スピネル型二酸化マンガン λ - MnO_2 のイオン交換容量の指標としての表面水酸基密度

田中 暁生*, 田村 紘基, 古市隆三郎

北海道大学大学院工学研究科機能材料化学講座 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Surface Hydroxyl Site Density on Spinel-type λ - MnO_2 as a Measure of Ion-Exchange Capacity

Akio TANAKA,* Hiroki TAMURA, and Ryusaburo FURUICHI

Laboratory of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan)

Received June 14, 1999 ; Accepted July 9, 1999

Lambda-manganese dioxide (λ - MnO_2), a spinel-type oxide, has lattice vacancies with a size equal to that of lithium ions, and incorporates lithium ions selectively from aqueous solutions. Oxide surfaces in water are hydroxylated by hydration, and the surface hydroxyl groups adsorb ions non-selectively by ion exchange, interfering with the selective incorporation of lithium ions. In this investigation, the surface hydroxyl groups on λ - MnO_2 were determined by the Grignard method as a measure of ion-exchange capacity. The surface hydroxyl site densities obtained were compared with the calculated value for the closest packing of hydroxyl groups, and the formation of hydroxyl groups was explained by neutralization of surface oxide ions by water.

Key Words : λ - MnO_2 , Lithium Ion, Hydroxyl Group, Ion-Exchange Capacity

1 緒言

スピネル型酸化物である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) は、リチウムイオンの拡散チャンネルとリチウムイオンを収容するサイトを持ち、格子構造を保持したままリチウムイオンを格子位置に出し入れする。その際、マンガンイオンの価数は、電荷補償のため $x=1$ の時の +3.5 価から $x=0$ の時の +4 価の間で変化する。+4 価のマンガンイオンとリチウム空格子からなる $x=0$ の酸化物 $\square\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\square$: 空孔) は λ - MnO_2 と呼ばれ、リチウムイオン二次電池の電極材料になる¹⁾。

一方、このように特定のイオンを選択的に結晶格子位置に取込む特性は、イオン交換の分野では“イオン記憶”あるいは“イオンふるい”と呼ばれ²⁻⁵⁾、いくつかの交換体が開発されている。大井らは、海水中のリチウムイオンの回収を目的として、各種スピネル型マンガン酸化物のリチウムイオン取込み特性を研究した⁶⁻¹⁵⁾。著者らは、 λ - MnO_2 によるリチウムイオンの取込みについて化学量論を確認するとともに取込み速度挙動を検討し、そのモデル化を行った¹⁶⁾。

金属酸化物表面は一般に水中では水分子の解離吸着により水酸化化し¹⁷⁻²¹⁾、表面水酸基は、そのプロトンあるいは水酸化物イオンとの交換により溶液から陰陽イオンを吸着する。

著者らは各種酸化物による各種イオンの交換吸着挙動を検討し、独自の平衡論的手法で酸化物のイオン交換機能とイオンの酸化物親和性をモデル化し、評価している²²⁻²⁴⁾。その結果によれば、表面水酸基のイオン選択性は小さく、 λ - MnO_2

表面水酸基のイオン交換反応は格子空孔による選択的リチウムイオン回収を妨害するものと考えられる。

本研究では、 λ - MnO_2 表面水酸基のイオン交換容量の指標として二種類の試料の表面水酸基密度 (N_s) をグリニャール法によって測定し、他の各種酸化物の値²⁵⁾と比較検討した。その結果酸化物の相違による N_s の変化は小さく、その値は、最密充填した格子酸化物イオンが表面で水分子によって中和されて水酸化化するものとして説明できた。

2 実験

2.1 λ - MnO_2 の調製

2 つの λ - MnO_2 試料を調製したが、いずれもスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) から硝酸溶液によるリチウムイオン引き抜き反応(1)による。

試料 1

KEE 社 (東京) 製 LiMn_2O_4 から 1 mol dm^{-3} 硝酸溶液によりリチウムイオンを除去し、 λ - MnO_2 試料 1 とした。

試料 2

炭酸リチウム (関東化学, 特級) と三二酸化マンガン (添川理化学, 99.9 %) を $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ (モル比) で混合し、850 °C で 12 時間焼成したのち粉碎する工程を 5 回繰り返す、次式の反応を行わせ LiMn_2O_4 を調製した。

