

炭酸マンガンの熱分解による 二酸化マンガンの製造*

本 間 恒 行**

山 田 哲 夫**

(昭和52年9月30日受理)

The Preparation of Manganese Dioxide by the Decomposition of Manganese Carbonate

by Tsuneyuki HOMMA and Tetsuo YAMADA

The properties of MnO_2 which are made from the thermal decomposition of $MnCO_3$ in air at 5 atm have been compared with those of MnO_2 made from several other methods.

The following experiments were made to examine of the properties of MnO_2 : the specific surface area by BET method, the quantity of decomposition of oxalic acid, the quantity of decomposition of hydrazin hydrosulfate and discharge capacity of the Leclanché cell.

From the results of the examinations, it was found that the depolarization activity of MnO_2 for dry cell were in order as follows: from electrolytic method > from $KMnO_4 + HNO_3$ > from the other chemical processes and from the decomposition of $MnCO_3$ in the air at 5 atm > from the decomposition of $MnCO_3$ in atmospheric air > natural MnO_2 .

1. 緒 言

MnO_2 は酸化剤、触媒など種々の目的に使用されている。なかでも乾電池用の減極剤としての需要がもっとも多く、その性状が乾電池の性能に大きな影響をおよぼすため MnO_2 の製法や処理法が重要な意味をもっている。天然の MnO_2 ではゴールド・コースト産のものが乾電池減極剤としてもっとも優秀だとされているが、この良鉱は産出量も少なく入手が困難になりつつある。その他で産出する多くの天然 MnO_2 は、純度や性状に問題が多いとされている。これに対して、電解法や化学的手法による MnO_2 の製造が行なわれているが、このような方法は操作がめんどうであり製品の価格も必然的に高価になる。このため天然の MnO_2 を化学的処理などにより安価で高活性な MnO_2 を製造しようとする研究が数多く行なわれている¹⁾。

筆者らは加圧下で使用できる熱テンピン²⁾の応用例として $MnCO_3$ の熱分解に対する圧

* 日本化学会第35秋季年会講演(1976年8月29日)

** 北見工業大学環境工学科

力の影響³⁾について報告した。この際、 MnO_2 を常圧の空気下で加熱分解すると MnCO_3 は Mn_2O_3 にまで分解するが、5 atmの空気下では相当広い温度範囲で MnO_2 が安定に存在することを発見した。この結果から、 MnCO_3 を5 atm程度の空気雰囲気下で加熱分解するという簡単な手法で MnO_2 を製造できるのではないかと考え、製造条件と生成物の化学的および物理的性質との関係を検討し、市販の MnO_2 や沈でん法によって得られた MnO_2 の性状と比較検討した。

2. 実 験

2.1 MnCO_3 の熱分解のTG曲線

MnCO_3 を常圧および5 atmの空気下、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱分解したときの熱重量曲線³⁾(TG曲線)を図-1に示す。図-1でわかるように、この条件下では常圧の場合には MnCO_3 は1段階で Mn_2O_3 を生成している。また、昇温速度 $0.75^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合でもTG曲線が全体として低温側に移るだけで MnO_2 の生成は認められなかった。これに対して、5 atmの空気下では $470\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲で MnO_2 が存在していることがわかる。この結果から考えると、常圧の空気中で MnO_2 を製造するためにはかなり厳密な加熱条件の管理が必要であろう。これに対して5 atmの空気加圧下では MnO_2 が安定に存在できる温度範囲が約 80°C もあるので多少の温度調節の誤りは問題にならずに MnO_2 を製造できる可能性があると考えられる。

