論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——論文——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1413~1419)

© 1991 The Chemical Society of Japan

高温・高圧下での Mn 複合酸化物の電解合成

(1991 年 4 月 19 日 受理)

佐々木 毅*・松本 泰道・本坊 壽吉・永田 正典**

複合酸化物薄膜の電気化学的合成法において室温で電解酸化した場合, 得られる酸化物膜は非晶質である場合が多く, 熱処理が必要である。そこで本研究では高温高圧下で電解酸化することによってマンガ複合酸化物の直接合成を試みた。 La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} イオンを含んだ水溶液を 150°C , 1.0 MPa の条件で電解酸化し酸化物膜を作成した。得られた酸化物膜は結晶化しており, La^{3+} , Sr^{2+} イオンを取り込んだ含水層状二酸化マンガでであった。この酸化物は $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と類似した層構造を有しており, 層間隔は電解質として硝酸塩を使用した場合は $13.535\text{ \AA}$, また塩化物を使用した場合は $12.975\text{ \AA}$ であった。この酸化物は MnO_2 層の間に水分子, $\text{La}(\text{OH})_3$ および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ あるいは SrCl_2 がインターカレートした構造を有していることが明らかとなった。

1 緒 言

電気化学的に酸化物薄膜を作成する方法として陽極酸化法がよく知られている。金属基板の陽極酸化膜の例としてはアルミニウムの陽極酸化膜や鉄やコバルトなどの遷移金属の陽極酸化膜などがある。また溶液に含まれる化学種を電極上に酸化析出させるものとして電解二酸化マンガなどが挙げられる。これらの膜の形成過程では初めに金属あるいは金属イオンが電気化学的に高酸化状態のイオンへと酸化され, 次に溶液中の OH^- イオンや H_2O と化学反応することによって酸化物膜が形成される。そこで金属あるいは金属イオンが電気化学的に酸化される際, 電解液中に別の一種あるいは数種の金属イオンを存在させると, このイオンを含んだ複合酸化物を析出させることが可能であると考えられる。このような観点から $\text{Pb}_3\text{Ti}_6\text{O}_{24}^{(1)}$, BaTiO_3 膜²⁾, SrTiO_3 膜²⁾, $\text{Fe}_{3-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ 膜³⁾, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 膜^{4)~6)}, LaCrO_3 膜⁷⁾などの各種複合酸化物が合成されている。このような複合酸化物膜の電気化学的合成法は CVD 法やスパッタ法などの気相から合成する方法と比較して, 簡便な装置で容易に膜を作成でき, 膜厚や粒子サイ

ズを電流量や電流密度によって制御できるといった特徴を有している。

これらの複合酸化物の電解合成法は前述した通り, 金属基板を陽極酸化して合成するものと, 溶液中のイオンを電解酸化して合成するものの二つに大別される。後者に分類される $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 膜の電解合成の場合, 室温で得られる酸化物は非晶質であり結晶化のために熱処理が必要であった^{4)~6)}。これに対して前者に属する BaTiO_3 , SrTiO_3 膜の合成の場合, 水熱条件下で陽極酸化を行うことによって直接に結晶化した膜が合成されている²⁾。そこで溶液中の金属イオンを電解酸化して複合酸化物を合成する場合についても, 電解酸化を高温のもとで行えば同様に直接に結晶化した膜が合成できると考えられる。ところで, 山本らはマンガ酸化物および酸化水酸化物の化学合成において, 100°C 以下の湿式反応で得られる物質は結晶性が悪く, このため高温の水熱反応を用いて, 結晶性のよいものを合成しており, $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$ の合成に成功している⁸⁾⁹⁾。以上のことから電解による Mn 複合酸化物の合成においても, 電解する際の温度を上昇させれば, 直接に結晶化した Mn 複合酸化物膜を容易に作成できるものと考えられる。そこで本研究では La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} イオンを含んだ水溶液を高温高圧の条件で電解酸化することによって Mn 複合酸化物の直接合成を試みた。得られた酸化物は新規な含水層状マンガ酸化物であった。