この LiMn_2O_4 を 1 mol dm^{-3} の硝酸溶液に浸漬することによりリチウムイオンを除去し、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 2 とした。

得られた試料は蒸留水で十分洗浄の後、 110°C で 12 時間乾燥しシリカゲルデシケータ中に保存した。

表面水酸基は、後述のように次式に従い格子酸化物イオンと水の反応によって生成する。

ここで $-\text{OH}(\text{a})$ は酸型表面水酸基、 $-\text{OH}(\text{b})$ は塩基型表面水酸基である。 110°C の乾燥条件では非結合水は脱離するが、生成した表面水酸基は結合水としてそのまま残存するものと考えられる²⁶⁾。

2. 2 $\lambda\text{-MnO}_2$ のキャラクタリゼーション

化学分析

a. リチウムおよびマンガンイオン含有量

$\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 1 および 2 を塩酸ヒドロキシルアミン溶液で還元溶解後、原子吸光法によりリチウムおよびマンガンの含有量を求めた。 $\lambda\text{-MnO}_2$ の試料 1 g 当たりのそれぞれの含有率を f_{Li} および f_{Mn} (mol g^{-1}) とする。

b. Mn^{2+} までの還元に要する電子量

試料を硫酸酸性シュウ酸ナトリウム標準溶液で還元溶解した後、残存するシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム標準溶液によって滴定した。消費されたシュウ酸ナトリウム標準溶液量から電子の量を求め、試料 1 g 当たりの量 e (mol g^{-1}) を得た。試料中のマンガンイオンの価数 m は次式で与えられる。

$$m = e / f_{\text{Mn}} + 2 \quad (4)$$

得られた価数 m とリチウムおよびマンガンイオンの含有率 f_{Li} および f_{Mn} から化学組成を求めた。

SEM

試料 1 および 2 について酸化物の形態を FE-SEM (JOEL 社製, JSM-6300 F) により観察した。加速電圧は 5.0 kV で、作動距離を 39 mm とした。

XRD

試料 1, 2 及び LiMn_2O_4 について、X'Pert (Philips 社) を用い、 40 kV - 55 mA $\text{Cu-K}\alpha$ 線で粉末 X 線回折 (XRD) を行った。

BET 比表面積

Gemini 2360 (Micromeritics 社) を用い、 N_2 吸着により BET 比表面積を測定した。

2. 3 表面水酸基量の測定

金属酸化物の表面水酸基 $-\text{OH}$ は次式により Grignard 試薬であるヨウ化メチルマグネシウム CH_3MgI と 1:1 で反応し、等量のメタン CH_4 を発生する。

発生したメタンの量から表面水酸基量を求めた。

Fig. 1 は反応装置を示し、測定操作は次の通りである。

(a) 丸底フラスコ反応容器 1 とビュレット 9 に恒温水 2 を循環し 25°C とする。

(b) 反応容器 1 に 0.15 dm^3 のジエチルエーテルを入れる。

(c) $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 0~4 g をスプーン 3 に取り、反応容器 1 にセットする。

(d) 過剰量の CH_3MgI (0.8 mol dm^{-3} , 約 10 cm^3) を注射器で反応溶液に加え、スターラー 5 で攪拌する。

(e) 三方コック 8 をあけ、ガスボンベ 4 からメタンを反応溶液

に注入し飽和する。反応溶液からのエーテル蒸気とガスビュレットからの水蒸気をドライアイストラップ 6 でトラップする。

(f) 三方コック 8 を開閉して、反応容器とガスビュレットを大気圧と平衡にする。

(g) ガスビュレットの水面が一定になったあと、コック 8 を閉じスプーンから試料を反応溶液中に落とし、反応を開始する。

(h) NaCl 飽和溶液 10 の水面をガスビュレットの水面と一致させて、ビュレット内の圧力を大気圧と同一にし、発生したメタンの体積 (cm^3) を求める。

(i) 標準状態 (STP) のメタンガス発生体積 (cm^3) を量 (mol) に換算し、反応式 (1) から表面水酸基量 (mol) を求める。

3 結果と考察

3. 1 粒子形態

$\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 1, 2 の SEM 写真を Fig. 2 (a) および (b) に示す。Fig. 2 (a) から試料 1 の粒子の直径は $1\sim 10 \mu\text{m}$ で大きさに分布があるが、主体となる粒子の直径は $1 \mu\text{m}$ である。ま

Fig. 1 Apparatus for the determination of the amount of surface hydroxyl groups on metal oxide by the Grignard method.

