スピネル型二酸化マンガ (λ-MnO₂) トンネルサイトへの 水溶液からのリチウムイオン取込反応速度のモデル化

田中 暁生, 田村 紘基*, 吉川 信一

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)

Modeling the Kinetics of Lithium Ion Incorporation into Tunnel Vacancies of Spinel-Type Manganese Dioxide λ-MnO₂ from Aqueous Solutions

Akio TANAKA, Hiroki TAMURA,* and Shinichi KIKKAWA

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

Received January 7, 2002 ; Accepted March 14, 2002

Spinel-type manganese dioxide, λ-MnO₂, has a three dimensional network of tunnels connecting vacant sites in the oxide lattice. This oxide can preferentially incorporate lithium ions into the lattice vacancies since lithium ions fit the tunnels in size. With the incorporation, the lattice Mn(IV) reduces to Mn(III) maintaining electric neutrality. The rate of incorporation decreased with time, suggesting inhibition of the reaction due to reaction products as pre-formed Mn(III) in the oxide decreased the incorporation rate. The incorporation rate increased with increasing pH, temperature, the mass concentration and specific surface area of the λ-MnO₂ samples, and the amount of a radical scavenger added. A kinetic model is proposed by considering the following reaction processes: (1) an Mn(IV)-vacancy pair on the oxide surface oxidizes a hydroxide ion in solution and forms a free vacancy, lattice Mn(III), and a hydroxyl radical. A part of the products reacts backward because the reaction products do not satisfy electric neutrality; (2) the free vacancy remaining takes up the lithium ion from the solution to reestablish electric neutrality; (3) the formed Mn(III)-lithium ion pair reduces the Mn(IV)-vacancy pair in the oxide bulk and the lithium ion transfers to the bulk through the tunnel, regenerating the Mn(IV)-vacancy pair on the surface; and (4) the hydroxyl radical decomposes to oxygen and water. The steps (1) and (2) were assumed to be rate determining, and the rate equation was derived. The model rate equation reproduced the observed results, and the lithium ion incorporation properties of λ-MnO₂ could be evaluated with the model parameters.

Key Words : λ-MnO₂, Lithium Ion, Tunnel Vacancy, Ion Sieve

1 緒 言

スピネル型二酸化マンガ (λ-MnO₂) は, Hunter ら¹⁾によりスピネル型リチウムマンガ酸化物 (LiMn(III)Mn(IV)O₄) からリチウムイオンを溶解除去することによって得られた。リチウムイオンが抜けたサイトは空孔(□)となり, 格子マンガ(III)はマンガ(IV)になって失われた正電荷を補償する。したがってその組成は□Mn(IV)₂O₄と表わせる。空孔はトンネルによって互いに連結し, 三次元ネットワークを形成する²⁻⁵⁾。

λ-MnO₂ は, Ooi ら³⁻⁶⁾によって明らかにされたように, スピネル構造を維持したまま次式によって水溶液中から空孔中にリチウムイオンを取り込む。このとき格子マンガ(IV)は水酸化物イオンによってマンガ(III)へ還元され, 電気的中性が保たれる。

(1)式では□Mn(IV)₂O₄は一つの空孔サイトを表わすが, 同じ化学式で結晶全体をあらわすとき取込反応は次式になる。

リチウムイオンは, 一般にナトリウムイオンなど他のアルカリ金属イオンと共存することが多いが, 互いに性質が似ているためそれらの分離は困難である。この反応は, 空孔サイズがリチウムイオンと等しいためリチウムイオンに選択的で, λ-MnO₂はリチウムイオンの“ふるい”として機能する³⁻⁶⁾。これを利用してリチウムの化学分析のための分離・濃縮や海水などからのリチウムイオンの回収⁷⁻⁹⁾への応用が期待される。

λ-MnO₂のリチウムイオンふるい機能の分析化学的および工学的応用にとって, 与えられた条件について反応量を定量的に説明し予測する理論が重要である。すなわち, 理論的

評価に基づいてリチウムイオン分離プロセスの合理的設計制御が可能になる。モデル化の対象として化学反応の平衡と速度があるが、Ooi ら^{10,11)}は数週間の反応時間を与えてリチウムイオン取込量の平衡値を測定し、イオン選択性を選択係数(平衡モデル)によって評価した。その結果この酸化物はリチウムイオンに特異的であることが明らかになった^{3-5, 7, 9-11)}。リチウムイオン取込反応の速度は、未だモデル化の報告は無いが、イオン回収の所要時間の推定などに関連して重要である。

本研究では λ - MnO_2 のリチウムイオン取込反応速度モデルの確立を目的とした。速度に影響を与える因子、すなわち溶液 pH、 λ - MnO_2 の質量濃度と比表面積、格子マンガン(III)イオン濃度、ラジカル捕集剤の添加、温度などの影響を検討し、モデル反応速度式を導出した。速度データへモデルを当てはめ、その適合性を検討するとともに上記因子の影響をモデルパラメータによって評価した。さらに、 λ - MnO_2 試料のリチウムイオン取込反応特性をモデルによって評価し、反応機構について考察する。

