

二酸化マンガン電解合成時の陽極電位と電流効率

加納源太郎^{*}・増田 実^{**}・高島正之^{**}・中村 修^{**}

Anode Potential and Current Efficiency in Electrolytic Preparation of Manganese Dioxide

Gentaro KANO, Minoru MASUDA, Masayuki TAKASHIMA, Osamu NAKAMURA

(Received Apr. 14, 1969)

Relationship between the anode potential and the current efficiency of manganese dioxide electrodeposition was examined in connection with the formation of a red coloured manganese compound and the liberation of oxygen during electrolysis.

With increases in the concentration ratio of sulfuric acid to manganese sulfate, the magnitude of the anode potential increases, while the current efficiency of manganese dioxide decreases, and in general, it decreases remarkably under conditions where the anode potential is near 900mV vs. mercury-mercurous sulfate electrode.

The red coloured manganese compound observed is probably due to the formation of a complex ion of Mn^{3+} , as a result of the reaction of Mn^{2+} and MnO_4^- . The current efficiency of manganese dioxide decreases partially with increase in this complex formation in electrolytic solutions. The current services to liberate oxygen gas under conditions where the anode potential during manganese dioxide electrodeposition exceeds that of oxygen liberation and current efficiency is reduced. The above result may be supported by considering the electrode reaction.

1 緒 言

二酸化マンガンの電解合成については、広義の電解条件の検討^{1)~6)}、電解製造条件と二酸化マンガンの物性^{7), 8)}、ならびに放電特性との関連性⁹⁾、析出機構¹⁰⁾など種々の観点から研究されてきている。このうち電解時の陽極電位に注目した研究に限ってみると、鶴岡ら⁹⁾は種々の鉛合金を陽極とした場合、陽極電位は温度上昇にもなって低下し、二酸化マンガンの見かけ析出量は陽極電位の低下につれて増加することを認め、小島⁸⁾は黒鉛を陽極とした場合、一般にある電流密度までは陽極電位の上昇にもなって電流効率は増すが、これを越えると電位の上昇は電流効率の低下を

きたすとしている。また、小島ら⁸⁾は白金、鉛、過酸化鉛を陽極とした場合、NaFの添加により陽極電位は上昇し、電流効率も増加すると述べている。これらの研究から、一般に硫酸マンガン—硫酸水溶液を電解酸化する場合、陽極電位がより貴となる条件下では二酸化マンガン生成の電流効率は低下するものと考えられるが、その内容についてはさらに検討すべき問題が残されているように思われる。

そこで本研究においては、まず陽極電位に及ぼす電解液組成および温度の影響を調べ、ついで二酸化マンガン生成の電流効率と陽極電位ならびに電解液中の着色生成物との関係、電析時と酸素発生時における電位の比較などに基づいて、二酸化マンガン合成時の電

* 工業化学科 ** 学 生

流効率低下に寄与する因子を検討し、あわせて電析機構の一端を考察しようとした。

2 実験方法

2.1 試料

電極としては黒鉛板、黒鉛棒および白金板を用いた。黒鉛板は日本カーボン社製の石油コークス系人造黒鉛で、陽極は $20 \times 120 \text{ mm}$ (浸液部 $20 \times 50 \text{ mm}$)、陰極は $30 \times 130 \text{ mm}$ (浸液部 $30 \times 60 \text{ mm}$)、厚さはいずれも約 3 mm とし、サンドペーパー研磨、水洗、約12時間煮沸したのち純水中に保存、使用した。黒鉛棒は分光分析用の $6.2 \phi \times 130 \text{ mm}$ (浸液部 50 mm)のもので、サンドペーパー研磨を除いて、同様の処理を行ない、陽極として用いた。白金陽極と陰極には $18 \phi \times 0.3 \text{ mm}$ および $25 \times 25 \times 0.1 \text{ mm}$ の白金板をそれぞれ用いた。電解液は市販一級品の硫酸マンガンおよび特級品の硫酸を用いて調製した。

2.2 実験方法

定電流電解ならびに陽極電位測定装置を Fig. 1 に示す。電解槽は 300 ml ビーカー、電解液は 250 ml とし、中央に陽極、極間距離を 20 mm として前後を2枚の

