オゾン酸化によって酸性硫酸マンガン溶液から析出した二酸化マンガン粒子*

西村 忠久¹ 梅津 良昭²

[UDC 669.743]

Manganese Dioxide Particles Produced by Ozonation in Acidic Manganese Sulfate Solutions

by Tadahisa NISHIMURA¹ and Yoshiaki UMETSU¹

1. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

Manganese dioxide was precipitated from slightly and strongly acidic solution of manganese sulfate by ozone oxidation at temperatures up to 80°C. The particles were characterized by SEM observation and X-ray diffraction.

Ozone was found to be very effective to produce manganese dioxide even at acid concentration as high as 5.0 mol/l.

The size and surface morphology of the particle were strongly affected by acidity and temperature. At pH 2 or 3, the particles were as small as about 0.2 μm and had rugged surface. Particles consisted of nearly spherical grains of a size of 1 ~ 2 μm with smooth surface at 1 or 2 mol/l H₂SO₄. The particle surface turned rougher and finally was covered almost uniformly with thin needle-like crystals as the acid concentration increased up to 5.0 mol/l. It was observed that the particle had rougher surface as the reaction temperature was raised.

X-ray diffraction analysis showed that γ-MnO₂ was a main reaction product under the conditions excluding pH 3.0 and 5.0 mol/l H₂SO₄ at 80°C where α-MnO₂ was detected.

Also, use of ozone was proved to enable us to produce very fine particles of manganese dioxide with discharge behavior comparable to commercial electrolytic manganese dioxide for a battery-active material.

KEY WORDS: Ozone, Oxidation, Manganese Sulfate, Morphology, Acidic Solution, γ-type Manganese Dioxide

1. 緒 言

オゾンは、気相および水溶液中のいずれにおいても非常に強い酸化剤として作用することが知られている。しかし、オゾンは発生エネルギー効率が低く、分解しやすいために素材製造への利用は経済的に不利であると考えられてきた。このために湿式製錬プロセスにおけるオゾンの利用は限られた範囲の試行に留まっている。Co²⁺のオゾン酸化、加水分解によるニッケルからの分離¹⁾、二酸化ウランの浸出²⁾、酸性溶液中の亜硫酸イオンの酸化³⁾等の試みがこれまでに報告されている。

著者らはオゾンによる亜硫酸イオンの酸化に引続き、弱酸性水溶液中のMn²⁺のMnO₂への酸化の反応速度を決定し、Mn²⁺の酸化、MnO₂の晶析にオゾンが有効であることを確認した⁴⁾。酸素や空気による酸化が困難な酸濃度の高い溶液中でも、オゾンは非常に強い酸化力を発揮し、溶液中の還元体の極めて低い濃度まで酸化反応を進めることができた。さらにオゾンは反応後の生成物が酸素であるという利点を有している。このようなオゾンを亜鉛電解採取あるいは二酸化マンガンの電解製造などの電解液のように

酸濃度が高い溶液中のMn²⁺のMnO₂への酸化・沈殿分離へ利用することの可能性について考えた。

本研究では、オゾン酸化によって生成したMnO₂の固液分離やその利用の検討に必要な固相に関するデータを得るために、析出したMnO₂粒子のSEMによる形状観察およびX線回折を行った。これに基づいて、オゾン分圧、攪拌、溶液のpH (pH < 3.0) あるいは酸濃度 (最高5.0 mol/l H₂SO₄)、温度 (25.0 ~ 80.0 °C) が析出するMnO₂の粒子の形状に及ぼす影響を明らかにした。

2. 実験方法

本実験で使用したMnSO₄・4~5 H₂O、H₂SO₄およびKOHはいずれも市販の特級試薬である。

オゾン発生装置、反応容器については別報³⁾に詳述したので、ここでは省略する。乾燥塔を通した酸素ガスを放電室に流し、一定電流の無声放電でオゾンを発生させた。O₃-O₂混合ガス (P_{O₃} = 0.68 × 10⁻² ~ 2.8 × 10⁻² atm) を500 ml/minでガラスボールフィルタを通して溶液中に微小な気泡として吹き込み、ガラス製インペラで攪拌して気泡と溶液の良好な混合をはかった。酸化反応の進行に伴ってH⁺が生成するが、pHスタットを用いてKOH溶液を滴加しpHを一定に保った。また、溶液に浸漬した白金電極の電位を測定して酸化反応の進行を連続的に追跡し、電位の速い上昇が検出された時点でオゾンの吹き込みを停止した。生成した