2 実験

2.1 λ - MnO_2 の調製

特性の異なる λ - MnO_2 試料を得るために次の二つの合成法を用いた。

2.1.1 固体反応法 λ - MnO_2 の原料となるスピネル型リチウムマンガン酸化物の調製はWickham らの方法¹²⁾によった。炭酸リチウム(関東化学、特級)と酸化マンガン(III)(添川理化学、99.9%)を $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ (モル比)で混合し、850℃で12時間焼成したのち粉砕する工程を5回繰り返した。反応は次式のとおりである。

この LiMn_2O_4 を 1 mol dm^{-3} の硝酸溶液に浸漬してリチウムイオンを溶解除去し¹⁾、 λ - MnO_2 試料1とした。

2.1.2 ゼル-ゲル法 ゼル-ゲル法によるスピネル型リチウムマンガン酸化物の調製はHon らの方法¹³⁾によった。酢酸マンガン四水和物(和光純薬、特級)と酢酸リチウム(和光純薬、特級)をエチルアルコールに溶解してそれぞれ 0.05 および $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度とした後、クエン酸を 0.1 mol dm^{-3} の濃度になるように添加した。これを加熱してエチルアルコールを蒸発させてゲルを得、さらに80℃で24時間以上乾燥した。さらにマッフル炉(ヤマト科学、FP-31)中200℃で2時間加熱乾燥後、400℃に昇温し24時間焼成して LiMn_2O_4 を得た。これを試料1と同様に硝酸溶液に浸漬してリチウムイオンを除き、 λ - MnO_2 試料2を得た。

得られた試料は、いずれも蒸留水で洗浄した後、110℃で12時間乾燥し、シリカゲルデシケータ中に保存した。

2.2 λ - MnO_2 試料の基礎物性評価

2.2.1 化学分析 各試料を精秤、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液で還元溶解し、一定体積に希釈後、原子吸光度計(日立、Z-6100)によりリチウムおよびマンガンの含有量を求めた。また、各試料を既知過剰量の硫酸酸性シュウ酸標準溶液で還元溶解した。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、 λ - MnO_2 試料のシュウ酸酸化能力からマンガンイオンの酸化数を決定

した¹⁴⁾。

2.2.2 走査型電子顕微鏡観察 各試料の表面形態を、電子顕微鏡FE-SEM(JEOL, JSM-6300F)により、加速電圧4.0 kV、作動距離39 mmで観察した。

2.2.3 粉末X線回折 各試料についてX線回折装置(Philips, X'Pert)を用い、40 kV-55 mAの電圧・電流を印加して発生したCu-K α 線で粉末X線回折(XRD)を行った。

2.2.4 BET比表面積測定 各試料について、比表面積測定装置(Micromeritics, Gemini 2360)を用い、 N_2 吸着によりBET比表面積を測定した。

2.2.5 リチウムイオン取込飽和容量の測定 種々の濃度のLiOH溶液($[\text{Li}^+]=0.03\sim 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$)に λ - MnO_2 を 8.33 g dm^{-3} の濃度で加え、窒素雰囲気下、25℃で24時間懸濁した。生成物を洗浄、ろ過後塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液で還元溶解し、原子吸光法によりリチウムイオンとマンガンイオンを分析し、組成を求めた。

2.3 λ - MnO_2 試料へのリチウムイオン取込反応速度の測定

25℃の 0.1 mol dm^{-3} $\text{NaNO}_3 - 4.45 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ LiNO_3 混合溶液中に窒素雰囲気下で λ - MnO_2 試料を $3.0\sim 15.0 \text{ g dm}^{-3}$ の濃度で懸濁し、pHスタットから 0.1 mol dm^{-3} NaOH 溶液を供給することによりpHを10.6-11.6の各一定値に保った。一定時間ごとに懸濁液をサンプリングし、ろ過後原子吸光法でろ液中のリチウムイオン濃度を測定した。反応温度の影響は、15℃から40℃の温度範囲で検討した。後述のようにこの反応はラジカルの生成を伴い、光の影響を受ける可能性があるため、すべて遮光状態で実験した。

3 結果と考察

3.1 λ - MnO_2 試料の基礎物性

本研究で合成された λ - MnO_2 試料にはわずかにリチウムイオンが残存することから、その組成を $\text{Li}_{1-x}\text{Mn(III)}_x\text{Mn(IV)}_{2-x}\text{O}_4$ と表わす。 x 値はリチウムとマンガンの含有量およびマンガンの価数から前報¹⁴⁾の方法で決定した(Table 1)。いずれの λ - MnO_2 試料も x 値は小さく、ほぼ二酸化マンガンの組成となっていることがわかる。

Fig. 1 Scanning electron micrographs for λ - MnO_2 samples 1 (a) and 2(b).

