。

また、回折線の指数付けは、まず、従来方法⁶⁾に従って、EMDの基本構造を斜方晶 (ramsdellite型) と仮定して行った。次に、詳細については、次項 (結果) で示すが、最も高角度に現れる $2\theta = 67^\circ$ の回折線に関して、従来 (002) とされてきたが、これを (061) とみなしたケースを検討した。

[5] EMD電位の測定

EMD試料、グラファイト粉 (KS-44) 及び9N-KOHを混練して合剤とし、Pt板電極 (TOA-DKK :HP-105) を挿入して、酸化水銀参照電極 (TOA-DKK :HO-205C (内液9N-KOH)) 間の電位差をエレクトロメーター (HOKUTO :HE-104) で測定し、これをEMD電位とした。

3 . 結 果

[1] 電流密度条件の異なるEMDの解析

Fig. 3 に異なる電流密度で作製した6つのEMD試料の粉末X線回折パターンを示す。電流密度を低くするに従って、5本の主回折線に加えて、(130) などの斜方晶 (ramsdellite) で帰属可能ないくつかの回折線が明確に現れてくる。

逆に、電流密度を高くするに従って、(110) 回折線が低角度側へシフトすると共にブロード化すること、あるいは (130) 回折線が消失するなどの特徴が見られる。これらの変化は結晶学的に “microtwin” という構造不整の増加、即ち 相 相への連続的な変化と考えられている⁷⁾。言い換えれば、電流密度を高くするに従って “microtwin” (相) が増加することを示している。

尚、本結果は電解電流密度の影響について示したものであるが、EMDのmicrotwin () 含有率は、他の電解条件 (Mn²⁺濃度、H₂SO₄濃度、温度) によっても変化する。

また、Fig. 3 において更に重要な特徴として、低電流密度 (12A/m²) 条件で調製したEMDでは $2\theta = 67^\circ$ 付近に明確に2つの回折線が見られる。これらは、順に (002) (061) と帰属されるが、他の主回折線のシフトとの比較から、従来 (002) と帰属される回折線は34A/m²より高い電流密度条件では消失し、(061) の回折線が残っているように見える。この $2\theta = 67^\circ$ 付近の回折線は、従来から二酸化マンガンの格子定数を算出するのに用いられる重要な回折線のひとつであり、この指数付けの選択によって格子定数、及び、格子歪の算出値が変わる可能性が考えられた。

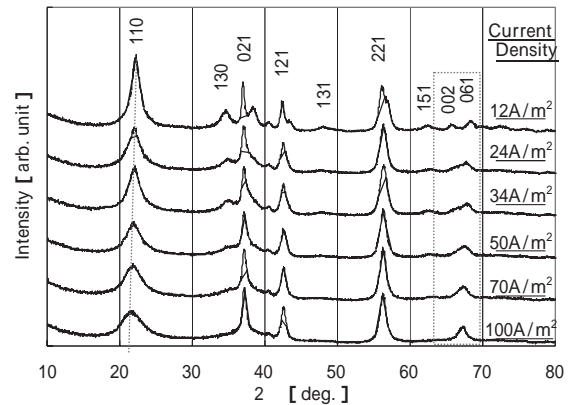


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of EMD samples obtained under different current density conditions.

通常、指数付けは低指数を用いるのが一般的であるが、ramsdellite構造における (002) と (061) は、ほぼ同様の原子配列と考えられる。そこで、格子定数の計算について、 $2\theta = 67^\circ$ 付近の回折線を、(002) とする場合と (061) とする場合の両ケースで実施した。即ち、従来法 (Method 1)⁶⁾ では (021) (121) (002) の3回折線を用いて、Method2では (021) (121) (061) の3回折線から求める方法で算出した⁸⁾。両Methodで用いたa,b,c格子軸長、及びJahn-Teller歪み係数 (a'/a'')⁹⁾ の算出式をTable1に示す。尚、Table1で算出した格子定数を用いてd値を再計算し、実際のXRDパターンのd値と照合した結果、誤差はいずれの試料においても (061) を用いたケース (Method2) の方が小さいことを確認した。

Table 1 Calculation of lattice constants and the Jahn-Teller distortion factor a'/a'' using two different methods.

