

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-207725

(P2011-207725A)

(43) 公開日 平成23年10月20日(2011.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 45/02</b> (2006.01)	CO1G 45/02	4G048
HO1M 4/50 (2010.01)	HO1M 4/50 101	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-79233 (P2010-79233)  
 (22) 出願日 平成22年3月30日 (2010. 3. 30)

(71) 出願人 304020177  
 国立大学法人山口大学  
 山口県山口市吉田1677-1  
 (74) 代理人 100082164  
 弁理士 小堀 益  
 (74) 代理人 100105577  
 弁理士 堤 隆人  
 (72) 発明者 中山 雅晴  
 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立  
 大学法人山口大学内  
 (72) 発明者 鈴木 一史  
 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立  
 大学法人山口大学内

最終頁に続く

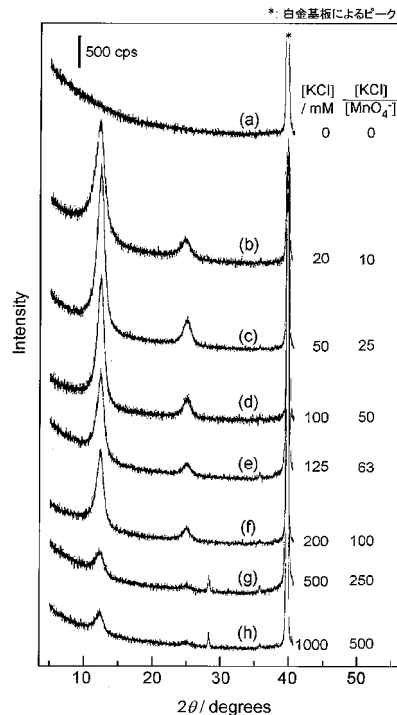
(54) 【発明の名称】 マンガン酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】カソード還元法により良好な電流応答が得られるとともに、安価なステンレス板を使用することができる、電荷貯蔵材料、触媒、吸着材、イオン交換体として有用な高い結晶性を有する層状マンガン酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】アルカリ金属イオン共存下で過マンガン酸イオン ( $MnO_4^-$ ) を電気化学的に還元することを特徴とするマンガン酸化物の製造方法である。添加するアルカリ金属イオンの過マンガン酸イオンに対する濃度比は10~100の範囲にする。また、電極に印加する電位は+0.17~-0.04V (対銀/塩化銀電極) の範囲にする。また、電極基板としてステンレス鋼やステンレス鋼よりも貴な金属からなる電極基板、酸化インジウムスズ (ITO) 被覆ガラス電極および炭素電極の群から選ばれる少なくとも1種の電極基板を使用することができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルカリ金属イオン共存下で過マンガン酸イオン ( $MnO_4^-$ ) を電気化学的に還元することを特徴とするマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 2】

アルカリ金属イオンの過マンガン酸イオンに対するモル濃度比は 10 ~ 100 の範囲にすることを特徴とする請求項 1 に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 3】

電極に印加する電位は +0.17 ~ -0.04 V (対銀/塩化銀電極) の範囲にすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【請求項 4】

電極基板として、ステンレス鋼、ステンレス鋼よりも貴な金属、酸化インジウムスズ被覆ガラス電極および炭素電極の群から選ばれる少なくとも 1 種の電極基板を使用することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のマンガン酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム二次電池、スーパーキャパシタの電極材料、エレクトロクロミック材料、吸着材、イオン交換材料あるいは触媒として有用なパーネサイト型層状マンガン酸化物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

マンガン酸化物はさまざまな結晶構造を有し、電子・カチオンの注入によって複数の酸化状態を取りうるため、二次電池、キャパシタなどの電荷貯蔵材料として活発に研究されてきた。層状マンガン酸化物は電子移行のための連続的な酸化層とイオン移動のための連続的な空間をあわせもち、その特異なイオン交換特性や電気化学特性がさまざまな分野で注目されている。