Table 1 Specific surface area, s , chemical formula, and lattice parameter, a_0 , of λ - MnO_2 samples 1 and 2.

Sample	Preparation Method	Specific surface area, $s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Formula	a_0 / nm
1	Solid state reaction	7.66	$\text{Li}_{0.02}\text{Mn}_{2.00}\text{O}_4$	0.802
2	Sol-gel reaction	19.8	$\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{2.00}\text{O}_4$	0.806

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for λ - MnO_2 samples 1(a) and 2(b): specific peaks of λ - MnO_2 (●).

Fig. 1(a) は試料 1 の SEM 写真である。試料 1 は 1-2 μm ほどのそろった粒子径を持ち、スピネルの自形を保つ角張った粒子からなる。表面は、一部に割れがみられるがおおむね平滑である。試料 2 (Fig. 1(b)) は直径が 0.1 μm 程度の微小粒子の集合体である。ゾル-ゲルプロセスでは、合成温度が低いので粒子成長が抑えられ一般に微粒子が得られる¹⁵⁾。

BET 比表面積を Table 1 に示すが、試料 2 の比表面積は試料 1 より約 2.5 倍大きい。これは試料 2 が微粒子の集合体であるためと考えられる。

Fig. 2 は XRD 測定の結果で、いずれの回折ピークもスピネル型 λ - MnO_2 の報告値¹⁾ (●印) に一致し、単一相からなることがわかる。格子定数 a_0 は報告値 0.803 nm に対し試料 1 で 0.802 nm, 試料 2 が 0.806 nm であった。

Fig. 3 は種々の濃度の LiOH 溶液に λ - MnO_2 を懸濁し、24 時間リチウムイオン取込反応を行って得た生成物の分析結果

Fig. 3 Density of incorporated lithium ions $[\text{Li}^+]$ as a function of the concentration of lithium hydroxide $[\text{LiOH}]$ for λ - MnO_2 sample 1 with 8.33 g dm^{-3} after 24 h at 25°C . **Fig. 4** X-ray diffraction patterns for $\text{Li}\square_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. x : (a) 0.02 (λ - MnO_2), (b) 0.18, (c) 0.20, (d) 0.25, (e) 0.30, (f) 0.50, (g) 0.70, (h) 1.0 (LiMn_2O_4).

を示す。リチウムイオン取込量はリチウムイオン濃度 0.1 mol dm^{-3} までは濃度とともに増えるが、それ以降、濃度を増加しても取込量は増えない。その最大取込密度(飽和容量)は $5.20 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ であり、このとき組成は LiMn_2O_4 であった。

Fig. 4 は λ - MnO_2 へのリチウムイオン取込に伴う XRD パターンの変化を示す。 $x=0.3$ までは x 値の増加とともに XRD ピークは連続的に低角度側へずれ、リチウムイオンの取り込みによって格子が一樣に膨張することを示している。 $x \geq 0.3$ ではピーク幅が広がるとともに分裂する。これはリチ

Fig. 5 Effect of time and pH on the change in lithium ion concentrations in the presence of 3.0 g dm^{-3} of λ - MnO_2 samples 1(a) and 2(b) at 25°C . pH: 10.6 (○), 10.8 (●), 11.0 (□), 11.2 (■), 11.4 (△), 11.6 (▲). (Points, experimental; curves, calculated)

ウムイオンの取り込み量の異なる結晶が共存するためと考えられる。 $x=1.0$ (LiMn_2O_4) では再びピークは鋭くなり、単一相に戻る。

$x<0.3$ では XRD ピークに分裂が見られないことから、単一相を保ちながらリチウムイオンを取り込んでいるものと考えられる。

3.2 リチウムイオン取込反応速度に対する各種因子の影響

3.2.1 時間および pH

Fig. 5(a) および (b) は、各一定 pH において $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 1 および 2 の存在下リチウムイオン濃度の経時変化を示す。いずれの試料、pH においてもリチウムイオン濃度の対数-時間曲線は下に凸で、その傾きは初め時間とともに減少するが、後期ではほぼ一定になる。この濃度条件では、すべてのリチウムイオンが取り込まれても生成物の組成は $\text{Li}_{0.2}\square_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ で、単一相が保たれているものと考えられる。前報^{14,16,17}で明らかにしたように $\lambda\text{-MnO}_2$ 表面は水酸化化しており、そのイオン交換機能のため $\lambda\text{-MnO}_2$ 表面へリチウムイオンが吸着する。それによるリチウムイオン濃度減少は、前報¹⁸のモデルにより、本実験条件下で最大 $6.53 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ と計算できた。この量はリチウムイオンの初期濃度の 1.5% にすぎず、濃度減少は事実上すべて空孔への取り込みによるものとみなせる。反応初期におけるリチウムイオン濃度の対数-時間曲線の傾きの減少は、リチウムイオンに関する一次反応の速度が取込量の増加とともに減少することを示している。また pH が高いほど各時刻でのリチウムイオン濃度の対数-時間曲線の傾きが大きく、取込反応速度が大きい。