* 1990年10月15日受付 1991年6月18日受理

1. 正会員 工博 東北大学助手 選鉱製錬研究所

2. 正会員 工博 東北大学助教授 選鉱製錬研究所

キーワード: オゾン, 酸化, 硫酸マンガン, 形態, 酸性溶液, γ-二酸化マンガ

MnO₂ の沈殿は保持粒子径 0.2 μm のメンブラン・フィルタで濾別、水洗後 50℃ で 6 時間乾燥した。溶液中の溶存マンガンイオン濃度は濾液にアスコルビン酸を加えた後、EDTA 標準溶液による滴定で決定した。また、電位の上昇後の溶液中のマンガンイオン濃度は低濃度であるために直接原子吸光法によって決定した。

本研究ではマンガンイオン初期濃度 ([Mn]₀) は 1.0 g Mn²⁺/l、オゾン分圧は 1.5 × 10⁻² atm、攪拌回転数は 500 rpm を標準実験条件とした。

オゾンは高温あるいは水蒸気存在下では分解しやすくなり、Mn²⁺ の酸化速度も低下する⁴⁾。従って実験温度は 80.0℃ までとした。乾燥した MnO₂ 沈殿は走査電子顕微鏡による形状観察および X 線回折に供した。

また、電池活物質としての MnO₂ の利用の可能性を検討するために 9 mol/l KOH 溶液中で 25.0℃、2.0 mA/0.10 g MnO₂ で放電試験⁵⁾を行い、その MnO₂ 極の電位変化を電解二酸化マンガン、EMD (アメリカ電気化学会標準試料 IC No. 20)、および化学的に合成された二酸化マンガン、CMD (同 IC No. 5) と比較した。

3. 実験結果および考察

3・1 オゾン酸化時間の影響

図 1 にオゾン吹き込み開始後の時間に伴う白金電極の電位(a)および溶液中の残留マンガンイオン濃度(b)の変化の一例を示す。電位の時間に伴う変化は 2 つのステップに分けて考えることができる。第 1 のステップではオゾン吹き込み開始直後に電極の電位が急激に上昇し、その後時間とともに非常にゆるやかに上昇を続ける。MnO₂ の晶析はいずれの場合も O₃-O₂ 混合ガスを導入した直後に始まるのが観察された。次いで電位が時間とともに上昇する遷移期を経てステップ 2 に入り、電位は再びほぼ一定となった。これに対して、溶液中のマンガンイオン濃度、[Mn] (図 1(b)) は、オゾンを吹き込むと時間の経過とともにほぼ直線的に減少した。酸化反応が進行し [Mn] の低下が遅くなり始める頃から電位の上昇が大きくなりステップ 2 への移行が始まるという対応がみられた。電位変化の第 1 ステップでは二酸化マンガンの析出反応、

Fig. 1 Progress of ozonation in manganese sulfate solution with time (pH 1.0, 25°C): (a) potential of a platinum electrode, (b) concentration of Mn.

が主要反応であり、第 2 ステップでは

による MnO₂ の酸化溶解が進行するものと考えられる⁴⁾。本実験では電位のステップ 1 の終了直後に O₃-O₂ 混合ガスの導入を止め、生成した MnO₂ を速やかに濾別分離した。このような操作によって Mn²⁺ の MnO₂ への酸化はほぼ終了し、しかも MnO₄⁻ としての MnO₂ の酸化溶解がほとんど進行していない状態での析出粒子を採取することができた。

MnO₂ 粒子の形状のオゾンの吹き込み時間に伴う変化を図 2 および図 3 に示す。図 2 に示した pH 1.0, 25℃ において、吹き込み開始後 5 分では MnO₂ 粒子がまだ小さく、粒子間の凝集はまだ起こっていなかった。反応時間 60 分までは各粒子が時間の経過に伴って成長しており、粒子間の凝集がごく一部で見られた。90 分後に得られた MnO₂ では 0.5 μm 程度の一次粒子が集合した凝集粒子が多く見られるようになった。60 分以降は一次粒子の成長は進

Fig. 2 Growth of MnO₂ particles with time at pH 1.0 ([Mn]₀ = 1.0 g/l, 25°C). Ozonation duration (min): (a) 5, (b) 15, (c) 60, (d) 90.

Fig. 3 Growth of MnO₂ particles with time at 1.0 mol/l H₂SO₄ ([Mn]₀ = 1.0 g/l, 25°C). Ozonation duration (min): (a) 15, (b) 30, (c) 60, (d) 90.