	Method 1 ((002)base) ⁶⁾	Method 2 ((061)base)
d-value	(021), (121), (002)	(021), (121), (061)
a axis	$(d^{-2}_{(121)} - d^{-2}_{(021)})^{(-1/2)}$	
b axis	$4 \times (4d^{-2}_{(121)} - d^{-2}_{(002)})^{(-1/2)}$	$32 \times (d^{-2}_{(061)} - d^{-2}_{(021)})^{(-1/2)}$
c axis	$2d_{(002)}$	$8 \times (9d^{-2}_{(021)} - d^{-2}_{(061)})^{(-1/2)}$
a'/a'' ⁹⁾	$0.5(b^2/4 + c^2)^{-1/2}/c$	

Fig. 4 に電解電流密度とb軸長、c軸長及び歪み係数 (a'/a'') の関係を示す。格子定数の算出方法により、電流密度と各軸長の収縮度合及び歪み係数の変化との関係が全く逆の傾向を示していることがわかる。歪み係数に関しては、従来法 (Method1) の計算では、電流密度が高いほど格子歪み係数が小さくなるが、 $2\theta = 67^\circ$ の回折線を (061) とみなした方法 (Method2)

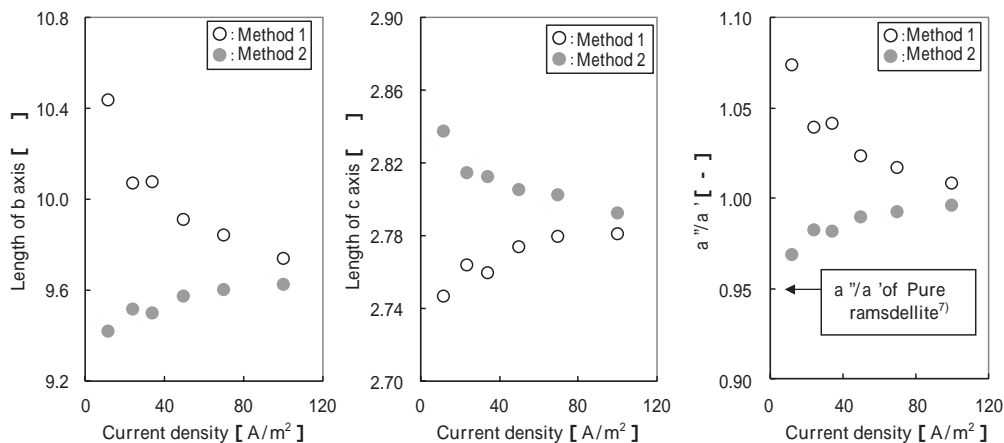


Fig. 4 Dependence of the length of b and c axes and the Jahn-Teller distortion factor a''/a' of EMD samples, calculated according to the methods in Table 1 on current densities.

の計算では、電流密度が高いほど格子歪み係数が大きくなる。文献⁷⁾によると、今報告でEMDの基本構造と想定しているPure ramsdelliteの歪み係数は0.95であり、また、Fig. 3において、低い電流密度条件であるほどramsdelliteで帰属可能な回折線が多く出現すること、電流密度の増加に従って“microtwin”という構造不整が増加することを考えあわせると、Method2による格子定数算出、即ち計算に(061)を用いた方が適切と考える。

Fig. 5に電流密度とEMDの構造水含有量、歪み係数(Method2で算出)との関係を示す。電流密度が高くなるにつれて構造水量は増加し、歪み係数も増大している。緒言で述べたように、構造水をMn-Vacancy(Mn欠陥)を電荷補償するプロトン³⁾とし、

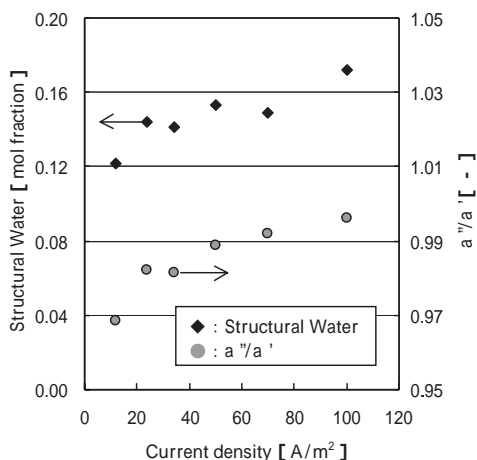


Fig. 5 Dependence of structural water and the Jahn-Teller distortion factor a''/a' on current densities.