3.2.2 $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料懸濁濃度 Fig. 6 は種々の濃度の試料 1 の存在下 pH 11.0 におけるリチウムイオン濃度の対数と時間の関係を示す。 $\lambda\text{-MnO}_2$ 質量濃度 w (g dm^{-3}) が大きいほどリチウムイオン濃度は小さく、多くのリチウムイオンが取り込まれる。

3.2.3 比表面積 Fig. 5(a) と (b) を同一 pH で比較すると、試料 2 のリチウムイオン濃度-時間曲線は試料 1 の曲線よりも下で、より大きなリチウムイオン取込速度を示すことがわかる。このとき両試料の質量濃度は等しいので空孔濃度は等しいが、試料 2 は試料 1 より大きな比表面積を持ち溶液に面した空孔をより多く持っている。試料 2 のリチウムイオン取込速度が大きいのは、表面の空孔を経由してリチウムイオンが取り込まれるためと考えられる (表面反応支配)。

Fig. 6 Effect of the mass concentration w of $\lambda\text{-MnO}_2$ sample 1 on the time change in lithium ion concentrations at pH 11.0 and 25°C . w : 3 ($\circ$), 6 ($\square$), 9 ($\triangle$), 15 (∇) g dm^{-3} . (Points, experimental; curves, calculated)

Fig. 7 Time changes in lithium ion concentrations in the presence of $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\circ$) and $\lambda\text{-MnO}_2$ ($\bullet$) with a lattice vacancy concentration of $0.017 \text{ mol dm}^{-3}$ at pH 11.4 and 25°C . (Points, experimental; curves, calculated)

3.2.4 格子マンガ (III) イオン $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 1 の空孔の一部にあらかじめリチウムイオンを取り込ませて $\text{Li}_{0.2}\square_{0.8}\text{Mn(III)}_{0.2}\text{Mn(IV)}_{1.8}\text{O}_4$ ($\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $x=0.2$) を調製し、リチウムイオン取込反応速度に対する格子マンガ (III) イオンの影響を調べた (Fig. 7, $\bullet$)。同一空孔濃度条件下で、格子マンガ (III) イオンを含む酸化物のリチウムイオン取込速度は $\lambda\text{-MnO}_2$ ($\circ$) より小さい。

3.2.5 ラジカル捕集剤 水溶液中の酸化還元反応にはラジカルが関与する¹⁹⁻²¹。反応式 (1) および (2) に示したように、リチウムイオン取込反応にともなって水溶液中の水酸化物イオンが酸化されるので、水酸化物ラジカルの生成が予想される。そこで、水溶性のラジカル捕集剤である 3,5-ジブromo-4-ニトロソベンゼンスルホン酸ナトリウム (Sigma, USA) を添加し、試料 1 のリチウムイオン取込反応速度への影響を調べた。Fig. 8 は pH 11.4 において $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のラジカル捕集剤共存下 ($\bullet$) および不在下 ($\circ$) についてリチウムイオン濃度の対数と時間の関係を示す。捕集剤の存在下ではリチウムイオン濃度の対数は時間に対して直線的に減少し、反応のごく初期を除けば、捕集剤のない場合に比べリチウムイオン取込速度が大きい。

3.2.6 反応温度 $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 1 について pH 11.0 において 15°C から 40°C の範囲で反応速度に対する温度の影響を調べた (Fig. 9)。反応温度が高いほど濃度低下が大きい。拡散など物質輸送が律速のとき反応速度に対する温度の影響

Fig. 8 Effect of sodium 3,5-dibromo-4-nitroso-benzene-sulfonate, a radical scavenger, on the time change in lithium ion concentrations for $\lambda\text{-MnO}_2$ sample 1 at pH 11.4 and 25°C . With ($\bullet$) and without ($\circ$) radical scavenger.

Fig. 9 Effect of temperature θ on the time change in lithium ion concentrations for λ - MnO_2 sample 1 at pH 11.2. θ : 15 (○), 20 (□), 25 (△), 30 (▽), 40 (◇)°C. (Points, experimental; curves, calculated)

は小さいので、リチウムイオン取込反応速度は輸送律速ではなく、化学反応過程によって支配されるものと考えられる。

3.3 リチウムイオン取込反応速度モデルの導出

リチウムイオン取込反応速度に対する各種因子の影響を検討した結果から次のように反応速度過程をモデル化した。

まず、 λ - MnO_2 中の格子マンガン(IV)は空孔と対を形成してスピネル構造を維持していることから、格子マンガン(IV)-空孔対として反応するものとし、それを $\equiv\text{Mn(IV)}\square$ と表わす。 λ - MnO_2 粒子表面の格子マンガン(IV)-空孔対 ($\equiv\text{Mn(IV)}\square_s$) は水酸化物イオンを酸化し (速度定数 k_1)、格子マンガン(III) ($\equiv\text{Mn(III)}$)、遊離空孔 ($\square$) および水酸化物ラジカル ($\text{OH}^\bullet$) を生成する。