この論文では得られた酸化物膜の構造および電析機構について述べる。

2 実 験

2.1 酸化物膜の合成

白金板 (99.9%) を試料極および対極に使用した。電極は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ・パウダーで研磨し, 超音波洗浄器を用い蒸留水

熊本大学工学部応用化学科, 860 熊本市黒髪 1-2-39

** 熊本県工業技術センター, 862 熊本市東町 3-11

- 1) M. Sakai, T. Sekine, Y. Yamazaki, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1631(1983).
- 2) M. Yoshimura, S. E. Yoo, M. Hayashi, N. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2007(1989).
- 3) Y. Matsumoto, J. Hombo, C. Qiong, *J. Electroanal. Chem.*, **279**, 331(1990).
- 4) T. Sasaki, Y. Matsumoto, J. Hombo, Y. Ogawa, *J. Solid State Chem.*, **91**, 61(1991).
- 5) 佐々木 毅, 森川智章, 本坊壽吉, 松本泰道, 電化, **58**, 567(1990).
- 6) Y. Matsumoto, T. Sasaki, J. Hombo, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1259(1991).
- 7) H. Konno, M. Tokita, R. Furuichi, *ibid.*, **137**, 361(1990).

8) 山本直一, 東慎之介, 粉体および粉末冶金, **30**, 321(1983).9) 山本直一, 粉体および粉末冶金, **33**, 48(1986).

Fig. 1 An apparatus for electrochemical synthesis of oxide films at elevated temperature under high pressure

で洗浄した後、アセトンによって脱脂して使用した。参照電極として銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl-1.0 M KCl) を使用し、塩化物イオンの影響を避けるためにルギン管によってセルと連絡した (図1)。論文では電位は、特に断わらないかぎりこの電極に対する電位差で記述した。電解質には硝酸マンガン(II)、硝酸ランタン(III)、硝酸ストロンチウムあるいは塩化マンガン(II)、塩化ランタン(III)、塩化ストロンチウムを使用した。電解液中の金属イオンの全濃度を 1.0 mol/l、また金属イオンの存在比が $[La^{3+}]/[Sr^{2+}]/[Mn^{2+}] = 500/500/1$ となるように調整した。電解は図1に示したオートクレープを使用して、温度 150 °C、圧力 1.0 MPa のもとで行った。電流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 90 分間、定電流電解を行い試料極上に酸化膜を電析させた。電解の後オートクレープ内の温度を 90 °C まで下げた後、試料極を取り出した。得られた酸化膜は蒸留水で洗浄した後、室温でデシケーター中で乾燥させた。

2.2 酸化膜の化学分析

酸化膜の表面状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、結晶構造を単色 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したX線回折分析 (XRD) によって調べた。酸化膜の化学状態を調べるために赤外吸収スペクトル (IR) 測定、X線光電子スペクトル (XPS) 測定および熱重量分析 (TG) を行った。膜中の金属イオンの存在比を電子プローブX線マイクロ分析 (EPMA) により、また酸化膜を塩酸に溶解させて、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) によっても調べた。

3 結果と考察

3.1 電気化学反応

図2に定電流電解 ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) における硝酸塩の混合溶液中での白金電極電位の時間依存性を示した。図中には、 La^{3+} および Sr^{2+} イオンを含まない溶液中での曲線 (A) もまた示した。この場合、 Mn^{2+} イオン濃度は曲線Bの場合と同じく $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ とした。どちらの曲線の場合とも通電直後より電位は急激に上昇

Fig. 2 Time dependences of Pt electrode potential under electrolysis at 150 °C under pressure of 1.0 MPa

- (A) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Mn(NO}_3)_2$
(B) $0.5 \text{ M La(NO}_3)_3 - 0.5 \text{ M Sr(NO}_3)_2 - 1.0 \times 10^{-3} \text{ M Mn(NO}_3)_2$