Fig. 4 Shape of MnO_2 particles produced at different agitation speeds ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.0 \text{ mol/l}$, $[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$, 25°C). Agitation speed (rpm): (a) 250, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000.

まずに粒子の凝集が進んだことが観察された。この条件の下では各粒子の表面に特定結晶面の成長によると推定される網目状の模様がみられた。図3に H_2SO_4 濃度 1.0 mol/l の溶液から析出した MnO_2 粒子の形状を示す。ここに示した沈殿の一次粒子は pH 1.0 で生成した粒子 (図2に示す) よりも大きく、球形であり、平滑な表面を持つことが観察された。反応時間60分では、約 $1 \mu\text{m}$ の粒子が集合して形成された凝集粒子が多くみられた。また、大きな凝集粒子の表面に形成された微小粒子が観察されることがあった。

3・2 攪拌の影響

別報⁴⁾に示したように Mn^{2+} のオゾンによる酸化では攪拌および O_3 - O_2 混合ガス中のオゾン分圧が反応速度を増加させる要因である。異なる攪拌速度 (攪拌羽根の回転速度で表した) で酸濃度 1.0 mol/l の溶液から析出した沈殿粒子の SEM 像を図4に示す。いずれの回転数においても平滑な表面を持つ $1 \mu\text{m}$ 程度の一次粒子が集合して形成された粒子が見られた。また、pH 1.0 においても攪拌速度は粒子の形状に大きな影響を及ぼさないことが分かった。このように、攪拌速度の上昇に伴って酸化反応は速くなる⁴⁾が、粒子の形状には顕著な変化が認められなかった。

3・3 オゾン分圧の影響

図5に異なるオゾンの分圧で生成した MnO_2 粒子の SEM 像を示す。ここでは、 $7.1 \times 10^{-3} \sim 2.3 \times 10^{-2} \text{ atm}$ でオゾン分圧を変えた。オゾン分圧の上昇に伴ってステップ1の終了までの時間が短くなったが、電位の上昇は小さかった。図から明らかなように、いずれのオゾン分圧においても凝集粒子を形成している一次粒子の大きさはほぼ等しく、その表面は平滑であった。このように、オゾン分圧の上昇とともに酸化反応の速さは増加するが、析出する MnO_2 粒子の形や大きさはほとんど変化しないことが分かった。

3・4 マンガンイオン初期濃度の影響

pH 1.0 および酸濃度 1.0 mol/l の溶液で Mn^{2+} 初期濃度を 1.0 および 4.0 g/l とした時に得られた MnO_2 粒子の形状を図6に比較した。図から明らかなように、 Mn^{2+} の初期濃度が高くなり MnO_2 析出量が増加しても、pH 1.0 では表面に網目状の模様を持つ $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微粒子が集合体を形成しており、酸濃度 1.0 mol/l では平滑な表面を有する $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が凝集した沈殿粒子

Fig. 5 Shape of MnO_2 particles produced at different partial pressures of ozone ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.0 \text{ mol/l}$, $[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$, 25°C). P_{O_3} (atm): (a) 6.8×10^{-3} , (b) 1.5×10^{-2} , (c) 2.8×10^{-2} .

Fig. 6 Effect of the initial concentration of Mn^{2+} on the shape of MnO_2 particles (25°C). $[\text{Mn}]_0$ (g/l): (a) 1.0 (pH 1.0), (b) 4.0 (pH 1.0), (c) 1.0 (H_2SO_4 1.0 mol/l), (d) 4.0 (H_2SO_4 1.0 mol/l).

が形成された。いずれの場合も初期濃度が増加しても一次粒子の粗粒への成長は起こらず、粒子の集合による凝集粒子の形成が起こりやすくなったと考えられる。

3・5 pH, 酸濃度の影響

図2～6に示した粒子の SEM 像から、 MnO_2 粒子の形状はオゾン分圧や攪拌速度にはほとんど影響されないが、溶液の pH あるいは酸濃度によって強く影響を受けるという傾向がみられた。そこで種々の pH, 酸濃度の溶液から 25.0°C および 70.0°C において生成した MnO_2 粒子の形状を比較した。 25°C 析出した MnO_2 粒子の形状を図7に示す。pH が 3.0 と高い溶液では $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が多く、粒子の凝集はほとんど観察されなかった。pH が 1.0 では表面に網目状の模様をもつ $0.5 \mu\text{m}$ 程度の粒子が析出した。酸濃度が 2.0 mol/l では平滑な表面をもつ $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が集合した凝集粒子が生成し、 5.0 mol/l では $0.2 \mu\text{m}$ 程度の平滑な表面の微小粒子が多数凝集して出来た沈殿粒子が多くみられるようになった。