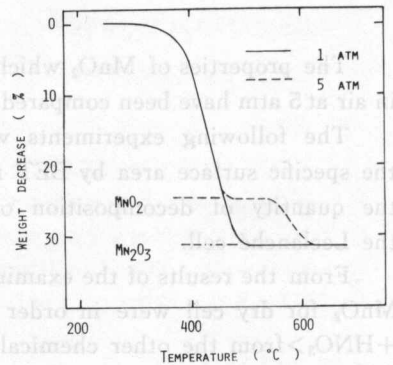


図-1 MnCO_3 の熱分解のTG曲線
Fig. 1. TG Curve of thermal decomposition for MnCO_3

2.2 MnCO_3 の熱分解による MnO_2 の調整

2.2.1 5 atmの空気下での熱分解

反応容器は高圧熱天テンピンをそのまま応用し、加熱分解のTG曲線を同時に測定し重量変化量から MnO_2 の生成を確認した。

実験操作は、原料として MnCO_3 (和光特級、純度95.5%)1,000 mgを白金容器に精秤し、空気中で5 atmに加圧した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で所定温度まで加熱し一定時間その温度で保持してから容器内を常圧にもどして生成物を取り出した。保持温度は320, 350, 400, 450および 500°C である。また、保持時間は0~200分の数段階で行なった。

2.2.2 常圧空気下での熱分解

常圧空気中で MnCO_3 を分解して MnO_2 をつくる時の実験条件や生成物の性状を5 atmの空気下で MnCO_3 を分解して得られる生成物の性状と比較検討するために、常圧空気下で MnCO_3 の熱分解を行なった。実験は磁製蒸発器中に約4 gの MnCO_3 を採取し角型電気炉

内で所定温度で一定時間保持し生成物を取り出した。

表-1 試料の X 線回折の結果

Table 1. Results of X-ray diffraction of samples

Pressure (atm)	Temperature (°C)	Hold Time (hr)	X-ray Diffraction	
5	350	0.3	$\beta + \gamma$	
		1.0	"	
	400	0.3	"	
		1.0	"	
	1	350	1.0	$MnCO_3 + \beta$
			3.0	$\beta + \gamma$
8.0			"	
400		1.0	"	
		3.0	"	
		8.0	"	
$KMnO_3 + HNO_3 \longrightarrow$			$\beta + \delta + \gamma$	
$MnSO_4 + KClO_3 \longrightarrow$			$MnO_{1.88}$	
$Mn(OH)_2 \longrightarrow$			$Mn_2O_3(?)$	
$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow$			β	
Wako (Powder)			$\beta + (\gamma)$	
Wako (Shot)			"	
Merck 5953 (for Elementary Analysis)			?	
Merck 5957 (Natural)			β	
Toyo Soda (Electrolytic)			γ	

2.3 化学的調整法および市販の

MnO_2

$MnCO_3$ を熱分解して生成した MnO_2 の性状を、他の方法によって得られた MnO_2 と比較するためにいくつかの方法⁴⁾ で MnO_2 を調整した。また、比較のために若干の市販の MnO_2 も用いた。これらの性状比較のため試料を X 線回折の測定により同定した結晶形とともに表-1 に示した。X 線回折装置は理学電気製で、管球はモリブデンを用いた。

2.4 性状試験

2.4.1 表面積の測定

比表面積の測定は液体窒素の沸点における窒素の吸着等温線から BET 法により求めた。測定装置は柴田 P-600 を用いた。

2.4.2 シュウ酸分解量の測定

MnO_2 中の有効酸素量測定のため Mohr 法⁵⁾ によりシュウ酸分解量を測定した。

2.4.3 放電容量試験

前述のように MnO_2 の用途の大部分は乾電池用の減極剤であるが、産地や製法により性質が異なりこれらを用いてつくられた乾電池の性能に著るしい差があるとされている。減極剤としての適性の検討法としてはいくつかあげられるが、表面積、電気伝導度などの相互作用があって必ずしも適当ではない。このため、適性の検討には実際に電池を製作して放電容量の大小で比較するのが実際的である。

放電容量試験としては、Cahoon 法⁶⁾、Morehouse-Glicksman 法⁷⁾ などがあるが、筆者らは図-2 のような湿式電池をつかって放電容量試験を行なった。陽極 (1)

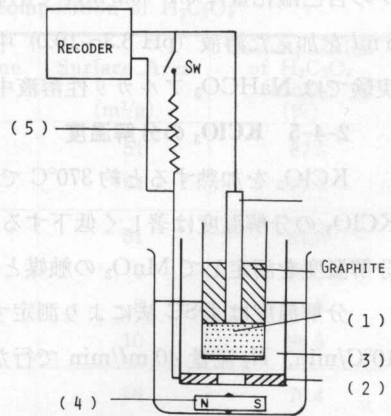


図-2 放電容量の試験装置

Fig. 2. Testing apparatus of discharge capacity.