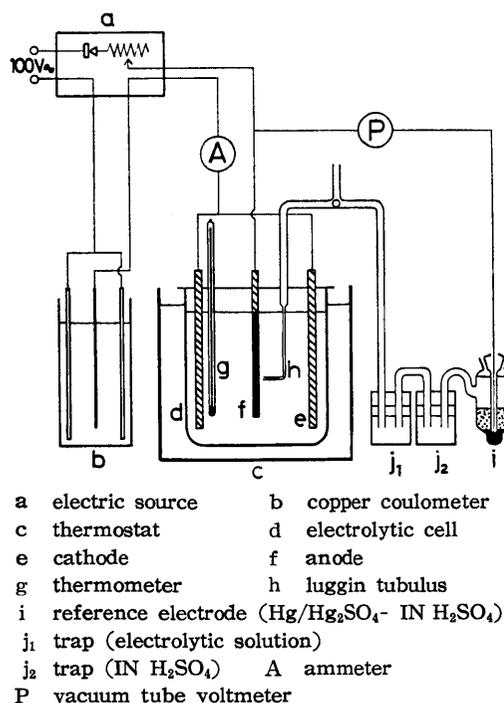


Fig. 1 Block diagram of apparatus for electrolysis and measurement of anode potential.

陰極で囲み、メトロニクス社製定電流装置 (Model 591) を電源として無攪拌で90分間電解を行なった。

電解時の陽極電位はルギン毛管を介し、硫酸第一水銀電極 (Hg/Hg₂SO₄-1 NH₂SO₄) を参照電極として日立堀場製M-5型 pH メーターにより測定した。なお、ルギン毛管と参照電極との間に第1トラップ (電解液) と第2トラップ (1 N H₂SO₄) をおき、液相互の影響を防止するようにした。また、電解温度は所定の温度に対して $\pm 1^\circ \text{C}$ 以内に保つようにした。

電流効率は陽極に析出した二酸化マンガンの全量を硫酸ソーダ法¹¹⁾により求め、銅クーロメーターによる理論析出量との比から算出した。

3 実験結果および考察

3.1 陽極電位に対する電解条件の影響

1 mol/l MnSO_4 - $0.2 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$, 75°C , 1 A/dm^2 の電解条件を基準にとり、他の因子は一定に保ち、硫酸濃度、硫酸マンガン濃度あるいは温度を単独に変えた場合について、黒鉛板あるいは白金を陽陰両極として90分間電解を行ない、その間の陽極電位を測定した。その結果は Fig. 2 ~ 5 に示されている。

Fig. 2 は黒鉛板を電極とし、硫酸濃度を変えた場合の陽極電位を示す。図から、硫酸濃度が増加すると陽極電位は一般により貴な値をとり、かつ電解初期に

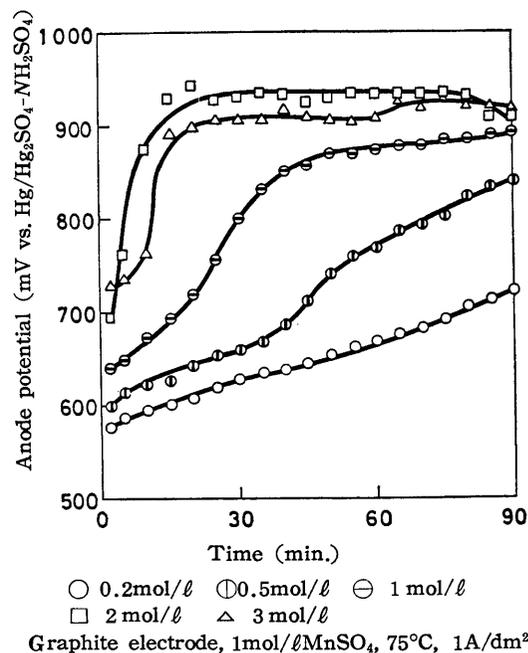
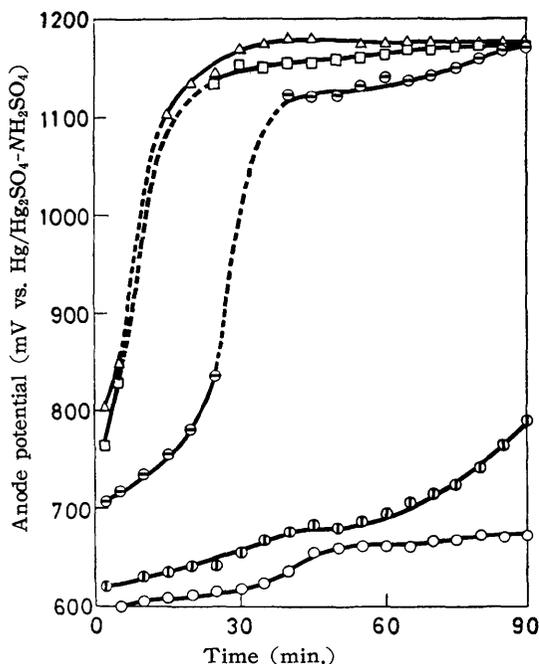


Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on anode potential.

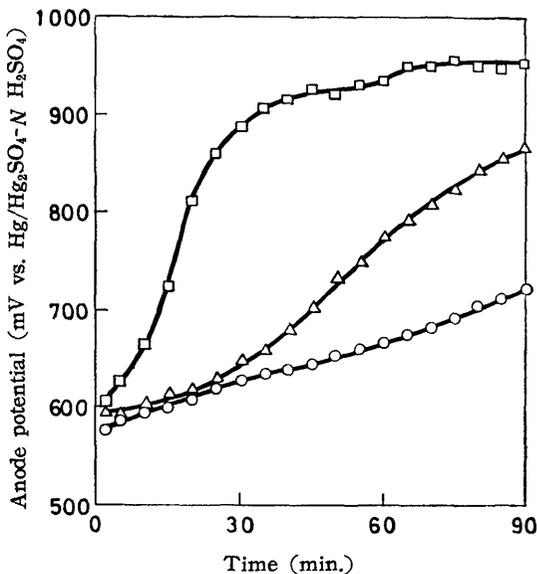


○ 0.2mol/l ○ 0.5mol/l ⊖ 1 mol/l
□ 2 mol/l △ 3 mol/l

Platinum electrode, 1mol/l $MnSO_4$, 75°C, 1A/dm²

Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on anode potential.

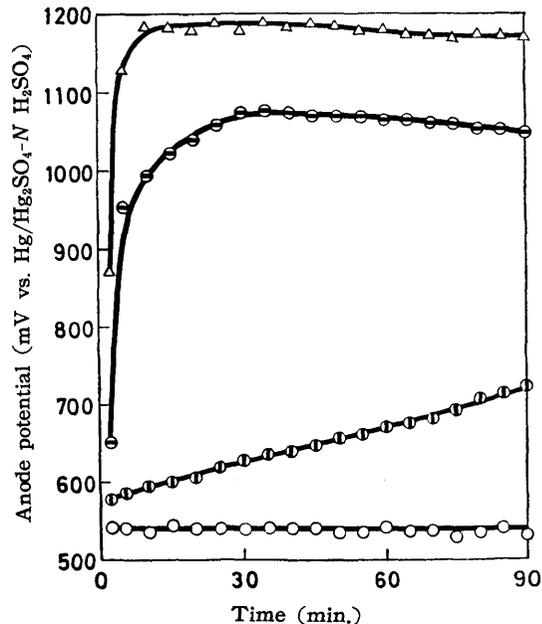
おける電位の上昇が著しく、短い誘導期間で陽極電位は一定値をとる傾向がみられる。Fig. 3は同じ電解条件で白金電極を用いた場合の結果で、Fig. 2と同様の傾向が認められるが、硫酸濃度が高いところでは、初期における電位の立ち上がりとともに二酸化マンガンの電極面からはく離がみられ、この間陽極電位はかなり変動することが観察された。Fig. 3の点線の部分でこれを示した。Fig. 4は硫酸マンガン濃度の影響を示し、硫酸マンガン濃度の減少とともにFig. 2同様の傾向がみられる。Fig. 5は温度の影響を示し、温度が低くなると陽極電位はより貴な値をとり、かつ初期における電位の立ち上がりも急激になる。また、電流密度の増大とともに陽極電位は当然より貴となり、電解初期における電位の上昇もまた顕著となるが、重複をさけるためこの結果は省略した。要約すると、実験の範囲では硫酸濃度の増加、硫酸マンガン濃度の減少、温度の低下あるいは電流密度の増加などともなると、陽極電位はより貴な値をとり、かつ初期における電位の上昇も顕著となる。なお、液組成および温度の影響については、数種の条件下で、黒鉛板電極を用いて約30時間連続電解を行なった場合にも、陽極電位の