し、およそ 20 分後には電位の上昇は止まりプラトー電位が観測された。両者のプラトー電位はほぼ等しく、このことは La^{3+} 、 Sr^{2+} イオンの存在にかかわらず、同一の電気化学反応が進行していることを示唆している。図3には白金電極の電流電位曲線を示した。曲線AおよびBの電解液については図2と同一である。電位掃引は浸漬電位より走査速度 $2 \times 10^2 \text{ s} \cdot \text{V}^{-1}$ で1回だけ行った。曲線A、Bどちらの場合とも 0.65 V より酸化電流が観測され、さらに 1.2 V から急激に電流が増加している。150 °C、 $\text{pH} = 4.9$ (電解液の pH) における Mn^{2+}/MnO_2 および H_2O/O_2 の平衡電位を算出するとそれぞれ 0.54 V、1.00 V となり、このことは図

Fig. 3 Potential-current curves of Pt electrode at 150 °C under pressure of 1.0 MPa

- (A) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Mn(NO}_3)_2$
(B) $0.5 \text{ M La(NO}_3)_3 - 0.5 \text{ M Sr(NO}_3)_2 - 1.0 \times 10^{-3} \text{ M Mn(NO}_3)_2$

3 における 0.65 V および 1.2 V からの電流がそれぞれ MnO_2 および O_2 の生成に基づくことを示している。このことから、定電流電解の際に観測された 1.3 V のプラトー電位は MnO_2 の生成および O_2 の発生に基づいていると考えられる。また、1.4 V から卑な電位への掃引において、 MnO_2 の還元波は観測されなかった。室温での測定では MnO_2 の酸化波とともに還元波も観測された。したがって、高温高圧下での二酸化マンガンの生成は不可逆な反応に基づき、室温の電解によって得られる非晶質の含水二酸化マンガン⁴⁾とは性状の異なる酸化物が生成しているものと推察される。

3.2 酸化物膜の構造

図 4 には得られた酸化物膜の X 線回折パターンを示した。サンプル A は 1.0×10^{-3} M 硝酸マンガン水溶液より作成した膜であり、サンプル B, C は、それぞれ硝酸塩の混合溶液および塩化物の混合溶液より作成した膜である。すべての場合ともブロードではあるものの回折ピークが観測され、このことは高温高圧下で電解酸化すると、電析と同時に結晶化が進行していることを示している。サンプル A は含水層状二酸化マンガン (birnessite: $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) であると同定された。後述するが、この結果は TG によっても支持された。一方、電解液中に La^{3+} , Sr^{2+} イオンを共存させて作成したサンプル B および C では、サンプル A とは異なった回折パターンが観測され、電解質の塩の種類にかかわらず類似した回折パターンが観測された。これらの回折パターンにおいて、表 1 に示したように (001), (002), (003), (004), (005), (006) となる回折ピークが観測された。このような回折パターンは層状構造を有する物質に特有な回折パターンであり、得られた酸化物も層状構造を有しているものと考えられる。そこでこれらの回折パターンより層間隔を求めるとサンプル B では $13.535 \text{ \AA}$ またサンプル C では $12.975 \text{ \AA}$ であり、この値は $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の層間隔 $7.27 \text{ \AA}$ のおよそ 2 倍に近い値である。

Giovanoli らは $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (hexagonal: $a=2.84 \text{ \AA}$, $c=7.27 \text{ \AA}$)¹⁰⁾ とともに $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombic: $a=8.54 \text{ \AA}$, $b=15.39$, $c=14.26$)¹¹⁾ の結晶構造について報告しており、これらは MnO_2 層の間に結晶水やヒドロキシル基が挟まれた構造を有しており、また後者の酸化物は前者の酸化物の単位格子が c 軸方向に 2 層重なった結晶構造である。後者の酸化物の層間隔は当然、サンプル B および C の層間隔とも近く、このことは電解液中に Mn^{2+} , La^{3+} , Sr^{2+} イオンを共存させて作成した酸化物膜が $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と類似した結晶構造を有することを、すなわち MnO_2 層の間に La^{3+} , Sr^{2+} イオンがインターカレートされた構造であることを暗示しているのかも知れない。また、前に述べた通りサンプル A とサンプル B の層間隔が多少異なっており、このことは使用した電解質の種類によって層間に取り込まれた La^{3+} , Sr^{2+} イオンの化学状態が異なることを示唆しているものと推察される。