は内径 13 mm の塩化ビニル製円筒中に陽極合剤 (MnO_2 : 417 mg, グラファイト: 417 mg, NH_4Cl : 166 mg) を 30 kg/cm^2 で成形したのち、中央部に炭素棒をおき周囲にグラファイト 2 g を加えて 50 kg/cm^2 で加圧成形し、溶液側に口紙 (東洋口紙 No. 5A) を貼りつけて隔膜としたものである。陰極 (2) は直径 40 mm, 厚さ 2 mm の亜鉛板で中央部に内径 10 mm の孔をあけて電解液の対流をよくするようにしてある。電解液 (3) は NH_4Cl 18.6% および ZnCl_2 5% の水溶液を用いたが測定毎に約 1/3 (5 ml) を新しい液と取り替えた。極間隔は 2 mm, 極間抵抗は約 1.9Ω であった。攪拌用の回転子 (4) の回転数は約 30 r.p.m. で行なった。外部抵抗 (5) は 20.32Ω のマンガン抵抗である。

陽極と陰極を所定の位置に固定した後、電解液の容器を持ち上げて電解液中に浸し電圧が一定になったときの値を開路電圧とした。電圧が一定になったところで回路を閉じて放電を始め電圧の経時変化を記録計により測定した。

2.4.4 硫酸ヒドラジン分解量

乾電池の減極剤としての性能を簡単な方法で評価しようとする目的で硫酸ヒドラジン分解法が研究されている。Drotschmann⁸⁾ はアンモニア・アルカリ性溶液中で MnO_2 によって分解される硫酸ヒドラジンの量は MnO_2 の放電容量と比例関係を持つと述べている。また、福田⁹⁾ はカセイソーダ・アルカリ性のもとで硫酸ヒドラジンの分解量と MnO_2 の放電容量との関係を検討している。

本実験では、実験に用いる試料量が少ないためブランクテストによる自己酸化量が大きいと測定の結果に大きな誤差が生ずる。この自己酸化量は溶液の pH が高い場合ほど大きくなる。200 mg の試料を用いた場合の硫酸ヒドラジンの分解量は 1.4~2.4 ミリ当量 (mN) であるが 0.1 M 硫酸ヒドラジン 15 ml に NaHCO_3 0.9 mg を加えた溶液中 (pH 7.4~7.6) での硫酸ヒドラジンの自己酸化量は 0.1~0.2 mN であるのに対して、0.1 M 硫酸ヒドラジン 15 ml に 0.5N-NaOH 5 ml を加えた溶液 (pH 8.3~10.0) 中での自己酸化量は 0.5~1.0 mN にも達する。このため本実験では NaHCO_3 アルカリ性溶液中で硫酸ヒドラジン分解量の測定を行なうこととした。

2-4-5 KClO_3 の分解温度

KClO_3 を加熱すると約 370°C で熔融し、約 400°C で分解を始めるが、 MnO_2 を添加すると KClO_3 の分解温度は著しく低下する。したがって、 KClO_3 に種々の MnO_2 を添加したときの分解温度を測定して MnO_2 の触媒としての活性の比較検討を試みた。

分解温度は DSC 法により測定することとし KClO_3 約 4 mg, MnO_2 約 4 mg, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 流量 $40 \text{ ml}/\text{min}$ で行なった。

3. 実験結果

3.1 表面積の測定結果

MnO_2 を乾電池の減極剤として用いるときはその表面積が大きいと炭素を混合した陽極合

剤の電気伝導度が大きく、また酸化剤としての能力も大きいものと考えられる。熱分解法によって得られる MnO_2 の表面積は沈でん法その他によるものより大きな表面積を示すことが期待されたが BET 法によって測定した比表面積の値は表-1 に示したように $MnCO_3$ の分解によって得られた MnO_2 が 60~100 m^2/g という値を示しているのに対し、Sample No. R-3 の 249 m^2/g を除いてはいずれも小さい値となっている。