○ 1 mol/l △ 0.5mol/l □ 0.2mol/l

Graphite electrode, 0.2mol/l H_2SO_4 , 75°C, 1A/dm²

Fig. 4 Effect of manganese sulfate concentration on anode potential.



△ 25°C ⊖ 50°C ⊕ 75°C ○ 90°C

Graphite electrode, 1 mol/l $MnSO_4$ -0.2mol/l H_2SO_4 , 1A/dm²

Fig. 5 Effect of temperature on Anode potential.

貴卑および電位の立ち上がり現象について、ほぼ同様の傾向を認めた。

3・2 陽極電位と電流効率

黒鉛板電極を用いて得た陽極電位測定結果 (Fig. 2, 4 および 5) ならびに対応する条件下で得られた二酸化マンガン生成の電流効率に基づいて、両者の関係を検討した。すでに示したように、陽極電位は経時的に変化するが、ここでは全体的にみて比較的安定な電位を示す電解開始後1時間の値をとった。

Fig. 6²⁾は硫酸と硫酸マンガンの濃度比、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{MnSO}_4]$ に対する陽極電位および電流効率の関係を示す。図から、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{MnSO}_4]$ の値が増すと陽極電位は貴となり、電流効率は低下する。この実験の条件下では硫酸第一水銀電極に対して900mV程度の陽極電位となる濃度比において、電流効率は顕著に減少する。Fig. 7は1 mol/l MnSO_4 -0.2 mol/l H_2SO_4 , 75°C, 1 A/dm²なる基準条件に対して硫酸濃度、硫酸マンガンの濃度あるいは温度を単独に変えた場合についての陽極電位と電流効率との関係をプロットしたものである。図から、どの因子を変えた場合にも陽極電位が貴となるに従って電流効率は低下するが、一般に約900mVを越えるとこの傾向は著しくなる。

一方、高硫酸、低温の条件下では電解液は薄いピンク色からブドウ酒色に変わることが観察された。この着色物の成因については後でふれることにし、まず、

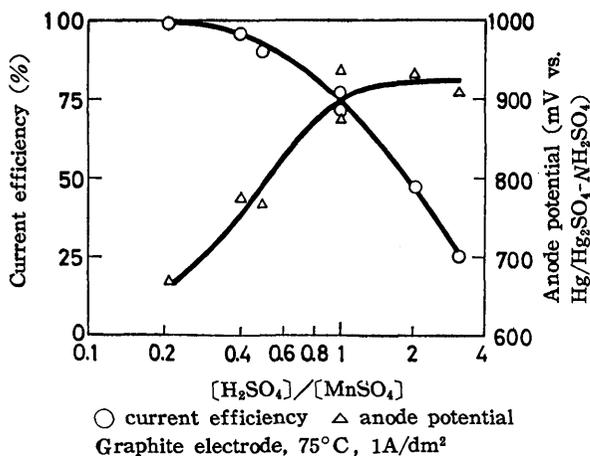


Fig. 6 Anode potential and current efficiency as a function of $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{MnSO}_4]$