ramsdelliteの基本骨格に保持される構造水が多いほど格子歪が増大すると考えれば、Method 2による歪み係数の算出方法の方が、EMDの実態をより正確に反映していると考えられる。

[2] 加熱EMD試料の解析

加熱温度に伴うEMD回折パターンの変化をFig. 6に示す。220までの温度領域では、ramsdelliteに帰属可能な5主要回折線のみが現れ、他相に帰属される回折線は確認されないが、加熱温度の上昇に伴い、(110)回折線の高角度側へのシフトが見られる。

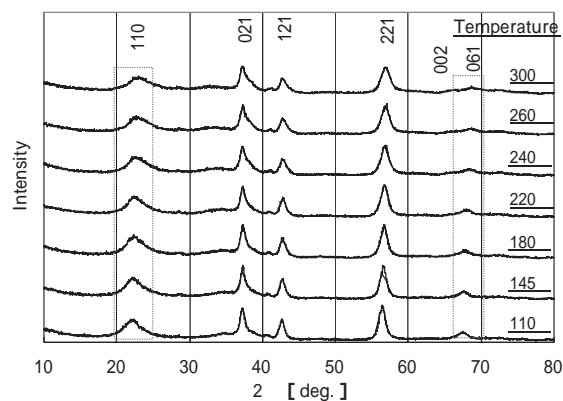


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of EMD samples obtained under different heating conditions.

Fig. 7に加熱温度と構造水及び歪み係数(Method2で算出)の関係を示す。加熱温度が高くなるにつれて、構造水量の減少と共に歪み係数の減少が見られる。従って、Fig. 6で見られた(110)回折線の高角度シフトは、“microtwin”の減少に対応するものと考えられ

る。尚、220~240 においては、構造水が顕著に減少し、歪み係数の低下度合いも大きい、この領域では、顕著な構造水脱離だけでなく相転位に伴う酸素ガス脱離も同時に始まることわかっており⁵⁾¹⁰⁾、このことから、この温度領域での結晶構造変化と構造水脱離には密接な関係のあることが推定される。

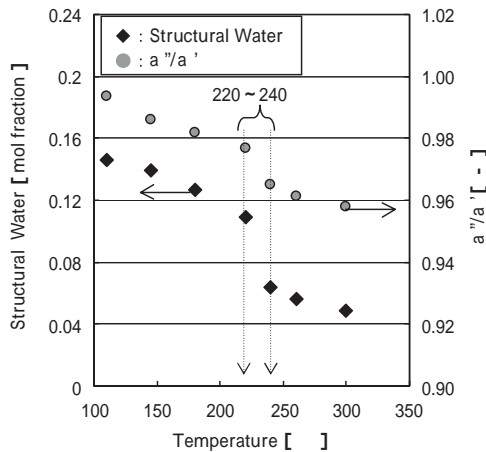


Fig. 7 Changes of the amount of structural water and the Jahn-Teller distortion factor a''/a' with increasing temperatures.

4. 考 察

これまでの実験・解析結果を踏まえて、実験で用いた全EMD試料の構造水量と歪み係数の関係をFig. 8に示す。両者はほぼ直線関係にあり、このグラフの外挿切片（構造水量ゼロ）におけるEMDの歪み係数は、0.944となった。この値は、pure ramsdelliteの歪み係数（0.95）に極めて近いことから、構造水量（Mn-vacancy量）とEMDの基本骨格からの歪に密接な関係があることがわかる。

また、実験で用いた全EMD試料の歪み係数と電位の関係をFig. 9に示す。この両者もほぼ直線関係にあり、このことは、EMDの電位が化学組成（構造水量）で説明できる⁴⁾だけでなく、格子歪とも密接な関係があるものと考えられた。