この生成系は固液両相の電気的中性を満足せず不安定で、逆反応 (速度定数 k_{-1}) を伴う。

残った遊離空孔は溶液中からリチウムイオンを取り込んで電荷均衡を回復する (速度定数 k_2)。

表面の空孔に取り込まれた格子リチウムイオン ($\equiv\text{Li(I)}$) は $\equiv\text{Mn(III)}$ と対になり、 $\equiv\text{Mn(III)}\text{Li(I)}_s$ として固体内部の $\equiv\text{Mn(IV)}\square$ 対と酸化還元反応をする。このとき電子が二酸化マンガングラン結晶内を内部へ移行するとともにリチウムイオンはトンネル空孔を経由して内部へ移行し、表面に $\equiv\text{Mn(IV)}\square_s$ が再生する。

ここで、格子マンガン(IV)、格子マンガン(III)、格子リチウム(I)および空孔は、それぞれ酸化物中で均一な濃度に保たれるものとする (均一固相酸化還元)。乾電池電極反応では、小沢²²⁾が二酸化マンガングラン電極の酸化還元反応について明らかにしたように、電子とプロトンが二酸化マンガングラン電極内を自由に移動することによって均一固相酸化還元が起こ

るが、 λ - MnO_2 中ではリチウムイオンがプロトンのかわりになる。リチウムイオンはプロトンについて小さな陽イオンなので、トンネル空孔を経由する拡散は十分に速く、均一固相酸化還元の条件が成立するものと考えられる。 λ - MnO_2 中におけるリチウムイオンの見かけの拡散係数 D を $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ とし²³⁾、本研究の λ - MnO_2 粒子の表面から中心までの距離を 10^{-6} m ($1 \mu\text{m}$) とおいて、表面のリチウムイオンが中心部へ到達するのに要する時間 t を次式から求めた。

$$(\pi Dt)^{0.5} = 10^{-6} \quad (7)$$

得られた時間は 3.1 s であり、これは本研究の数時間にわたるリチウムイオン取込反応にとって微小である。すなわち λ - MnO_2 が表面で還元されてリチウムイオンが固相に取り込まれれば、リチウムイオンは反応 (6) によって即座に内部へ拡散し表面に $\equiv\text{Mn(IV)}\square$ が再生される。これを裏付けるものとして、Atanasov ら²⁴⁾は、静電的マードルグのエネルギー計算から、酸化物格子にリチウムイオンが取り込まれる速度よりも酸化物バルク内の拡散速度の方が速いことを示している。

水酸化物ラジカルは不安定な化学種で、即座に水と酸素になる。

以上の過程のうち反応 (4) と (5) が律速になるものと考えられる。律速過程にかかわる遊離空孔は不安定な化学種で、微小な濃度を取るものとして定常状態近似²⁵⁾を適用すると

$$\begin{aligned} \frac{d[\square]}{dt} &= k_1[\equiv\text{Mn(IV)}\square_s][\text{OH}^-] \\ &\quad - k_{-1}[\equiv\text{Mn(III)}][\square][\text{OH}^\bullet] - k_2[\square][\text{Li}^+] = 0 \quad (9) \end{aligned}$$

ここで、固体化学種 $\equiv\text{Mn(IV)}\square_s$ 、 $\equiv\text{Mn(III)}$ および $\square$ の濃度は溶液化学種と同様溶液の単位体積あたりの物質質量 (mol dm^{-3}) とする。遊離空孔濃度は (9) 式から次のように与えられる。

$$[\square] = \frac{k_1[\equiv\text{Mn(IV)}\square_s][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\equiv\text{Mn(III)}][\text{OH}^\bullet] + k_2[\text{Li}^+]} \quad (10)$$

リチウムイオン取込反応速度は過程 (5) の速度として

$$-\frac{d[\text{Li}^+]}{dt} = k_2[\text{Li}^+][\square] \quad (11)$$

これに (10) 式を代入すると

$$-\frac{d[\text{Li}^+]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\equiv\text{Mn(IV)}\square_s][\text{OH}^-][\text{Li}^+]}{k_{-1}[\equiv\text{Mn(III)}][\text{OH}^\bullet] + k_2[\text{Li}^+]} \quad (12)$$

λ - MnO_2 粒子表面のマンガン(IV)イオン-空孔対濃度 $[\equiv\text{Mn(IV)}\square_s]$ (mol dm^{-3}) は、比表面積 s ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)、懸濁粒子質量濃度 w (g dm^{-3}) および $\equiv\text{Mn(IV)}\square$ サイトの表面密度 $\langle \equiv\text{Mn(IV)}\square \rangle$ (mol m^{-2}) を用いると次のように表わされる。

$$[\equiv \text{Mn(IV)} \square]_s = \langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle_{sw} \quad (13)$$