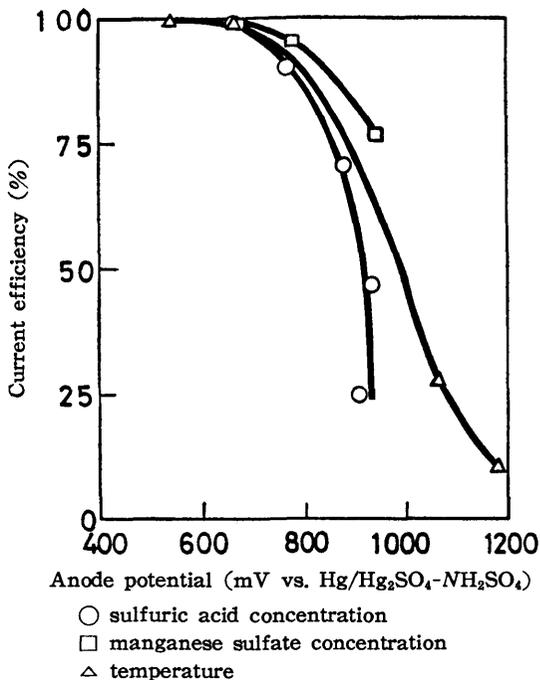


Fig. 7 Relation between anode potential and current efficiency.

この着色物の生成に相当する電流効率*を推算した。Table 1は MnSO_4 1 mol/l, 75°C, 1 A/dm²の条件下で硫酸濃度を0.5~3 mol/lに変えて90分間電解した場合の結果である。表から硫酸濃度の増加とともに着色物の生成量も増加し、1 mol/l MnSO_4 -3 mol/l H_2SO_4 では16%程度の寄与がみられる。また、Fig. 6および7と対比することにより、着色生成物の多い条件下において陽極電位はより貴な値をとるといえる。

つぎに、着色生成物について考察する。Fig. 8は、a: 1 mol/l MnSO_4 -3 mol/l H_2SO_4 の電解液、b: この電解液を90分電解した後の着色電解液、c: KMnO_4 稀薄溶液、d: 前記aの溶液に少量の KMnO_4 溶液を添加したもの、それぞれについての可視部吸収スペクトルの測定結果を示す。着色電解液bのスペクトルはaおよびcのそれとは明らかに異なり、dのそれと一致する。また、400m μ における吸収からbとdに Mn^{2+} の存在が認められ

* 90分電解後の着色電解液に硫酸ソーダ溶液を滴加し、最初の電解液の色調に至るまでに要した硫酸ソーダ量を求め、これを電気量に換算した。肉眼観察によるためかなりの誤差をまぬがれないが、半定量的な比較は可能である。

Table 1 Effect of sulfuric acid concentration on current efficiency

Concentration of Sulfuric acid (mol/l)*	Current efficiency (%)		
	For the formation of red coloured compounds	For the formation of MnO ₂	Sum.
0.5	0.98	89.69	90.67
1.0	2.03	70.67	72.70
2.0	5.80	46.68	52.48
3.0	15.51	24.67	40.18

* with graphite electrode, 1 mol/l MnSO₄, 75°C, 1 A/dm²

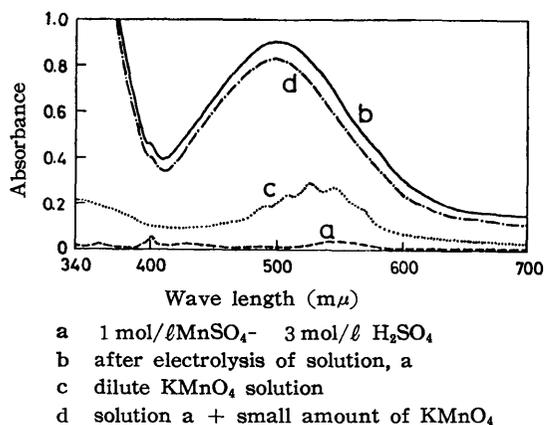
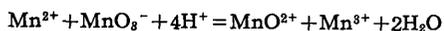
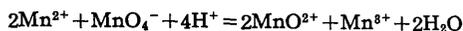


Fig. 8 Absorption spectrum of several solutions containing manganese compounds.