次に沈殿の X 線回折の結果を示す。電解で得られた γ - MnO_2 の結晶系に De Wolff⁶⁾、西沢および小柴⁷⁾が斜方晶系のモデルを適用して X 線回折に現れるピークの指数付けを試み、観察結果とのよい対応が導かれることを報告した。オゾン酸化で生成した MnO_2 についても表1に示すように γ - MnO_2 に特徴的な 5 つの

Fig. 7 Change in MnO_2 particle morphology with solution acidity at 25°C ($[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$). Acidity: (a) pH 3.0, (b) pH 2.0, (c) pH 1.0, (d) H_2SO_4 1.0 mol/l, (e) H_2SO_4 2.0 mol/l, (f) H_2SO_4 5.0 mol/l.

ピークが観察された。また、一部の沈殿については $\alpha\text{-MnO}_2$ (cryptomelane)のピークも観察された。

25°C で得られた MnO_2 のX線回折図を図8に示した。pH 3.0における MnO_2 では P_2 および P_5 に相当する角度にわずかに強度が認められたが、明瞭な回折像は得られなかった。これ以外の溶液から析出した MnO_2 では、電解二酸化マンガンとは異なり、 25°C と低い温度で生成した沈殿に対して $\gamma\text{-MnO}_2$ の5つのピークが認められた。いずれの回折ピークも強度が小さくブロードである。

Table 1 X-ray diffraction peaks for MnO_2 produced by ozonation in the present work and electrolytic manganese dioxide⁶⁾⁷⁾ assigned as $\gamma\text{-MnO}_2$.

Peak No.	Present work	Nishizawa & Koshiba ⁷⁾	De Wolff ⁶⁾	
	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	hkl
P_1	4.23	4.1	3.93	110
P_2	2.42	2.43	2.430	021
P_3	2.13	2.13	2.133	121
P_4	1.64	1.64	1.642	221
P_5	1.40	1.40	1.426	002

P_1 shows very broad peak which shifts according to the condition of MnO_2 preparation.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of MnO_2 produced at different acidities at 25°C ($[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$). Acidity: (A) pH 3.0, (B) pH 2.0, (C) pH 1.0, (D) H_2SO_4 1.0 mol/l, (E) H_2SO_4 2.0 mol/l. (P_1 through P_5 are listed in Table 1).

Fig. 9 Change in MnO_2 particle morphology with solution acidity at 70°C ($[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$). Acidity: (a) pH 1.0, (b) H_2SO_4 1.0 mol/l, (c) H_2SO_4 2.0 mol/l, (d) H_2SO_4 5.0 mol/l.

これは低い温度で析出した粒子表面の結晶化度が低いこと、あるいはpHが高い場合には粒子が微細であることなどによると考えられる。

図9は 70°C において異なる酸性度の溶液から生成した MnO_2 粒子のSEM像である。前述の 25°C で生成した粒子と比較すると 70°C で生成した粒子は大きく、表面形状も複雑である。pH 3.0~1.0では $0.5 \mu\text{m}$ 以下の極く微細な MnO_2 粒子がみられた。酸濃度が1.0 mol/lでは粒子は直径が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ と大きくなり、粒子表面には特定結晶面が優先方向に成長してできたと考えられる針状の微小な突起がほぼ均一に分布していることが観察された。硫酸濃度が2.0 mol/lでは粒子の凝集が進み、粒子表面にほぼ均一に分布している微小な突起は平板状になっていることが観察された。さらに硫酸濃度が高くなると一次粒子の凝集、粒子表面の突起の粗大化がみられた。

70°C において生成した沈殿のX線回折図を図10に示す。pH 3.0で生成した非常に微細な MnO_2 粒子では、 $\gamma\text{-MnO}_2$ のピークとともに $\alpha\text{-MnO}_2$ のピーク⁸⁾が認められた。pH 2.0から1.0 mol/l H_2SO_4 までの溶液から生成した沈殿では $\gamma\text{-MnO}_2$ のピークのみが現れた。5つのピークのうち、 $\gamma\text{-MnO}_2$ に特徴的な面間隔4 Åの面からのピーク(P_1)が溶液の酸濃度の上昇とともにブロード

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of MnO_2 produced at different acidities at 70°C ($[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$). Acidity: (A) pH 3.0, (B) pH 2.0, (C) pH 1.0, (D) H_2SO_4 1.0 mol/l, (E) H_2SO_4 2.0 mol/l, (F) H_2SO_4 5.0 mol/l.