3.3 酸化物中の La^{3+} , Sr^{2+} イオンの化学状態

電解液中に Mn^{2+} , La^{3+} , Sr^{2+} イオンを共存させて作成した酸化物膜中に La^{3+} , Sr^{2+} イオンが取り込まれているかどうかを

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of deposited oxide films prepared in solutions

(A) 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, (B) 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — 0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, (C) 0.5 M LaCl_3 — 0.5 M SrCl_2 — 1.0×10^{-3} M MnCl_2

Table 1 Observed and calculated d -values of the oxide films prepared in solutions

(hkl)	Sample B ^{a)}		Sample C ^{a)}	
	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$
(001)	13.571	13.535	13.008	12.975
(002)	6.764	6.768	6.469	6.488
(003)	4.500	4.512	4.335	4.325
(004)	3.305	3.384	3.255	3.244
(005)	2.691	2.707	2.596	2.595
(006)	2.353	2.256	2.141	2.163

a) Samples B and C were prepared in 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — 0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ and 0.5 M LaCl_3 — 0.5 M SrCl_2 — 1.0×10^{-3} M MnCl_2 , respectively.

EPMA によって調べた。表 2 に硝酸塩の混合溶液より作成した膜の金属原子比を示した。また、図 5 には膜の表面 (A) および裏面 (B) の SEM 写真像を示し、図中には表 2 における分析点を示した。すべての分析点において La および Sr が検出され、膜中に La^{3+} , Sr^{2+} イオンが存在していることが明らかとなった。膜の表面の一部分および膜の裏面では結晶粒子が観察され、これらの粒子は非常に Sr に富んだ組成になっていた (点 a, c)。すべての分析点において La/Mn 原子比は 1.0 ± 0.2 となっており、このことは La が膜中に均一に存在していることを示している。このように酸化物中での La および Sr の存在状況は異なっており、このことは膜中での La および Sr の化学状態がそれぞれ異なることを示唆していると考えられる。

図 6 に酸化物膜の IR スペクトルを示した。A および B は、それぞれ硝酸塩の混合溶液および塩化物の混合溶液より作成した酸化物膜のスペクトルである。吸収帯 a は水分子の面内変角振動に基づく吸収¹²⁾であり、これは合成された酸化物が構造中に水分子

10) R. Giovanoli, E. Stahli, W. Fietknecht, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 452(1970).

11) R. Giovanoli, E. Stahli, W. Fietknecht, *ibid.*, **53**, 209 (1970).

Table 2 Composition of oxide film^{a)} analyzed using EPMA

Position ^{b)}	Composition (atomic%)			Atomic ratio		
	La	Sr	Mn	La/Mn	Sr/Mn	(La+Sr)/Mn
a	0.44	56.7	0.45	0.77	181.54	182.31
b	7.14	1.61	7.96	0.87	0.20	1.07
c	2.76	47.4	2.32	1.19	18.85	20.24

a) Oxide film was prepared in 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

b) Analyzed positions were shown in Fig.5.

Fig.5 SEM microphotographs of deposited oxide film prepared in 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

(A) Surface, (B) Back side

を含んでいる含水酸化物であることを示している。一方、吸収帯 b および c はそれぞれ NO_3^- 基、 Cl^- 基による吸収¹³⁾と同等され、これらの吸収帯は室温で合成した酸化物の場合には観測されなかった。このことは、高温高压のもとで合成した場合、電解質として使用した塩の陰イオン (NO_3^- , Cl^-) が含水層状二酸化マンガン中にインターカレートしていることを示唆している。