さらに格子マンガン(III)の濃度は、 λ - MnO_2 試料にリチウムイオンを取り込ませてあらかじめ生成したマンガン(III)イオンの濃度 $[\equiv \text{Mn(III)}]_0$ とリチウムイオンの取り込みとともに生成するマンガン(III)イオンの濃度の和である。1モルのリチウムイオンの取込により1モルのマンガン(III)イオンが生成するから

$$[\equiv \text{Mn(III)}] = [\text{Li}^+]_0 - [\text{Li}^+] + [\equiv \text{Mn(III)}]_0 \quad (14)$$

ここで $[\text{Li}^+]_0$ はリチウムイオンの初濃度である。

以上から (12) 式は

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Li}^+]}{dt} &= \frac{k_1 k_2 \langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle_{sw} [\text{OH}^-] [\text{Li}^+]}{k_{-1} [\text{OH}^*] ([\text{Li}^+]_0 + [\equiv \text{Mn(III)}]_0) - (k_{-1} [\text{OH}^*] - k_2) [\text{Li}^+]} \\ &= \frac{k_{\text{overall}} [\text{Li}^+]}{m ([\text{Li}^+]_0 + [\equiv \text{Mn(III)}]_0) - [\text{Li}^+]} \quad (15) \end{aligned}$$

ただし

$$k_{\text{overall}} = \frac{k_1 k_2 \langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle_{sw} [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{OH}^*] - k_2} \quad (15\text{-a})$$

$$m = \frac{k_{-1} [\text{OH}^*]}{k_{-1} [\text{OH}^*] - k_2} \quad (15\text{-b})$$

ここで格子マンガン(IV)-空孔対の表面密度 $\langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle$ は、均一酸化還元により酸化物バルク全体の格子マンガン(IV)-空孔対の濃度 $[\equiv \text{Mn(IV)} \square]$ に常に比例するものと考えられる。本実験条件では、酸化物中の格子マンガン(IV)-空孔対の初期濃度 $[\equiv \text{Mn(IV)} \square]_0$ は $0.017 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上であるのに対しリチウムイオン初期濃度 $[\text{Li}^+]_0$ は $4.45 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であり、 $\equiv \text{Mn(IV)} \square$ はリチウムイオンに比べて十分に過剰である。したがって $[\equiv \text{Mn(IV)} \square]$ はリチウムイオンの取り込みによって変化せず、これに比例する $\langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle$ も時間に対して一定とみなせる。

pH一定の一つの実験では時間に対し s , w , $[\text{OH}^-]$ は一定、また水酸化物ラジカルは不安定な化学種で、その濃度 $[\text{OH}^*]$ は生成と分解の兼ね合いにより微小な一定濃度を取るものとする。よって k_{overall} は一定で複合速度定数である。 m も一定で過程 (4) の逆反応 (k_{-1}) にかかわる定数パラメーターである。任意の時刻 t のリチウムイオン濃度 $[\text{Li}^+]$ を C とおき、 $[\text{Li}^+]_0 = C_0$ として (15) 式を積分すると次式が得られる。

$$C - C_0 + m (C_0 + [\equiv \text{Mn(III)}]_0) \ln(C_0/C) = k_{\text{overall}} t \quad (16)$$

k_{overall} , m およびリチウムイオン初期濃度 C_0 をパラメーターとして (16) 式を実測の C - t データ (Fig.5 (a), (b), Fig.6, Fig.7 および Fig.9) に当てはめ、非線形回帰分析²⁶⁻²⁸⁾により最適モデルパラメーター値を決定した。初期濃度 C_0 には実測値があるが、それをパラメーターとしたのは、反応開始時にはこのモデルで前提とする“定常状態”が成立

Table 2 Model parameters k_{overall} , m , and C_0 for λ - MnO_2 samples 1 and 2.

Sample	pH	$k_{\text{overall}}/10^{-4}$ $\text{mol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$	$m/-$	$C_0/10^{-3}$ mol dm^{-3}
1	11.0	3.18	1.00	4.36
	11.2	4.14	1.00	3.67
	11.4	7.76	1.00	2.35
	11.6	13.1	1.00	1.70
2	10.6	3.77	1.00	4.61
	10.8	6.82	1.00	4.68
	11.0	8.49	1.00	4.17
	11.2	14.0	1.00	3.56

せず、実測の C_0 値にモデルを当てはめる事が出来ないと考えられるからである。

3.4 モデルの検証と各影響因子のモデルによる評価

3.4.1 時間、格子マンガン(III)およびラジカル捕集剤

Table 2 は、 λ - MnO_2 試料1および2のリチウムイオン取込反応速度データ (Fig.5(a), (b)) に対する最適パラメーター値を示す。 k_{overall} 値は pH とともに増加する。 m 値はいずれも 1.00 で、モデル式 (15-b) によれば k_{-1} 項に比べ k_2 が無視小、すなわち逆反応速度が大きい事を意味する。 C_0 値は pH が低く反応速度が小さい時には実測値に一致するが、pH とともに実測値より小さくなる。これは反応速度が大きいほど“定常状態”に達する前に進行する反応の割合が大きくなるためと考えられる。