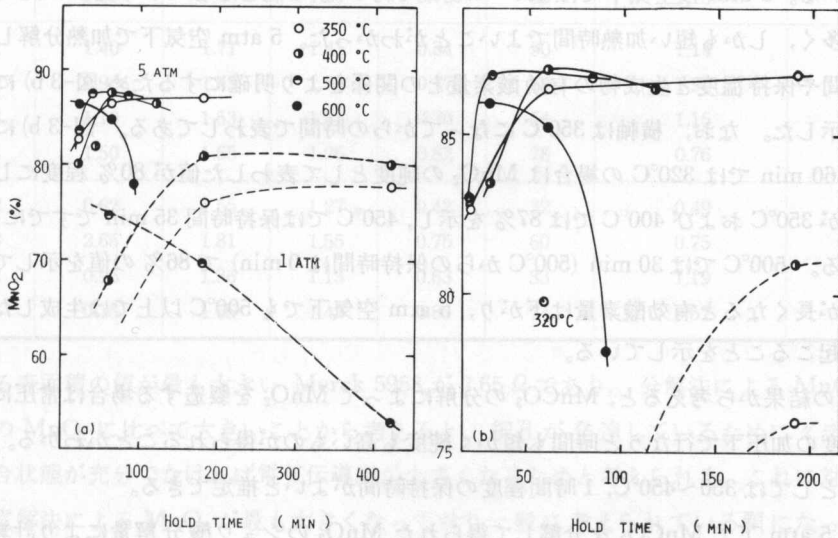


図-3 空気中の熱分解で得られた MnO_2 のシュウ酸分解量

Fig. 3. Quantity of decomposition of $H_2C_2O_4$ by MnO_2 formed from thermal decomposition of $MnCO_3$ in air.

表-2 表面積およびシュウ酸分解量

Table 2. Surface area and quantity of decomposition of $H_2C_2O_4$

Sample No.	Pressure (atm)	Temperature (°C)	Hold Time (hr)	Surface Area (m^2/g)	Decomposition of $H_2C_2O_4$ (MnO_2) (%)
D-1	5	400	1.0	51	87.5
D-2	1	400	3.0	64	81.0
C-1	$KMnO_4 + HNO_3 \longrightarrow$			51	81.9
C-2	$MnSO_4 + KClO_3 \longrightarrow$			7	82.2
C-3	$Mn(OH)_2 \longrightarrow$			8	83.8
C-4	$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow$			10	96.5
R-1	Wako (Powder)			18	76.4
R-2	Wako (Shot)			12	81.6
R-3	Merck 5953 (for Elementary Analysis)			249	46.5
R-4	Merck 5957 (Natural)			5	89.0
R-5	Toyo Soda (Electrolytic)			59	95.0

3.2 シュウ酸分解量

MnO_2 の有効酸素量を示すシュウ酸分解量の測定結果を有効酸素量より計算した MnO_2 の純度として表わしたものを図-3および表-2に示す。図-3 a)でわかるように常圧で熱分解したものは $350\sim 400^\circ C$ で約80%の値を示すが100 min以上の保持時間が必要である。また、 $450^\circ C$ 以上では保持時間を長くすると逆に有効酸素量が減じ、 MnO_2 が分解によって消費されることを示している。5 atmの空気下では $350\sim 400^\circ C$ で約87%の値を示しており常圧に比べて有効酸素量は多く、しかも短い加熱時間でよいことがわかった。5 atm 空気下で加熱分解したときの加熱時間や保持温度と生成物の有効酸素量との関係をより明確にするため図-3 b)に横軸を拡大して示した。なお、横軸は $350^\circ C$ になってからの時間で表わしてある。図-3 b)によれば保持時間60 minでは $320^\circ C$ の場合は MnO_2 の純度として表わした値が80%程度にしかなく、 $350^\circ C$ および $400^\circ C$ では87%を示し、 $450^\circ C$ では保持時間35 minですでに87%になっている。 $500^\circ C$ では30 min ($500^\circ C$ からの保持時間は0 min)で86%の値を示しているが保持時間が長くなると有効酸素量は下がり、5 atm 空気下でも $500^\circ C$ 以上では生成した MnO_2 の分解が起こることを示している。