図7に硝酸塩の混合溶液および塩化物の混合溶液より作成した酸化物膜の 200 °C で 10 時間熱処理した後の X 線回折パターンを示した。硝酸塩の混合溶液より作成した酸化物 (A) の場合、熱処理によって層状構造による回折ピーク (図 4 B) は消失し、硝酸ストロンチウムの回折ピークが観測された。塩化物の混合溶液より作成した酸化物 (B) の場合もまた、A と同様に層状構造

Fig.6 Infrared spectra of deposited oxide films prepared in solutions

(A) 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

(B) 0.5 M LaCl_3 —0.5 M SrCl_2 — 1.0×10^{-3} M MnCl_2

による回折ピーク (図 4 C) は消失し、塩化ストロンチウムの回折ピークが観測された。これらのことは、酸化物中で Sr が電解質として使用した塩の形でインターカレートしていることを示しており、これは IR の結果とも一致する。また後者の場合、塩化ストロンチウムの回折ピークの他にも複数の回折ピークが観測され、これらのピークの位置は $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の回折ピーク位置と一致した。このことは、電解直後の酸化物が $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とほぼ同一の結晶構造とする考えを支持するものである。一方、La の化合物は硝酸塩の混合溶液より作成した膜、塩化物の混合溶液より作成した膜のどちらの場合とも、X 線回折分析によっては検出されなかった。

そこで、酸化物中で La^{3+} イオンがどのような化学状態にあるのかを調べるために X 線光電子スペクトルの測定を行った。図 8 に硝酸塩の混合溶液より作成した膜 (B) の $\text{La} 3d_{5/2}$ レベルの XPS スペクトルを示した。図中には同時に硝酸ランタン (Ⅲ) (A) のスペクトルも同時に示した。図に示すように硝酸塩の結合エネルギーの位置は高エネルギー側にシフトしており、酸化物膜のエネルギー位置とは大きく異なっていた。酸化物膜の結合エ

12) L. H. Little 著, “吸着と赤外吸収スペクトル”, 長谷川正和, 原納淑郎, 松下薫一共訳, 化学同人 (1971) p. 239.

13) R. A. Nyquist, R. O. Kagel, “Infrared Spectra of Inorganic Compounds”, Academic Press, Inc., New York (1971) p. 10.

Fig. 7 X-Ray diffraction patterns of the heat treated oxide films at 200 °C for 10 h

The oxide films were prepared in solutions.

(A) 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

(B) 0.5 M LaCl_3 —0.5 M SrCl_2 — 1.0×10^{-3} M MnCl_2

エネルギーの位置は La_2O_3 のエネルギー位置 (838.6, 834.6 eV) に近く、また Mn^{2+} , La^{3+} イオンを含む溶液を室温で電解酸化して得られる $\text{MnO}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{La}(\text{OH})_3$ のエネルギー位置と一致した。一方、塩化物の混合溶液より作成した膜の場合も、同様な結果が得られた。このことは、 La^{3+} イオンが Sr^{2+} イオンとは異なり、電解質の塩の状態では存在していないことを示している。また、IR 測定では酸化物表面のヒドロキシル基に基づく 3700 cm^{-1} の吸収⁴⁾も観測された。これらのことは、La が酸化物膜中で水酸化物と類似した化学状態で存在していることを示唆していると思われる。

室温で電解酸化して得られる酸化物膜の場合、蒸留水に浸漬すると La^{3+} イオンが膜の外へ放出される⁴⁾。そこで、高温高圧下で硝酸塩の混合溶液より作成した膜を 15 分、および 120 分間蒸留水に浸漬し、その後塩酸に溶解させて ICP-AES により酸化物膜中の金属原子比を調べた。表 3 にその分析結果を示した。蒸留水に浸漬することによって La/Mn および Sr/Mn 原子比は浸漬時間とともに減少しており、120 分間浸漬すると、これら両原子比はゼロとなった。このように La^{3+} イオンは水に浸漬することによって膜の外へ放出されており、このことは La^{3+} イオンが、室温で電解酸化して得られる酸化物膜中の La^{3+} イオンと同じく、水酸化ランタン(III)に類似した状態で存在し、また La^{3+} イオンと OH^- の結合力が比較的弱いことを示している。 Sr^{2+} イオンは前述した通り硝酸ストロンチウムとして膜中に存在するために、溶解し膜の外へ放出されたのであろう。またこのように、蒸留水に酸化物膜を浸漬することで膜中の La^{3+} , Sr^{2+} イオンが容易に膜の外へ放出されることは、酸化物膜中で水酸化ランタン(III)および硝酸ストロンチウムが比較的弱い相互作用によって膜中に存在していることを示している。