る。また、bとdの溶液はともにアセチルアセトンにより黄色を呈するが、aおよびcの3 mol/l硫酸酸性溶液はいずれもアセチルアセトンとは呈色反応しない。さて、C. F. Bellら¹²⁾は酸性溶液においてMn²⁺はMnO₄⁻と反応してMnO²⁺およびMnO₃⁻を生じ、MnO₃⁻は急速に還元剤を酸化するとして



を与えている。したがって全反応は



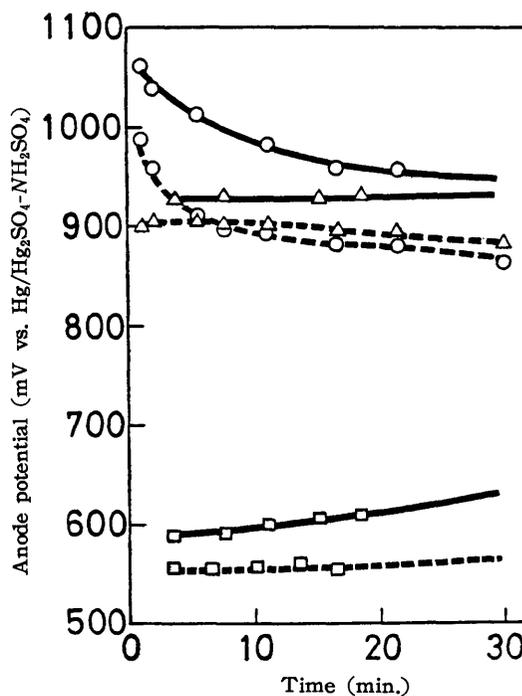
.....(A)

となる。以上のことから着色電解液中にはMn²⁺とともにMn³⁺、MnO²⁺などの水和イオン、あるいはMn³⁺およびMnO²⁺とSO₄²⁻あるいはHSO₄⁻との錯体が生成するものと推論され、これらの錯体は高硫酸濃度、低温の条件下ではより安定化されて電解液中に停滞し、このため電流効率是一部低下するものと思われる。

3・3 二酸化マンガン電極上での酸素発生電位

電流効率に対する酸素発生寄与を調べる目的で、酸素発生時と二酸化マンガン電析時における電位を

比較した。すなわち、黒鉛棒上に二酸化マンガンを析出させた電極を用い、硫酸2 mol/lあるいは1 mol/l、温度75°Cあるいは90°C、1 A/dm²の条件下で陽極電位を測定した。なお、参考のため黒鉛棒自体を電極にした場合についても測定を行なった。一方、液組成のみ1 mol/l MnSO₄-0.2 mol/l H₂SO₄あるいは0.2 mol/l MnSO₄-1 mol/l H₂SO₄とした場合の陽極電位



○ graphite electrode in 0.2 mol/l H₂SO₄
 △ manganese dioxide electrode on graphite in 0.2 mol/l H₂SO₄
 □ electrodeposition of manganese dioxide in 0.2 mol/l H₂SO₄- 1 mol/l MnSO₄
 — 75°C 90°C

Fig. 9 Anode potential in sulfuric acid of 0.2 mol/l with or without manganese sulfate of 1 mol/l.

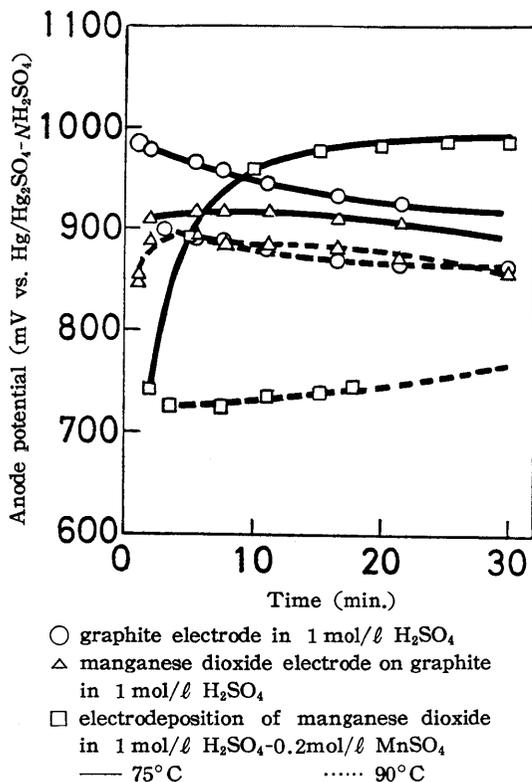


Fig. 10 Anode potential in sulfuric acid of 1 mol/l with or without manganese sulfate of 0.2 mol/l.