1. reaction flask 2. constant temperature water bath 3. spoon 4. CH_4 gas cylinder 5. magnetic stirrer 6. dry ice trap 7. water pump 8. three direction valve 9. gas burette 10. NaCl saturated solution.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of (a) sample 1 and (b) sample 2.

Table 1 Results of chemical analysis and formula of sample 1 and sample 2.

	f_{Li} [mol/g]	f_{Mn} [mol/g]	e [mol/g]	m	Formula
Sample 1	0.000269	0.0113	0.02190	3.941	$Li_{0.0480}Mn_{2.018}O_4(H_2O)_{0.192}$
Sample 2	0.000116	0.0115	0.02274	3.980	$Li_{0.0202}Mn_{2.005}O_4(H_2O)_{0.00740}$

た、表面は複雑な形態をとり内部のポア構造を示唆する。Fig. 2(b)から試料2の粒子の一边は1 μm 程度の直方体で試料1よりも粒子の大きさはそろっている。さらに表面形態は試料1よりも平滑であるが、クラックが観察される。

3.2 化学組成

得られた λ - MnO_2 の組成を $Li_xMn_yO_4(H_2O)_z$ と表すと、電荷収支から

$$x + my = 8 \quad (6)$$

さらに各イオンの含有分率 f は次式で表される。

$$f_{Li} = x / (6.94x + 54.9y + 64 + 18z) \quad (7)$$

$$f_{Mn} = y / (6.94x + 54.9y + 64 + 18z) \quad (8)$$

(6)~(8)式を組み合わせ、 f と m の測定値を用いて x 、 y および z の値を求めた。試料1の組成は $Li_{0.0480}Mn_{2.018}O_4(H_2O)_{0.192}$ 、試料2は $Li_{0.0202}Mn_{2.005}O_4(H_2O)_{0.00740}$ と決定できた(Table 1)。残存するリチウムの量はわずかで、組成的に二酸化マンガンであることがわかる。試料1では水は表面水酸基の他に構造中の結合水としても存在するものと考えられた。

3.3 結晶構造

λ - MnO_2 試料1, 2及び比較のために $LiMn_2O_4$ のXRD図をFig. 3(1)及び(2)に示す。 $LiMn_2O_4$ のピークはいずれもスピネル型構造の $LiMn_2O_4$ 単一相に相当する。これからリチウムイオンを除去して得られた λ - MnO_2 試料のXRDパターンは $LiMn_2O_4$ に類似スピネル型の構造を持ち、確かに λ - MnO_2 が生成していることを示す。 λ - MnO_2 の示すピーク位置は $LiMn_2O_4$ より高角度側にシフトしており、リチウムイオンの除去により格子が縮んだことがわかる。このピーク位置から格子定数 a_0 を求めると、 λ - MnO_2 試料1に関しては0.8226 nm から0.8038 nm へ、 λ - MnO_2 試料2に関しては0.8251 nm から0.8028 nm へ減少した。

3.4 比表面積

BET法により5回比表面積を測定し最大と最小を除去し平均を取ると、 λ - MnO_2 試料1, 2の比表面積はそれぞれ14.8 $m^2 g^{-1}$ 、7.65 $m^2 g^{-1}$ であった(Table 2)。

λ - MnO_2 の結晶粒子を一边1 μm の立方体と見なし、密度を5.03 $g cm^{-3}$ と仮定する²⁷⁾と、表面積は1.2 $m^2 g^{-1}$ と計算される。BET測定ではこれより大きな値が得られたが、試料1の表面形態が非常に複雑でポア構造が示唆されること、また試料2に関してはクラックが存在することから内部表面が発達しているものと考えられる。

3.5 表面水酸基密度 (N_s)

Grignard法によるメタンの発生量(mol)と酸化物試料重量(g)との関係をFig. 4に示す。いずれの試料についても原点を通る直線になった。これらの直線の傾きは試料単位重量当たりのメタン発生量、つまり水酸基量に当たり、それぞれ試料1は $1.91 \times 10^{-4} mol g^{-1}$ 、試料2は $1.12 \times 10^{-4} mol g^{-1}$ である。