酸化物膜を蒸留水に 120 分間浸漬し、乾燥させて X 線回折分析により酸化物膜の構造を調べると図 4B, C に示した層状構造による回折パターンは観測されず、電解質の塩の種類にかかわらず

Fig. 8 XPS spectra of $\text{La } 3d_{5/2}$ in the oxide film and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

The oxide film prepared in 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

(A) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (B) Oxide film

Table 3 Atomic ratios of oxide films^{a)} after immersion in water analyzed using ICP spectroscopy

Atomic Ratio	As-deposited	Immersed in water for 15 min	Immersed in water for 120 min
(La+Sr)/Mn	2.0 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0
La/Mn	1.0 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0
Sr/Mn	1.0 ± 0.2	0.2 ± 0.2	0

a) Oxide films were prepared in 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ —0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

その膜は $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であった。このことは、浸漬によって層間にインターカレートしていた水酸化ランタン(III) および硝酸ストロンチウムあるいは塩化ストロンチウムが抜け出したことによって酸化物膜中の MnO_2 層が現れたものと考えられる。したがって、今回合成された酸化物膜は MnO_2 層の間に H_2O , $\text{La} \cdot (\text{OH})_3$ および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ あるいは SrCl_2 がインターカレートした構造であると考えられる。また、その組成は表 3 に示した組成分析の結果より $\text{MnO}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{SrX}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) と表すことができる。

3.4 酸化物膜の電析機構

図 9 に酸化物膜の熱重量分析の結果を示した。サンプル A は、 1.0×10^{-3} M 硝酸マンガン(II)水溶液より作成した酸化物であり、サンプル B は硝酸塩の混合溶液より作成した酸化物である。二酸化マンガンの熱分解反応の研究^{14),15)}によればサンプル A の重量減少は次のように説明される。300 °C までの重量減少は吸着水の蒸発、370 °C での重量減少は結晶水の脱離、550 °C および 720 °C の重量減少はそれぞれ、 Mn_2O_3 , Mn_3O_4 への相変化である。これらの重量減少より含水層状二酸化マンガンの組成を求めると $\text{MnO}_{1.75} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ となった。この場合吸着水の量は無視した。この組成は XRD によって同定された結果 (図 4A) とほぼ

14) 恵羅彰男, 竹原善一郎, 吉沢四郎, 電化, 35, 334(1967).

15) 古賀秀人, 日化, 1981, 1789.

Fig. 9 TG curves of the oxides prepared in solutions

(A) 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, (B) 0.5 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — 0.5 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — 1.0×10^{-3} M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

一致した。また、サンプル B の場合も 370°C までにサンプル A と同様に吸着水および結晶水の脱離が進行していると考えられる。 300°C までの温度範囲で $\text{La}(\text{OH})_3$ から水の脱離が起こる⁴⁾ことを考慮して、結晶水の量を求めると $n \approx 6$ であった。

したがって、含水層状酸化物は以下に示した電気化学的反応によって電析するものと考えられる。

$$(m=2-x+n, x \approx 0.25, n=5 \sim 6, \text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-)$$

このように Sr^{2+} イオンは電解質として使用した塩の形でインターカレートすることから、他の金属塩もインターカレートできると考えられる。そこで $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , NaNO_3 のインターカレーションを試みた。電解液中の金属イオンの比は Sr^{2+} イオンの場合と同様にして電解を行った。得られた酸化物膜を XRD によって分析したところ、すべての場合とも図 4B, C に示した回折パターンと同様な回折パターンが観測され、層状酸化物が合