Fig.5(a), 5(b), 6, 7, 9 の各曲線は最適パラメーター値に対応するモデル計算値である。いずれの場合も計算曲線は実測点によく適合し、反応の進行にともなう反応速度低下は格子マンガン(III)イオンによる逆反応の増加によって説明できた。さらに、あらかじめ生成した格子マンガン(III)イオンを含む酸化物のリチウムイオン取込反応速度は、見かけ上、対応する条件の λ - MnO_2 より遅いが (Fig.7), k_{overall} 値はそれぞれ 7.76×10^{-4} と $8.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ で、ほぼ同一であった。これからの反応速度の低下は式 (15) の $[\text{Mn(III)}]_0$ 項、すなわち逆反応の寄与によるものと言える。

ラジカル捕集剤の添加により濃度の対数は時間に対し直線的に減少するようになった (Fig.8)。反応生成物のひとつである水酸化物ラジカルが消滅すれば逆反応は起きず、律速過程は次のようになる。

反応 (17), (18) において k_3 は速度定数であり、RS はラジカル捕集剤である。したがって、リチウムイオン取込速度は

$$-\frac{d[\text{Li}^+]}{dt} = k_3 \langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle [\text{OH}^-] [\text{Li}^+] \quad (19)$$

ここで $\langle \equiv \text{Mn(IV)} \square \rangle$ および $[\text{OH}^-]$ は前述のように一定である。したがって (19) 式はリチウムイオンに関する一次

Fig. 10 Relationship between $\log k_{\text{overall}}$ and pH for λ - MnO_2 samples 1 (●) and 2 (■).

反応速度式で、リチウムイオン濃度の対数が時間に対して直線的に減少する実験結果 (Fig. 8) を説明できる。

3. 4. 2 pH λ - MnO_2 試料 1 および 2 について求めた k_{overall} 値 (Table 2) の対数を pH に対してプロットすると (Fig. 10), 各点は傾き 1 の直線にほぼ一致する。したがって k_{overall} は $[\text{OH}^-]$ に比例し, 比例係数を k' とすると次式のようにあらわされる。

$$k_{\text{overall}} = k' [\text{OH}^-] \quad (20)$$

これによりモデル式 (15-a) の水酸化物イオン濃度項が検証できた。

3. 4. 3 λ - MnO_2 懸濁質量濃度 w 種々異なる λ - MnO_2 試料質量濃度で得られた取込反応速度データ (Fig. 6) から k_{overall} 値を求め, 質量濃度 w に対してプロットした (Fig. 11). k_{overall} は w に比例するので, (20) 式と組み合わせると

$$k_{\text{overall}} = k'' w [\text{OH}^-] \quad (21)$$

ここで k'' は比例係数であり, これによりモデル式 (15-a) の質量濃度 w の項が検証できた。

Fig. 11 Relationship between k_{overall} and the mass concentration w of λ - MnO_2 sample 1 at pH 11.0 and 25°C.

Fig. 12 Relationship between k_{overall} and the specific surface area s of λ - MnO_2 samples 1 (▲), 2 (●), and others from battery materials (△) at pH 11.0 and 25°C.

3. 4. 4 λ - MnO_2 比表面積 s λ - MnO_2 試料 1 および 2 の同一 pH (11.0) における k_{overall} 値 (Table 2) を比表面積 s に対してプロットした (Fig. 12). なお, 図中には電池材料として製造された各種スピネル型リチウムマンガン酸化物 (KEE 社, 横須賀) から得た比表面積の異なる λ - MnO_2 についての結果もプロットしてある. k_{overall} は原点を通り s に比例して増加する。したがって, (21) 式と組み合わせると

$$k_{\text{overall}} = ksw [\text{OH}^-] \quad (22)$$

ここで k は定数で, モデル式 (15-a) の比表面積 s の項が検証でき, 表面反応支配であることが確認できた. k は水酸化物イオン濃度 ($[\text{OH}^-]$) および酸化物試料表面積濃度 (sw) を単位としたときの速度定数 k_{overall} で, 各酸化物試料の特性を表わすものである. λ - MnO_2 試料 1 および試料 2 について本研究で得た全ての k_{overall} 値から (22) 式によって k 値を求めたところ, それぞれ 0.0132, 0.0158 $\text{m}^{-2} \text{dm}^3 \text{h}^{-1}$ であった. 2 つの試料の k 値はほぼ同一で, 見かけの速度の違い (Fig. 5 (a), (b)) は表面積濃度 (sw) の違いによるものと結論できる。