## 【0003】

パーネサイトは海底マンガン団塊を形成している鉱物の一種であり、金属イオンに対する極めて大きな吸着容量が注目されてきた。パーネサイトは  $MnO_6$  正八面体ユニットが稜を共有することで二次元層構造を有している。Mn は主に 4 価で存在するが、一部が 3 価に置換されることで Mn 酸化物層 (シート) は負に帯電しており、この負電荷を電氣的に中和するためにカチオンがインターカレートしている。

## 【0004】

パーネサイト型層状マンガン酸化物の製造方法として、特許文献 1 には、有機第 4 アンモニウムイオンの存在下で 2 価のマンガン化合物を電気化学的に酸化することにより、該有機第 4 アンモニウムイオンをインターカレートした層状マンガン酸化物薄膜を製造することが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 076865 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

前記特許文献 1 の層状マンガン酸化物電極は、良好な電流応答が得られないという欠点があった。

## 【0007】

また、前記特許文献 1 のアノード電解法では電極に腐食の問題が生じるため、高価な白金板を必要とし、安価なステンレス板のような金属板が使用できなかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、カソード還元法により良好な電流応答が得られるとともに、安価なステンレス板を使用することができる、電荷貯蔵材料、触媒、吸着材、イオン交換体として有用な高い結晶性を有する層状マンガンの製造方法を提供するものである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、アルカリ金属イオン共存下で過マンガン酸イオン ( $MnO_4^-$ ) を電気化学的に還元することを特徴とするマンガンの製造方法である。添加するアルカリ金属イオンの過マンガン酸イオンに対する濃度比は  $10 \sim 100$  の範囲にする。また、電極に印加する電位は  $+0.17 \sim -0.04 V$  (対銀/塩化銀電極) の範囲にする。

10

## 【 0 0 1 0 】

また、電極基板として、ステンレス鋼、ステンレス鋼よりも貴な金属、酸化インジウムスズ (ITO) 被覆ガラス電極および炭素電極の群から選ばれる少なくとも 1 種の電極基板を使用することができる。具体的には、ステンレス鋼あるいはステンレス鋼よりも貴な金属からなる電極基板、例えば、白金、金などの不活性な貴金属電極以外にも、ステンレス鋼あるいはステンレス鋼よりも貴な金属、すなわち、チタン、ニッケル、タンタルならびに ITO (酸化インジウムスズ) 被覆ガラス電極、炭素電極が使用できる。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明のカソード還元法により従来のアノード酸化法に比べて電流応答の優れたマンガンの酸化物が得られる。

20

## 【 0 0 1 2 】

本発明により、腐食の問題を回避しながらナノ層状マンガンの酸化物を作製でき、電極基板として、安価なステンレス板の使用が可能となる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明により、電荷貯蔵材料、触媒、吸着材、イオン交換体として有用な高い結晶性を有する、ナノ層状マンガンの酸化物を作製できる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】異なる電解液から白金基板に析出した膜の X 線回折パターンを示す図である。

30

【 図 2 】異なる電位を印加することにより白金基板に析出した膜の X 線回折パターンを示す図である。

【 図 3 】ステンレス基板に析出した膜の X 線回折パターンを示す図である。

【 図 4 】カソード法 (図 4 A) とアノード法 (図 4 B) により作製したマンガンの酸化物フィルム被覆白金電極の電流応答である。

【 図 5 】マンガンの酸化物膜の比キャパシタンスを掃引速度の関数として示した図である。

【 図 6 】本発明のマンガンの酸化物の製造方法の模式図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

マンガンの酸化物の製造装置は、図 6 に示すように、電解セルに電解液 (過マンガン酸カリウム、塩化カリウム) を入れ、白金板あるいはステンレス板などを作用極とし、白金板を対極として配置し、白金板に電位を印加した。電解時間は約 30 分であった。なお、対極には白金板を用いた。参照極には銀/塩化銀電極を用い、液絡を使ってセルと連結した。