Table 4 Layer spacing of deposited oxide films prepared in various solutions

Electrolyte	Layer spacing ($\text{\AA}$)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	13.54
SrCl_2 , LaCl_3 , MnCl_2	12.98
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	13.48
CaCl_2 , LaCl_3 , MnCl_2	13.73
NaNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	14.17

成されたことが明らかになった。XRD パターンより求めた層間隔を表 4 にまとめた。使用した電解質の種類によってそれぞれ層間隔が異なっている。ここで注目すべきことは、インターカレートした塩が立方晶である場合 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $a=7.7813 \text{\AA}$, SrCl_2 ; $a=6.976 \text{\AA}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $a=7.600 \text{\AA}$) 塩の格子定数が大きくなるにしたがって得られた酸化物の層間隔が増加している。これらのことは、インターカレートされる塩の単位格子と層状酸化物の層間隔との間の関連性の存在を暗示しているのかも知れない。しかしながら、斜方晶である CaCl_2 と三方晶である NaNO_3 の場合は単純な格子定数と層間隔との関係は見られなかった。

4 ま と め

オートクレーブを使用して高温高圧 (150°C , 1.0 MPa) のもとで La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} イオンを含んだ水溶液を $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の一定電流密度で電解酸化すると層状酸化物が合成された。電解時の電位 (1.3 V) からこの物質は二酸化マンガンであり、X 線回折分析より含水層状二酸化マンガンであることがわかった。この酸化物膜の層間隔は電解質として硝酸塩を使用した場合は $13.535 \text{\AA}$, また塩化物を使用した場合は $12.975 \text{\AA}$ であった。これより、この物質は $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ と類似した結晶構造を有していると考えられ、 MnO_2 平面の間に結晶水やヒドロキシル基および Sr^{2+} , La^{3+} イオンが挿入された構造と考えられる。

層間において Sr^{2+} イオンは電解質として使用した塩の状態、すなわち $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ あるいは SrCl_2 として存在しており、一方、 La^{3+} イオンは電解液として使用した塩の種類にかかわらず $\text{La}(\text{OH})_3$ と類似した化学状態で存在していることが X 線回折分析および IR, XPS 測定より明らかとなった。また、 Sr^{2+} イオン以外の金属イオンを使用した場合も、同様な層状マンガン酸化物が得られた。

EPMA, 並びに XPS 測定に関し、御協力頂いた熊本県工業技術センター、末永知子氏に深く感謝致します。

**Special Articles on
Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials**

**Electrochemical Synthesis of Manganese Complex Oxide at Elevated
Temperature under High pressure**

Takeshi SASAKI*, Yasumichi MATSUMOTO, Jukichi HOMBO
and Masanori NAGATA**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto
University ; Kurokami 2-39-1, Kumamoto-shi 860 Japan*

*** Kumamoto Industrial Research Institute ; Higashimachi 3-11,
Kumamoto-shi 862 Japan*

Manganese complex oxide was electrochemically synthesized. Its film was deposited on a Pt electrode by electrochemical oxidation of solution containing La^{3+} , Sr^{2+} and Mn^{2+} ions in an autoclave at 150°C under pressure of 1.0 MPa. The electrolytes were nitrates and chlorides of these metals in aqueous solutions. The deposited oxide films contained La^{3+} , Sr^{2+} and water molecules in the structure and had layered structure similar to hydrated manganese dioxides (birnessite) such as $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The layer spacings of the oxide films prepared in nitrates and chlorides solutions were $13.535\text{ \AA}$ and $12.975\text{ \AA}$, respectively. These values were close to the layer spacing of $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($14.26\text{ \AA}$), suggesting that the structure of the oxide films are very similar to that of $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. It was presumed from IR, XPS, TG and XRD measurements that the layer structures of the oxide films are composed of MnO_2 layers intercalated with water molecules, $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (or SrCl_2). The electrodeposition process was also discussed from electrochemical measurements and TG etc.