(22) 式はモデル式 (15-a) に一致する。したがって

$$k = \frac{k_1 k_2 \langle \equiv \text{Mn}(\text{IV}) \square \rangle}{k_{-1} [\text{OH}^*] - k_2} \quad (23)$$

k に含まれるマンガン(IV) イオン-空孔対の表面密度 $\langle \equiv \text{Mn}(\text{IV}) \square \rangle$ はイオンサイズで決まり両試料で違いがないと考えられる。したがって, 試料 1 および試料 2 の k 値が等しいことは, 素反応の速度定数 k_1 , k_2 , k_{-1} を含む項が等しいことに帰着できる。

3. 4. 5 反応温度 Fig. 9 の各温度でのリチウムイオン取込データから k_{overall} を求め, アレニウスプロットをとった. $\ln k_{\text{overall}}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との間には直線関係があり, その傾きからこの反応の活性化エネルギーは 147 kJ mol^{-1} (35.2 kcal mol^{-1}), 頻度因子 A は $1.40 \times 10^{22} \text{mol dm}^{-3} \text{h}^{-1}$ と求められた。

4 結 論

1. λ - MnO_2 への水溶液からのリチウムイオン取込反応速度は、pH および λ - MnO_2 の濃度と比表面積の増加ならびにラジカル捕集剤の添加によって増加し、格子マンガン(III)イオン濃度の増加とともに減少した。

2. 以上の実験結果に対し、次の4つの過程を考えて速度モデルを導出した。1) λ - MnO_2 表面の格子マンガン(IV)イオンは格子空孔と対になって水酸化物イオンを酸化し、空孔を遊離するとともにマンガン(III)と水酸化物ラジカルを生成する。この生成系は電気的中性を満足せず不安定で、逆反応を伴う。2) 残った遊離空孔は溶液中のリチウムイオンを取込んで電気的中性を回復する。3) 生成したマンガン(III)-リチウムイオン対は内部のマンガン(IV)-空孔対を還元、リチウムイオンはトンネルを経て内部へ移行し、表面にマンガン(IV)-空孔対を再生する。4) 水酸化物ラジカルは水と酸素になる。

1) および 2) の過程が律速になるものとして導かれたモデル速度式は、実測のデータによく適合した。速度定数値から評価した各種 λ - MnO_2 試料単位面積当たりのリチウムイオン取込特性は同一で、見かけの特性の違いは比表面積の違いによるものと結論できた。

文 献

- 1) J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981).
- 2) S. Turner and P. R. Buseck, *Science*, **212**, 1024 (1981).
- 3) Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**, 319 (1999).
- 4) 馮 旗, 加納博文, 大井健太, *J. Ion Exchange*, **8**, 102 (1997).
- 5) 大井健太, *J. Ion Exchange*, **12**, 9 (2001).
- 6) K. Ooi, Y. Miyai, S. Kanoh, H. Maeda, and M. Abe, *Langmuir*, **5**, 150 (1989).
- 7) 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).
- 8) 林 拓道, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 日本化学会誌, **1988**, 1906.
- 9) 大井健太, 宮井良孝, 加納博文, 馮 旗, *J. Ion Exchange*, **8**, 214 (1997).
- 10) Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 379 (1995).
- 11) Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 1226 (1995).
- 12) D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 351 (1958).
- 13) Y.-M. Hon, K.-Z. Fung, and M.-H. Hon, *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, **108**, 462 (2000).
- 14) 田中暁生, 田村紘基, 古市隆三郎, *Electrochemistry*, **67**, 974 (1999).
- 15) 作花済夫, ゼルーゲル法の科学, p. 216, アグネ承風社 (1988).
- 16) H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita, and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 225 (1999).
- 17) H. Tamura, K. Mita, A. Tanaka, and M. Ito, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, 202 (2001).
- 18) 田中暁生, 田村紘基, 吉川信一, *Electrochemistry*, **68**, 984 (2000).
- 19) J. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **48**, C-6 (1951).
- 20) E. Abel, *Z. Elektrochem.*, **10**, 903 (1955).
- 21) K. Goto, H. Tamura, and M. Nagayama, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **39**, 690 (1971).
- 22) 小沢昭弥, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **47**, 642 (1979).
- 23) D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).
- 24) M. Atanasov, C. Dual, J.-L. Barras, L. Benco, and E. Deiss, *Solid State Ionics*, **121**, 165 (1999).
- 25) S. R. Logan, *Fundamentals of Chemical Kinetics*, Longman, Harlow, Essex, p. 45 (1996).
- 26) L. Meites, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8**, 1 (1979).
- 27) J. F. Rusling and T. F. Kumosinski, *Nonlinear Computer Modeling of Chemical and Biochemical Data*, Academic Press, San Diego, pp. 18-31 (1996).
- 28) 山岡 清, 薬物体内動態解析法, 南江堂, pp. 124-126 (1984).