40

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 1 6 】

(1) 過マンガン酸カリウム  $2 \text{ mM}$  と塩化カリウム  $0 \sim 1000 \text{ mM}$  を混合した水溶液を  $50 \text{ mL}$  調製した。このとき、カリウムイオン/過マンガン酸イオンのモル濃度比は  $0 \sim 500$  となる。

(2) 窒素バブリングにより (1) の水溶液の脱酸素を行った。

50

(3) 作用極として白金板(1 cm × 1 cm)電極、対極として白金板(1 cm × 1 cm)を(1)の各溶液に浸漬した。参照極には銀/塩化銀電極を用い、液絡を使ってセルと連結した。

(4) 開回路電位(自然電位)が一定値を示すまで静置した。

(5) 0 Vの電位を印加して電析を行った。通過電気量は0.6 C/cm<sup>2</sup>とした。

(6) 得られた薄膜を自然乾燥しX線回折を行った。結果を図1に示す。

(7) 図1 b ~ f(カリウムイオン/過マンガン酸イオンのモル濃度比 = 10 ~ 100に対応する)において $2\theta = 12.3^\circ$ と $24.7^\circ$ にパーネサイト型の層状マンガン酸化物に特有な回折ピークが観察される。これらはそれぞれ001と002面に帰属され、Braggの式( $n = 2d \sin \theta$ )より、層間距離(=001面の格子定数)は0.72 nmと見積もられた。

(8) 図1 a(カリウムイオン/過マンガン酸イオンのモル濃度比 = 0に対応する)では白金基板によるピーク以外観察されない。よって析出した膜は非晶質のマンガン酸化物である。

(9) 図1 gと図1 h(それぞれカリウムイオン/過マンガン酸イオンのモル濃度比 = 250と500に対応する)では $2\theta = 28^\circ$ に $\gamma\text{-MnO}_2$ に特有なピークが観察された。すなわち、この条件ではパーネサイト型層状マンガン酸化物と $\gamma\text{-MnO}_2$ の混合物が生成する。

#### 【実施例2】

##### 【0017】

(1) 過マンガン酸カリウム2 mMと塩化カリウム50 mMを混合した水溶液を50 mL調製した。

(2) 窒素バブリングにより(1)の水溶液の脱酸素を行った。

(3) 作用極として白金板(1 cm × 1 cm)電極、対極として白金板(1 cm × 1 cm)を(1)の溶液に浸漬した。参照極には銀/塩化銀電極を用い、液絡を使ってセルと連結した。

(4) 開回路電位(自然電位)が一定値を示すまで静置した。

(5) +0.25 ~ -0.21 Vの電位を印加して電析を行った。通過電気量は0.6 C/cm<sup>2</sup>とした。

(6) 得られた薄膜を自然乾燥しX線回折を行った。結果を図2に示す。

(7) 図2 b ~ i(印加電位 = +0.17 ~ -0.04 Vに対応する)において $2\theta = 12.3^\circ$ と $24.7^\circ$ にパーネサイト型の層状マンガン酸化物に特有な回折ピークが観察される。これらはそれぞれ001と002面に帰属され、Braggの式( $n = 2d \sin \theta$ )より、層間距離(=001面の格子定数)は0.72 nmと見積もられた。

(8) 図2 a(印加電位 = +0.25 Vに対応する)では白金基板によるピーク以外観察されない。よって析出した膜は非晶質のマンガン酸化物である。

(9) 図2 j(印加電位 = -0.21 Vに対応する)では白金基板によるピーク以外観察されない。よって析出した膜は非晶質のマンガン酸化物である。

#### 【実施例3】

##### 【0018】

(1) 過マンガン酸カリウム2 mMと塩化カリウム50 mMを混合した水溶液を50 mL調製した。

(2) 窒素バブリングにより(1)の水溶液の脱酸素を行った。

(3) 作用極としてステンレス板(2 cm × 1 cm)電極、対極として白金板(1 cm × 1 cm)を(1)の溶液に浸漬した。参照極には銀/塩化銀電極を用い、液絡を使ってセルと連結した。