図-3の結果から考えると、 $MnCO_3$ の分解によって MnO_2 を製造する場合は常圧に比べて5 atm程度の加圧下で行なうと時間も短かく純度も高いものが得られることがわかる。また、その条件としては $350\sim 450^\circ C$ 、1時間程度の保持時間がよいと推定できる。

空気5 atm下で $MnCO_3$ を分解して得られた MnO_2 のシュウ酸分解量により計算した純度は約87%であるが、市販品や化学的製法による MnO_2 の純度を表-2に示した。表-2によれば試料C-4、R-4およびR-5は熱分解法による MnO_2 に比べて大きな値を示しているが他の MnO_2 はいずれも小さな値を示している。この結果によれば、熱分解法による MnO_2 は他の製品に比べて充分その用途に使用できるものと考えられる。

3.3 放電容量試験

空気5 atm下で熱分解した87%の MnO_2 、常圧空気下で熱分解した76~81%の MnO_2 、沈でん法で調整した MnO_2 および市販の MnO_2 について放電容量試験を行なった結果の一部を図-4に示す。また、放電容量試験による実験結果をより明確にするため陽極の電気抵抗、開路電圧、放電後60 minに示す電圧および0.75 Voltまで電圧が降下するまでの時間を表-3に示した。表-3によれば、熱分解法による MnO_2 の陽極抵抗の値は $1.35\sim 1.45\ \Omega$ であり化学的製法によるものや市販品の MnO_2 の場合に比べてやや大きな値を示しているが、これはBET

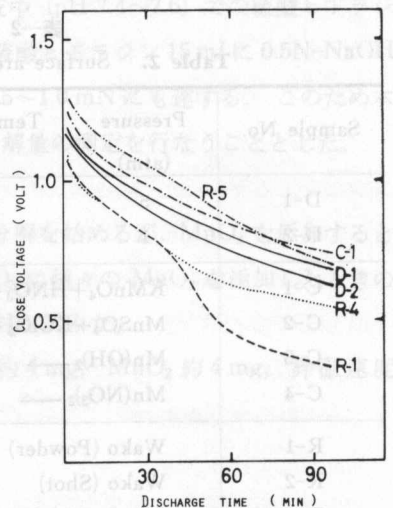


図-4 放電容量曲線

Fig. 4. Curves of discharge capacity.

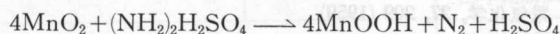
表-3 ルクランシェ電池の放電容量試験および KClO_3 の分解温度Table 3. Discharge capacity of Leclanché cell and temperature of decomposition of KClO_3

Sampl No.	Electric Resist. of Anord (Ω)	Open Voltage (Volt)	Closed Voltage (Volt)	Voltage after 60 min (Volt)	Time at 0.75 Volt (min)	Decomposition of $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (Equivalent/mol)	Temp. of Decomposition of KClO_3 ($^\circ\text{C}$)
D-1	1.55	1.47	1.24	0.80	70	1.18	343.5
D-2	1.55	1.48	1.24	0.72	53	1.13	343.3
C-1	1.40	1.71	1.41	0.84	90	1.14	344.8
C-2	0.96	1.62	1.35	0.77	73	1.90	343.8
C-3	1.10	1.53	1.31	0.70	54	1.15	341.9
C-4	1.50	1.55	1.26	0.82	78	0.76	—
R-2	0.62	1.55	1.27	0.42	32	0.49	341.9
R-3	2.65	1.81	1.55	0.75	60	0.75	—
R-4	0.95	1.36	1.13	0.63	33	1.19	—
R-5	0.75	1.66	1.42	0.85	74	0.57	—