Fig.10にpure ramsdelliteの構造モデルを示す。基本的にMnO₂の結晶は、4価のMnイオンと酸素イオンで構成されるMnO₆正八面体の基本単位の連結様式で表わされ、ramsdelliteは、この正八面体が縁を共有する形で2個連結した2重鎖がC軸と平行に走るトンネル構造（1×2）とされている¹¹⁾。EMDの結晶構造の解釈には諸説があるが、いずれもこのramsdelliteを基本構造とする変調構造と考えられてきた。

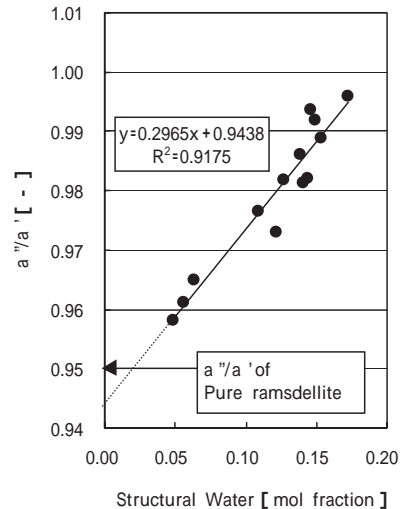


Fig. 8 Relation between structural water and the Jahn-Teller distortion factor a''/a' .

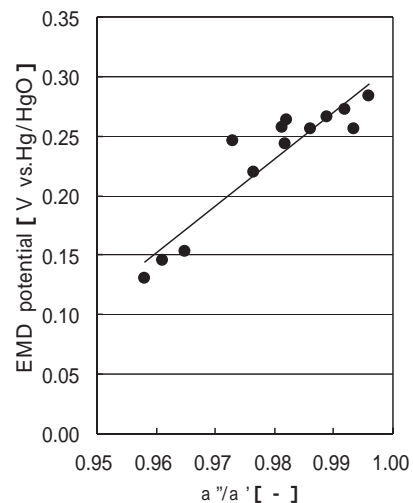


Fig. 9 Relation between the Jahn-Teller distortion factor a''/a' and EMD potentials.

変調構造の例としては、古くはramsdellite基本構造にpyrolusite相がintergrowthしたもの¹¹⁾、最近では、Mn-vacancy（Mn欠陥）によるもの³⁾、ramsdellite相が双晶化（microtwin）したもの¹²⁾、あるいはこれらの構造不整が混在したものとして解釈した報告⁷⁾もある。

しかし、いずれにしても、EMDの電析・成長過程において、欠陥部位や結晶粒界で一般的に生じ易いこれらの構造不整が、Mn-vacancy（構造水）を基点として起こっていると考えれば、今報告の構造水量と歪み係数の関係は妥当なものであり、諸説を統一的に理解することができる。Fig.11にMn-vacancy（Mn defect）を基点として構造不整（microtwin）が起こっている概念図を示す。

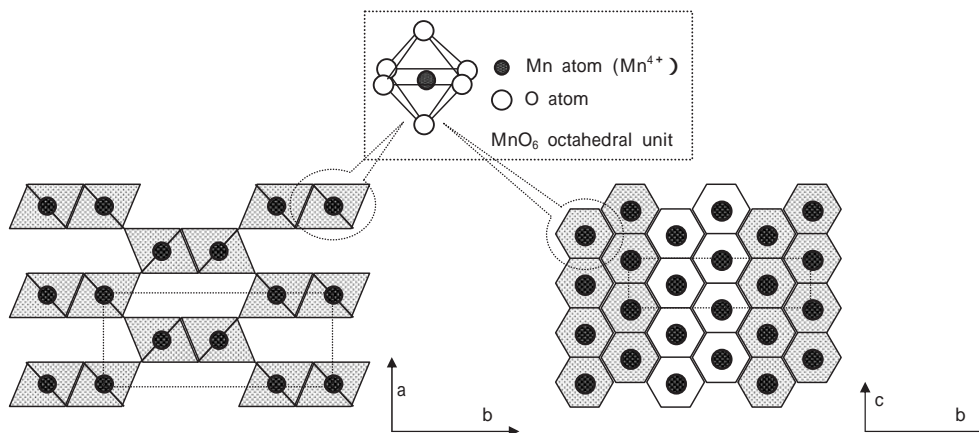


Fig.10 Basic model of pure ramsdellite with (2×1) tunnel structure¹¹⁾.