(4) 開回路電位(自然電位)が一定値を示すまで静置した。

(5) 0 Vの電位を印加して電析を行った。通過電気量は0.6 C/cm<sup>2</sup>とした。

(6) 得られた薄膜を自然乾燥しX線回折を行った。結果を図3に示す。

##### 【0019】

10

20

30

40

50

図3から図1 b ~ f および図2 b ~ i と同じパーネサイト型層状マンガン酸化物が得られたことがわかる。印加した電圧を0 Vと低くしたので使用したステンレス板の表面には腐食は見られず、得られた前述の層状マンガン酸化物は、白金板を使用した場合と同様に良好であった。

【実施例4】

【0020】

$MnO_4^-$  から本発明のカソード還元法により、また、 $Mn_2^+$  から従来のアノード酸化法により作製したマンガン酸化物フィルム被覆白金電極の電流応答を図4の(A)と(B)に示す。電位の掃引速度(Scan rate)は2 ~ 200 mV/sとした。

【0021】

本発明のカソード法により得られたマンガン酸化物の電流応答は、キャパシタ挙動に特徴的な矩形の応答に+0.3 ~ +0.7 Vのブロードな酸化還元波が重なっている。掃引速度が大きくなってもこの電流応答波の形状は維持され、良好な速度特性をもつ。

【0022】

これに対して従来のアノード法で得たマンガン酸化物の応答は本発明のカソード還元法のそれよりもはるかに小さく、速い掃引速度では矩形が歪んでいる。

【0023】

下式より、それぞれの膜の比キャパシタンス(Specific Capacitance; F/g)を見積もった。2 mV/sでの比キャパシタンスは本発明のカソード法で得られた膜が131.2 F/g、従来のアノード法で得られた膜が58.3 F/gであった。

【0024】

$$\text{Specific Capacitance} = It / Em$$

【0025】

ここで I は電流(A)、t は時間(s)、E は電位掃引幅(0.8 V)、m は電極上のマンガン酸化物の質量(g)。

【0026】

本発明のカソード還元法および従来のアノード酸化法により得られたマンガン酸化物膜の比キャパシタンスを掃引速度の関数として示す(図5)。

【0027】

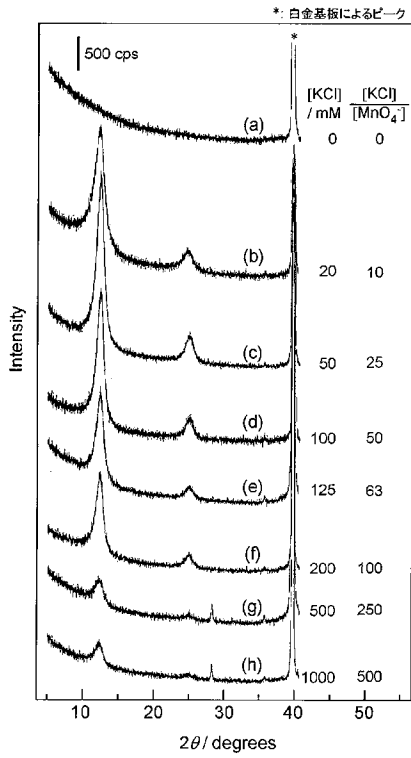
図5からいずれの掃引速度においてもカソード法の生成物の方が高い比キャパシタンスを示すことがわかる。これはカソード法により得られたマンガン酸化物の方が酸化状態が低く、固相の電子伝導性が高いこと、また、膜が嵩高く、対イオン(この場合ナトリウムイオン)が活性サイトにアクセスし易いためと考えられる。