法による表面積の値が最も大きい Merck 5953 が 2.65Ω であり、分解法による MnO_2 の表面積が他の MnO_2 に比べて大きいことから考えると、細孔が発達しているためにグラファイトとの混合状態が充分でなければ電気伝導度が小さくなるためと考えられる。これに対して放電容量は電解法による MnO_2 が最も大きくなっており一般に考えられている順になっている。空気下 5 atm の場合には常圧で熱分解したものに比べあきらかに放電容量が大きくなっており、また化学的製法によるものとはほぼ同じ値を示している。また、電解法による MnO_2 を除いた市販品より大きな値を示していることがわかる。

3-4 硫酸ヒドラジン分解量

硫酸ヒドラジン分解量の測定結果を表-3 に示した。試料 1 モル (100% MnO_2 として計算した) によって分解された硫酸ヒドラジンの当量数で示してある。このような値で表わすと、 MnO_2 による硫酸ヒドラジンの分解は



のように進行するといわれている⁶⁾ ので、この反応が定量的に進行すれば表-3 の硫酸ヒドラジン分解量は 1.0 になる筈である。表-3 によれば MnCO_3 を空気下で熱分解して得られた MnO_2 は 1.0~1.2 という値が得られ 1.0 より若干大きく、試料 C-1, C-3 および R-4 とほぼ同じでかなり大きな値を示している。これに対してシュウ酸分解量や放電容量試験の結果から高い値が期待される試料 C-4 および R-5 ではそれぞれ 0.76 および 0.57 という低い値を示している。このように放電容量試験と相関関係がある^{8),9)} といわれる硫酸ヒドラジン分解量が試料 C-4, R-5 などで小さい値を示した理由はいまのところ不明であるが、いずれにしてもこの値は MnO_2 の性能試験としてはあまり適当ではなかったと考えられる。

3.5 KClO_3 の分解温度

KClO_3 の分解温度に対する MnO_2 添加の影響についての測定結果を表-3 に示した。この結果によれば最低温度は試料 C-3 および R-2 の 342°C 、最高は試料 C-1 の 345°C となっているが、 MnCO_3 の分解によるものは 343°C という値を示しており KClO_3 の分解温度に対する触媒効果の差はこの実験では特に認められなかった。

4. む す び

MnCO_3 を空气中で熱分解して MnO_2 を製造する場合、常圧空気下で行なうより 5 atm 程度の加圧下でつくる方が処理時間は短かく、温度調節の管理も容易で、かつ、品質のよい製品が得られることがわかった。また、その製品を乾電池の減極剤として用いる場合には電解 MnO_2 や $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を分解してつくられる MnO_2 などに比較すると性能はやや劣るが、他の化学的製法でつくられたものや天然に得られる MnO_2 に比べるとほぼ同じあるいはあきらかに高性能を示している。本実験では複雑な行程を経る化学的な製法に比べ MnCO_3 を加圧空気下で熱分解するという簡単な操作である程度満足できる性能の MnO_2 を製造できる可能性がわかった。

しかし、本実験で用いた原料の MnCO_3 は市販の特級試薬であり、天然に産出する菱マンガン鉱などを原料に用いる場合には、熱処理の条件や生成物の性状に差異があるものと推定され、このような試料を用いた場合についての検討を加える必要があると考えられるがこの点については今後の検討課題としたい。

引 用 文 献

- 1) 触媒学会編：“触媒工学講座 10 (元素別触媒便覧)”，地人図書 (1962)，p. 411.
- 2) 佐々木満雄・本間恒行・山田哲夫・牧野和夫：分析化学，18，1179 (1969).
- 3) 本間恒行・山田哲夫・佐々木満雄：北見工大研報，2，789 (1970).
- 4) 日本化学会編：“実験化学講座 9 (無機化合物の合成と精製)”，丸善 (1958)，p. 319.
- 5) 太泰康光：“分析化学”，産業図書 (1972)，p. 187.
- 6) N. C. Cahoon：J. Electrochem. Soc.，99 343 (1952).
- 7) C. K. Morehouse, R. Glicksman：ibid.，103, 94 (1956).
- 8) C. Drotschmann：電気化学，27，209 (1959).
- 9) 福田雅太郎：ibid.，27，209 (1959).