Fig. 11 Effect of temperature on MnO_2 particle morphology at different acidities of solution ($[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$).

になり 2θ の低角側に変位しているが、他のピークは鋭く強くなっていることが認められた。酸濃度 2.0 mol/l における沈殿ではピーク強度がやや減少し、 5.0 mol/l で析出した MnO_2 ではピークが弱くかつブロードになり、 P_1 がほとんど検出されず $\alpha\text{-MnO}_2$ のピークがみられた。この高い酸濃度では粒子表面が著しく粗くなっており結晶の成長過程が酸濃度が低い溶液と異なっていると推定された。

3・6 温度の影響

これまでの結果から温度は pH あるいは酸濃度とともに MnO_2 粒子の成長に大きな影響を及ぼすことが分かった。pH 1.0、酸濃度 1.0 および 2.0 mol/l で生成する MnO_2 の粒子形状に及ぼす温度の影響を図 11 に示した。

いずれの温度においても pH 1.0 で生ずる MnO_2 の一次粒子は酸濃度が高い溶液からの粒子に比較して小さい。各粒子は等方的に成長した球状粒子ではなく、特定の結晶面の優先的な成長がみられ、温度の上昇とともにこの傾向がより明瞭に現れている。酸濃度 1.0 mol/l ではいずれの温度においても $2 \mu\text{m}$ 程度まで成長した粒子から形成された凝集粒子が見られた。25℃では平滑な表面をもつ球状粒子が生成したが、60℃では特定結晶面の成長による微小突起が均一に分布する粒子が生じ、さらに温度が高くなるに従って長く成長した針状の突起に覆われた粒子へと変化した。酸濃度が 2.0 mol/l とさらに高くなると、25℃では平滑な表面の球状粒子が生じるが、40℃で粒子の凝集および粒子表面での新しい微小粒子の形成が見られるようになる。温度の上昇に伴って粒子表面での MnO_2 の自形結晶の成長、さらに 80℃における針状結晶の成長が見られた。このように、析出する MnO_2 結晶の形態が温度および酸濃度によって大きく影響を受けるが、これは再現性がある現象であった。

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of MnO_2 produced at different temperatures ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.0 \text{ mol/l}$, $[\text{Mn}]_0 = 1.0 \text{ g/l}$). Temperature ($^{\circ}\text{C}$): (A) 25, (B) 40, (C) 60, (D) 70, (E) 80.

る現象であった。

酸濃度 1.0 mol/l の溶液から異なる温度で生成した MnO_2 の X 線回折図を図 12 に示す。25℃で得られた沈殿では $\gamma\text{-MnO}_2$ からのピークに相当する 2θ にわずかに強度がみられるが、反射ピークが非常に弱くブロードであり同定は困難であった。温度の上昇に伴って $\gamma\text{-MnO}_2$ のピークが鋭くなると同時に強度を増しており、 MnO_2 の結晶化が進んでいることが示されている。しかし、80℃で析出した MnO_2 では回折ピークが再びブロードとなり、 $\alpha\text{-MnO}_2$ のピークが混在している。酸濃度が 2.0 mol/l で生じた沈殿でも同様な変化が見られた。

3・7 放電曲線の比較

オゾン酸化で生成した MnO_2 (OMD) の特性の一つとして電池活物質としての放電特性に注目した。X 線回折および放電試験の

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of different sorts of MnO_2 : (A) MnO_2 produced by ozonation at 70°C and 1.0 mol/l H_2SO_4 , OMD, (B) electrolytic manganese dioxide, EMD, (C) chemically synthesized manganese dioxide, CMD.

Fig. 14 Discharge curves for different sorts of MnO_2 in 9 mol/l KOH (discharge current: $2.0\text{ mA}/0.1\text{ g MnO}_2$, 25°C): (A) MnO_2 produced by ozonation at 70°C and 1.0 mol/l H_2SO_4 in this work, (B) EMD (IC No. 20), (C) CMD (IC No. 5).