10

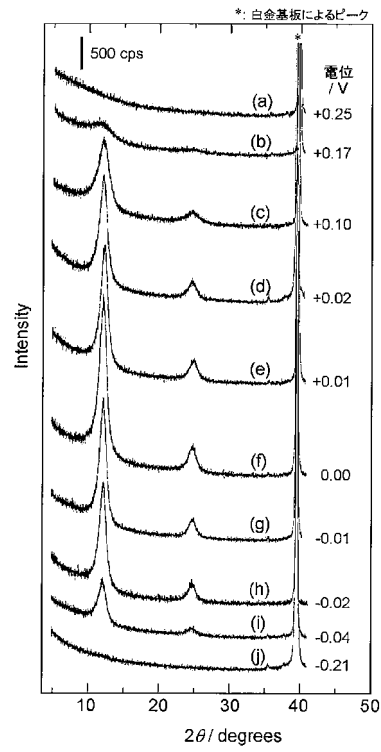
20

30

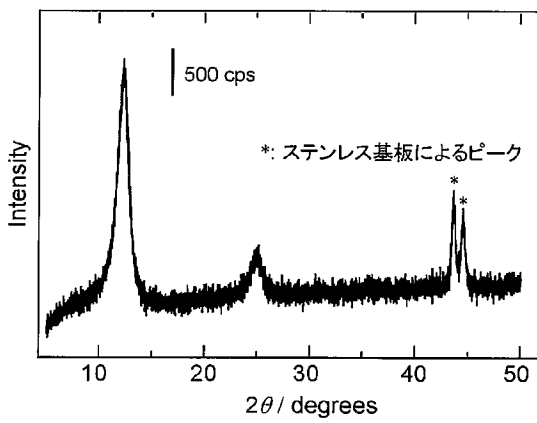
【 図 1 】



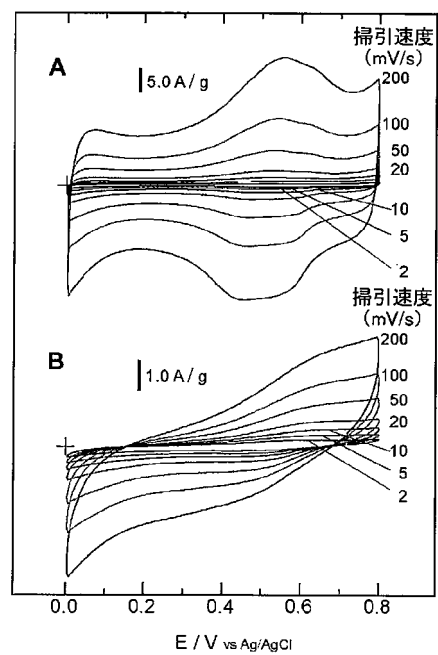
【 図 2 】



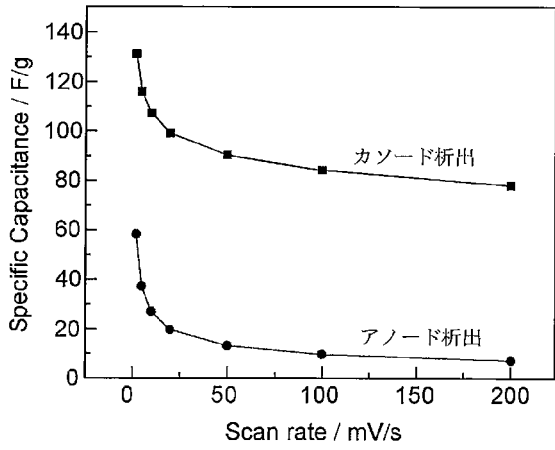
【 図 3 】



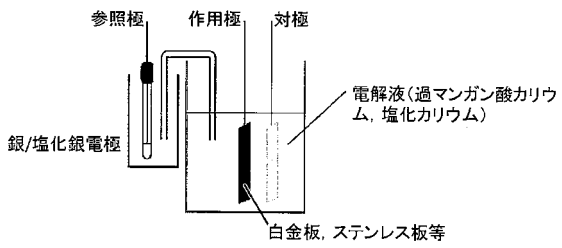
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 真田 篤志

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学内

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC06 AD03 AE03

5H050 AA19 BA16 BA17 CA05 GA15 HA02 HA10 HA18