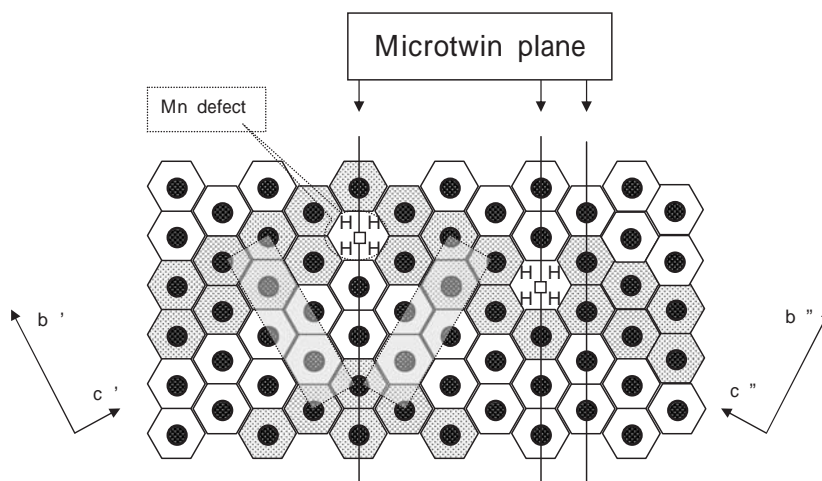


Fig.11 Schematic model of ramsdellite with structural faults. (microtwin and Mn defect⁷⁾¹³⁾.

5. 結 言

EMDの構造水に着目し、これに伴う結晶構造の変化と格子歪について検討を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 粉末X線回折において、従来(002)とされてきた $2\theta = 67^\circ$ (CuK α) の回折線は、(061) とする方が妥当である。
- 2) 構造水が多いEMDであるほど、Jahn-Teller歪み係数は増大する。
- 3) これらの結果は、結晶内に保持される構造水 (Mn-vacancy) が多いほどEMDの電位が高くなること

について、microtwinなどの構造不整に起因する格子歪が増大するためと解釈することが可能であり、EMDの実態を反映しているものと考えられる。

参考文献

- 1) 工業レアメタル、121、38 (2005)
- 2) 佐々木熊三、小沢昭弥、電気化学、25、273 (1957)
- 3) P.Ruetschi, *J.Electrochem.Soc.*, 131(12), 2737 (1984)
- 4) 庄司孝之、第36回電池討論会講演要旨集、325 (1995)
- 5) 末次和正、高橋健一、庄司孝之、電気化学第70回記念大会要旨集 273 (2003)

- 6) W.C.Maskell, J.E.A.Shaw and F.L.Tye, *Electrochim. Acta*, 26, 1403 (1981)
- 7) Y.Chabre, Pannetier, *Prog. Solid St. Chem.*, 23 (1)1-130 (1995)
- 8) 末次和正、関谷和夫、庄司孝之、電気化学第71回大会要旨集 246 (2004)
- 9) T.N.Anderson, *Progress in Batteries & Battery Materials*, 11, 105 (1992)
- 10) 谷口和子、塙健三、妙中咲子、第37回電池討論会講演要旨集、403 (1996)
- 11) 小柴淳治、東洋曹達研究報告、29 (2)、153 (1985)
- 12) W.Bowden, R.Sirotina and S.Hackney, *ITE Letters*, 4(1), 26 (2003)
- 13) P.Ruetschi, R.Giovanoli, *J.Electrochem.Soc.*, 135 (11), 2663 (1988)

著者

氏名 末次和正
Kazumasa SUETSUGU
入社 昭和63年4月1日
所属 南陽研究所
無機研究分野
電気化学グループ
主任研究員

著者

氏名 関谷和夫
Kazuo SEKITANI
入社 昭和43年3月4日
所属 南陽研究所
無機研究分野
電気化学グループ

著者

氏名 庄司孝之
Takayuki SHOJI
入社 平成元年4月1日
所属 南陽研究所
無機研究分野
電気化学グループ
電気化学グループリーダー