この単位重量当たりの表面水酸基量を比表面積で割り、表面水酸基密度 N_s ($mol m^{-2}$)を算出した(Table 2)。試料

1, 2のそれぞれの表面水酸基密度は 1.29×10^{-5} 、 $1.46 \times 10^{-5} mol m^{-2}$ である。Table 2には著者らが求めた各種酸化物の S_{BET} と表面水酸基密度 N_s の値を示す。 S_{BET} の値は試料により変化し、最も大きい値と小さい値との間には220倍程度の違いがあるが、 N_s 値はいずれも $10^{-5} mol m^{-2}$ のオーダーで、最大値と最小値の間の違いは3倍程度にすぎない。

著者らは前報で次のような金属酸化物表面の水酸化基機構を提案している²⁵⁾。酸化物イオンは極めて強い塩基で、水中でそのままの形で存在できず、次式のように水によって中和さ

Fig. 3 XRD patterns of (1) λ - MnO_2 sample 1 and (2) λ - MnO_2 sample 2, as well as $LiMn_2O_4$. **Fig. 4** Relationship between the amount of CH_4 evolved and weight of λ - MnO_2 samples. ○ λ - MnO_2 sample 1, ● λ - MnO_2 sample 2.

れ水酸化物イオンになる。

金属酸化物表面には、サイズが大きく分極の小さな酸化物イオンが露出するが²⁸⁾、表面の酸化物イオンは格子金属イオンによって完全には中和されないで、水による中和を受け水酸化化する。このとき、生成した水酸基は隣接する格子金属イオンの数の違いにより酸型と塩基型に分かれる。以下に述べるように、この機構によれば表面の酸化物イオンは全て水酸化するので、どの酸化物も水酸基の最密充填密度に等しい同一の N_s 値を示すことになる。

酸および塩基型水酸基が上下2段に最密充填した場合を考え、その平面図を Fig. 5 に示す。図中の三角形の中にある水酸基の数は $1/2$ 個であり、二段に水酸基が重なっていることを考えると上下合わせて1個である。水酸化物イオンのイオン半径を r とし、三角形の面積を S とすれば、

$$S = \sqrt{3} r^2 \quad (10)$$

アボガドロ定数 N_A ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) を用いて単位面積当

Table 2 Specific surface area S_{BET} and hydroxyl site density N_s of metal oxide samples.

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$N_s/\text{mol m}^{-2}$
$\lambda\text{-MnO}_2$ (sample 1)	14.8	1.29×10^{-5}
$\lambda\text{-MnO}_2$ (sample 2)	7.65	1.46×10^{-5}
MnO_2 (IC1)	43.0	2.25×10^{-5}
MnO_2 (IC12)	80.0	2.35×10^{-5}
MnO_2 (IC22)	45.1	2.41×10^{-5}
Al_2O_3 (ALO-4)	155	3.20×10^{-5}
Cr_2O_3 (Kanto)	1.09	2.69×10^{-5}
Fe_2O_3 (Kanto)	5.60	2.36×10^{-5}
Fe_3O_4 (Kanto)	4.30	3.31×10^{-5}
SiO_2 (SIO-1)	92.6	1.60×10^{-5}
SiO_2 (Kanto)	245	0.954×10^{-5}
TiO_2 (TIO-5)	21.5	1.16×10^{-5}
TiO_2 (Kanto)	2.60	1.80×10^{-5}

IC1, IC12, IC22 : International Common Samples for batteries, supplied from the IC Sample Office, Cleveland, OH, USA.

ALO-4, SIO-1, TIO-5 : Reference Catalysts, supplied from the Catalysis Society of Japan.

Kanto : Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan.

Fig. 5 Closest packing of hydroxyl ions with radius r .

りの水酸基量（表面密度） N_s は次式によって求められる。

$$N_s = 1/(S \times N_A)$$

$r = 1.45 \text{ \AA}^{15)} (= 1.45 \times 10^{-10} \text{ m})$ を代入すると、 $N_s = 4.56 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ と計算される。この値は Table 2 の実測値を説明するものである。

これまでに提案されている表面水酸化の機構では、ルイス酸である格子金属イオンの水和により水酸基が生成するものと考えている¹⁷⁻²¹⁾。この機構では、格子金属イオンの酸化数により酸化物中のその存在密度が異なるので N_s 値が異なることになる。これは本研究の実測結果を説明することができず受け入れがたい。