を同様に測定し、これらの結果を Fig. 9 および 10 にまとめて示した。

Fig. 9 および 10 から、二酸化マンガン電極、黒鉛電極いずれを用いても酸素発生時の電位には大差なく、特に 90°C の場合、両者はほぼ同じ値をとる。一方、二酸化マンガン電析時の電位は条件によって著しく変化する。すなわち、Fig. 9 から酸素発生時の二酸

化マンガン電極の電位は約 925mV (75°C) あるいは約 900mV (90°C)、電析時の電位は約 600mV (75°C) あるいは約 550mV (90°C) であり、320~350mV 程度の差が認められる。このような条件下では酸素発生による電流効率の低下は考えられず、前述の着色生成物もほとんど認められないことから、二酸化マンガン生成の電流効率は 75°C、90°C いずれの場合も 95% 以上と極めて高い。Fig. 10 は硫酸 1 mol/l の場合の結果で電解温度を 90°C から 75°C に下げると酸素発生時の電位は 50mV 程度貴となるが、二酸化マンガン電析時の電位は約 280mV も貴となり、これは前者の数倍に相当する。すなわち、二酸化マンガン電析時の電位は 75°C では急上昇して約 980mV に達し、酸素発生時の電位を越える。この場合、二酸化マンガン生成の電流効率は極めて低い。しかし、同じ液組成でも 90°C の場合には電析時の電位は約 700mV であり、酸素発生時の電位に比べて 150mV 程度卑であり、この時の電流効率はかなり高い。

3.4 考 察

以上述べたことから、二酸化マンガン生成の電流効率は Mn^{3+} の生成ならびにこれが SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- により安定化して溶液中に停滞することおよび酸素の発生により低下するものと考えられる。また、一般に電流効率低下の著しい条件下においては陽極電位は貴となることを認めた。そこで二酸化マンガン生成に関連する電極反応に基づいて上述の推論を検討した。

Table 2 は主な陽極反応およびその標準電位を示す¹⁹⁾。主反応は(1)とみなされるが、陽極電位が貴となると、 Mn^{2+} は(2)により Mn^{3+} へ、また(3)により MnO_4^- にまで酸化されるであろう。さらに電位が貴となると(4)により MnO_2 から MnO_4^- を生成する可能性がある。生成した MnO_4^- は溶液中に存在する Mn^{2+} と前述のように反応して Mn^{3+} を生じ、これが硫酸溶液中で安定

Table 2 Electrode reactions and standard potentials concerning main manganese compounds at 25°C

Electrode Reaction	E° (volts)	
	N. H. E.	Hg/Hg ₂ SO ₄ -NH ₂ SO ₄
(1) $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$	1.23	0.556
(2) $Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$	1.51	0.836
(3) $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	1.51	0.836
(4) $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e$	1.695	1.021
(5) $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	1.229	0.555

化するものと考えられる。このことは杉森ら¹⁴⁾の実験結果***ともよく一致する。なお、pHが低くなると(3)および(4)から MnO_4^- の生成はおさえられるが、一方(A)の反応はpHの低下とともに Mn^{2+} 生成の方向へ傾き、この後者の効果が本実験の条件下では支配的となるため、硫酸濃度の増加とともに Mn^{2+} の生成量は増大するものと考えられ、これはTable 1の結果ともよく一致する。酸素発生電位は(5)で与えられ、前節の結果からみるとかなりの酸素過電圧をとめない、本実験の条件下では900~950mVの電解電位とみなしうる。二酸化マンガンの電析時の電位が、たとえばFig. 10の75°Cの場合に示されているように、これを越えると酸素の発生に至り、急激に電流効率は低下するものと考えられる。要約すると、陽極電位が貴となるに従って(1)とともに(2)および(3)、さらに(4)による MnO_4^- の生成ならびに MnO_4^- と Mn^{2+} との反応による Mn^{2+} の溶液内での停滞が起こり、また酸素発生も同時に起こり、二酸化マンガンの生成の電流効率は低下するものと考えられる。