結果の一例を電池材料の電解二酸化マンガン(EMD)および化学合成二酸化マンガン(CMD)と比較した。図13に本実験で生成した MnO_2 (OMDと図中に表示), EMD (IC No.20)およびCMD (IC No.5)のX線回折図を比較した。CMDの製法については不明であるが、そのピークはいずれも強度が小さくブロードであり、結晶化が不十分であると推定された。EMDのピークには $\gamma\text{-MnO}_2$ に特有な5本のピークが明瞭に現れている。本実験で生成したOMDはEMDとほとんど同じX線回折パターンを示している。X線回折の結果からみると、 70°C 、 1.0 mol/l H_2SO_4 の溶液からオゾン酸化によって得られた MnO_2 は電解・粉砕によって調製されたEMDと同様な結晶化度および結晶構造を有し、CMDとは性質を異にすると考えられる。

一方、 9 mol/l KOH溶液中で 25°C 、電流密度 $2.0\text{ mA}/0.10\text{ g MnO}_2$ で行った放電試験の結果の一例を図14に比較した。OMDは出発の電位が高く、均一相酸化還元系としての第1段階、2相生成の第2段階の放電のいずれにおいてもEMDと同様な電位の

降下を示した。ここで示したOMDの放電容量はCMDよりも大幅に大きく、EMDと同程度である。OMDは微粒子であり、表面形状が複雑で実際の比表面積が大きいという特徴が、このような放電特性を示す原因の一つであると考えられる。また、沈殿の化学分析から反応温度と溶液の酸度は粒子形状とともに析出物の MnO_2 含有量(MnO_2 結晶は水分および少量の SO_4 を含む)にも大きな影響を与えることが認められ、これらの因子は MnO_2 粒子の特性に影響を及ぼすと推定された。この第1段階の放電特性は上述の沈殿の生成条件によって大きく変化することが観察されており、広範にわたる条件下で生成した MnO_2 について放電曲線の測定を継続している。

4. 結 論

オゾン酸化によって酸性 MnSO_4 溶液から MnO_2 を析出させ、 MnO_2 の粒子の形状に及ぼす温度(最高 80°C)、オゾン分圧、攪拌および溶液のpH($\text{pH} < 3.0$)、酸濃度(最高 5.0 mol/l H_2SO_4)の影響を調べた。 MnO_2 沈殿粒子のSEMによる形状観察、X線回折の結果を要約すると以下になる。

(1) オゾンの吹き込みによって 5.0 mol/l 程度の高い硫酸濃度の溶液から 25°C という低い温度でも MnO_2 が析出した。

(2) X線回折で電池用電解二酸化マンガンと同様な $\gamma\text{-MnO}_2$ のピークを示す沈殿が多くみられたが、硫酸濃度 5.0 mol/l および $\text{pH } 3.0$ で 80°C において生成した MnO_2 では $\alpha\text{-MnO}_2$ からのピークがみられた。

(3) 温度、酸濃度が粒子の形状に強い影響を及ぼす。これらを適切に設定し、オゾン酸化によって粒径や表面形状を制御した $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小 MnO_2 粒子を調製することができた。

(4) 高いpHでは微細粒子が生成し、高温では特定結晶面の成長によって形成された表面形状が見られた。

(5) 電解二酸化マンガンと同様なX線回折ピーク、放電特性を示す MnO_2 粒子がオゾン酸化によって生成した。

(6) オゾンによる酸化は、酸性溶液からの Mn^{2+} の分離ならびに特性を制御した微小 MnO_2 粒子の製造に有効であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 例えば, Nikolic, C., Queneau, P.B., Sherwood, W.G., Barlow, C.B. and Simons, C.S.: CIM Bulletin, 71, 121~127, (1978)
- 2) Nesmeyanova, G.M. and Vikulov, A.I.: J. Appl. Chem., 38, 24~28, (1965)
- 3) 西村忠久・戸沢一光: 日本鉱業会誌, 104 [1206], 549~553, (1988)
- 4) 西村忠久・梅津良昭: 資源と素材, 107 [No.8], 556~561, (1991)
- 5) Kozawa, A. and Powers, R.A.: J. Electrochem. Soc., 115, 112, (1968)
- 6) De Wolff, P.M.: Acta Crystallogr., 12, 341~345, (1959)
- 7) 西沢茂郎・小柴淳治: 電気化学, 37, 164~167, (1969)
- 8) Ozuku, T., Higashimura, H. and Hirai, T.: Electrochim. Acta, 29, 779~785, (1984)