Table 2 に示した表面水酸基密度から $\lambda\text{-MnO}_2$ 格子空孔へのリチウムイオン取込に対する非選択的イオン交換吸着の妨害の程度を見積もることができる。大井¹⁴⁾は pH 12 に調整した海水から $\lambda\text{-MnO}_2$ 1 g 当たり $4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の Li を回収した。一方、著者らは海水相当濃度のナトリウムイオンが pH 12 で表面水酸基に飽和密度で吸着することを確認している²⁹⁾。すなわち、海水からはリチウムイオンとともにナトリウムイオン（汚染イオン）も吸着する。pH=12 における海水中での $\lambda\text{-MnO}_2$ 1 g 当たりのナトリウムイオン吸着量を求めると、表面積は $\sim 10 \text{ m}^2$ 、 $N_s \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ の半分がカチオン交換サイトなので $1.4 \times 10^{-5} \times 10/2 = 7 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となる。これはリチウムイオン取込量 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol}$) の 18 % に相当する。このような大きな割合の汚染イオンの混入をひき起こす表面水酸基の非選択的なイオン交換吸着を抑えるためには、pH を適切に制御するなど最適反応条件を求める必要がある。

4 結 論

$\lambda\text{-MnO}_2$ の表面水酸基量をグリニヤール法によって測定し、表面水酸基密度 N_s を得た。 N_s 値は各種金属酸化物試料も含め、いずれも $10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ のオーダーであった。この値は、酸化物表面が酸化物イオンで終結し、強い塩基である酸化物イオンが水によって中和されて水酸化するという機構によって説明できる。

謝 辞

試料の提供をいただいた KEE 社、栗林功氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥編, リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社, p.5 (1996).
- 2) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬編, イオン交換体, 講談社, p.249 (1991).
- 3) 鈴木 喬, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **64**, 342 (1996).
- 4) 馮 旗, 加納博文, 大井健太, 日本イオン交換学会誌, **8**, 102 (1997).
- 5) 大井健太, ニュースレター (日本化学会コロイドおよび界面化学部会), **23**, [4], 6 (1998).
- 6) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Separation Science and Technol.*, **21**, 755 (1986).
- 7) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Separation Science and Technol.*, **22**, 1779 (1987).
- 8) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 561 (1987).

- 9) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 407 (1988).
- 10) Y. Miyai, K. Ooi, and S. Katoh, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 535 (1989).
- 11) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Langmuir*, **5**, 150 (1989).
- 12) Y.-F. Liu, Q. Feng, and K. Ooi, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 130 (1994).
- 13) Q. Feng, H. Katoh, Y. Miyai, and K. Ooi, *Chemistry of Materials*, **7**, 148 (1995).
- 14) 宮井良孝, 大井健太, 加納博文, 馮旗, 加藤俊作, 四国工業技術研究所研究報告, 第28号 (1996).
- 15) 加藤俊作, 宮井良孝, 大井健太, 化学と工業, **42**, 1787 (1998).
- 16) 内保 顕, 田村紘基, 古市隆三郎, 分析化学, **44**, 449 (1995).
- 17) P. Schindler, *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, (Eds. M. A. Anderson and A. J. Rubin), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, p.1 (1981).
- 18) R. O. James and G. A. Parks, *Surface and Colloid Science*, (Ed. E. Matijević), Vol. 12, Plenum, New York, p.119 (1982).
- 19) P. W. Schindler and W. Stumm, *Aquatic Surface Chemistry*, (Ed. W. Stumm), John Wiley & Sons, New York, N. Y., p.87 (1987).
- 20) D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modeling*, John Wiley & Sons, New York, N. Y., p.45-46 (1990).
- 21) W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, N. Y., p.13 (1992).
- 22) H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1198 (1996).
- 23) H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 192 (1997).
- 24) H. Tamura and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 241 (1997).
- 25) H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita, and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 225 (1999).
- 26) J. A. Maxwell, *Rock and Mineral Analysis*, p.218, John Wiley & Sons, New York, N. Y. (1968).
- 27) 大木通則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編集, 化学辞典, 東京化学同人, p. 534 (1994).
- 28) H. P. Boehm, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1971).
- 29) 田中暁生, 田村紘基, 古市隆三郎, '98 北海道支部 (日本分析化学会他) 冬季研究発表会要旨集, p.72 (1998).