4 ま と め

二酸化マンガンの電解時の陽極電位と電流効率との関係ならびに関連する2, 3の基礎的な事柄について調べ、次のような結果を得た。

1) 二酸化マンガンの電析時の陽極電位は液組成、温度などによって影響を受け、一般に高硫酸濃度、低温の条件下においては短い誘導期間に電位は著しく増大し、より貴な値におちつく。

2) 硫酸と硫酸マンガンの濃度比、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{MnSO}_4]$ あるいは温度に関して、陽極電位と電流効率とは負の相関を示し、一般に硫酸第一水銀電極に対して900mV程度の陽極電位をとる条件下において電流効率は顕著に減少する。

3) 高硫酸低温の条件下で観察される赤色生成物は

MnO_4^- と Mn^{2+} との反応により生じた Mn^{2+} が硫酸によって安定化されることによるものと推定され、この生成物が溶液中に停滞することによって電流効率は一部低下する。また、電析時の電位が酸素発生電位を越えるとみなされる条件下においても電流効率は低下する。

なお、二酸化マンガンの結晶構造、結合水、 MnO_2 %などその品質特性におよぼす液組成(主として硫酸濃度)の影響についても興味ある知見を得ているが、これについては二酸化マンガンの析出機構とともに更けて発表する考えである。

付記: 本報告は電気化学³⁷, 356(1969)に掲載されたものに加筆の上転載したものである。また試料(黒鉛板)を提供された日本カーボン株式会社に対しお礼申し上げます。

文 献

- 1) G. W. Nichols, *Trans. Electrochem. Soc.* 57, 393 (1932).
- 2) 小島薫, 佐々木熊三, *工化* 61, 819(1958).
- 3) 鶴岡武, 白木健一, 浅岡祿雄, *電化* 27, 229 (1959).
- 4) 村木一郎, *工化* 63, 2089 (1960).
- 5) 小川博通, 天野保司, 安藤謙一郎, *National Technical Report* 6, 364 (1960).
- 6) 小島薫, 新潟大学工学部研究報告 10, 263 (1961).
- 7) 村木一郎, 岡島幸雄, *工化* 64, 137 (1961).
- 8) 恵羅彰男, 竹原善一郎, 吉沢四郎, *電化* 35, 334 (1967).
- 9) 恵羅彰男, 竹原善一郎, 吉沢四郎, *電化* 35, 288(1967).
- 10) M. Feishmann, H. R. Thirsk, I. M. Tordesillas, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1865 (1962).
- 11) M. J. Katz, *Anal. Chem.* 28, 507 (1956).
- 12) C. F. Bell, K. A. Lott, "ベル・ロット無機化学" (奥野訳) P.308 (1968), 東京化学同人.
- 13) W. M. Latimer, "Oxidation Potential" 2nd Ed. P.234 (1961), Prentice-Hall, INC.
- 14) 杉森正敏, 関根太郎, 電気化学協会第35回大会講演要旨集 C-42 (1968).

(44年4月14日受理)

**表の硫酸第一水銀電極に対する値はNHE基準値に0.6740V (25°C)を加え換算したもので、以下この値を用いる。

*** $10^{-3}\text{mol}/\ell\text{MnSO}_4 - 1\text{mol}/\ell\text{H}_2\text{SO}_4$ 陽極電位1.50Vvs. SCE, 温度90°C, 白金電極を用いた条件下で電解初期に MnO_4^- が生成することを吸収スペクトルにより認め、ついで、 MnO_4^- は Mn^{2+} へ変わるとしている。本実験ではFig. 8にみられるように MnO_4^- の存在は認められないが、これは長時間電解を行なったこと、電解液中の Mn^{2+} 濃度(1 mol/ ℓ)が高いことによるもので、杉森らの結果と矛盾するものではない。