

α -MnO₂ の作成における各種カチオンの影響

千野光貞・深山正光

(受理 昭和55年5月31日)

THE EFFECT OF VARIOUS CATIONS ON THE FORMATION OF α -MANGANESE DIOXIDE

MITSUSADA CHINO, MASAMITSU FUKAYAMA

α -Manganese dioxide was obtained by treating α -Mn₂O₃ with the mixture of acids under the condition of 95°C for 2 hours.

In this study, several cations were added to the reaction system, and the products of the reaction obtained were observed by X-ray diffraction and electron microscope.

The result were as follows;

- (1) When such cations Na⁺, K⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Al³⁺ were added to the mixture of acids (3N-CH₃COOH+8N-HNO₃), the products were α -MnO₂. But there was a bit of variation in the content of α -MnO₂ and its crystal growth.
- (2) When NH₄⁺ was added, the product was α -MnO₂ with remarkable crystal growth.
- (3) In the case of Fe³⁺, when the mole fractions were less than 0.3, the product was α -MnO₂, when the mole fractions were between 0.4 and 0.5, the main products was α -MnO₂, and when more than 0.6, the product was confirmed to be α -Mn₂O₃.

1. 緒 言

マンガンの酸化物である二酸化マンガンはその構造により、 α , β , γ , δ 等数種の化合物に分類される。二酸化マンガンは一般に MnO_{1.7}~MnO_{2.0} の間にある酸化物を指すものとされているが多くは非平衡相であり、格子欠陥や格子にゆがみを持ち化学量論的組成を保って存在するものは少くいわゆる不定比化合物である。 α -MnO₂ は一般に RMn₈O₁₆ の式で表わされ、R位に K⁺, Na⁺, の入ったものが cryptomelane, Pb²⁺ の入ったものが coronadite, Ba²⁺ の入ったものが hollandite であって、いずれも体心正方晶系に属し、8個の MnO₆ 8面体で囲まれている穴が *b* 軸に沿って連らなってトンネルになっている。酸素は周期的な間隔で水分子, OH⁻, あるいはその他アニオンと置換されている¹⁾。 α -MnO₂ は人工的には硫酸マンガン水溶液を塩素酸カリによって酸化することによって得られている。当研究室では数年来 α -MnO₂ の作成及びその金属イオン吸着能についての研究を行なって来た。その結果、市販の炭酸マンガン为原料とし、これを 750°C

で50時間加熱し Mn₂O₃ としたあと、1.5N-硫酸と 5.5N-硝酸の混酸又は 3N-酢酸と 8N-硝酸の混酸で95°C、2時間酸処理することにより、 α -MnO₂ が得られた。又硝酸マンガンを加熱分解して β -MnO₂ としこれを 600°C で7時間加熱して Mn₂O₃ を得、上記の酸処理法で α -MnO₂ を得た。炭酸マンガン为原料とし酸処理法によるとかなり結晶の発達した α -MnO₂ が得られ、その金属イオン吸着能は Hg²⁺ イオンに対しては 1~2×10⁻³ g-ion/g 程度で特に選択性にすぐれ、1価金属イオン (K⁺, Na⁺) では 0.5×10⁻³ g-ion/g という結果であった。本研究では酸処理段階で各種カチオン (K⁺, Na⁺, Ag⁺, NH₄⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Fe³⁺) を添加し、その結果得られる生成物が単なる酸処理法で得られる α -MnO₂ と比べてどのように変化するか検討した。検討にあたっては、X線回折法、原子吸光分析法、電子顕微鏡観察等の方法を用いた。

2. 実験方法

2.1 α -MnO₂ の作成

市販の炭酸マンガン (関東化学 K.K. 特級) をメノ

一乳鉢で十分に粉碎し(200メッシュ), 磁性ピーカーに入れ電気炉にて 750°C , 50時間加熱して $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を得る. 得られた $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 10g を混酸(3N-酢酸, 8N-硝酸) 400ml とともに, 500ml 四ツロフラスコ中で, 加熱源としてマントルヒーターを用い, 95°C , 2時間加熱攪伴し, 酸処理を行なった. 図1. に酸処理装置の概略を示す. 酸処理後はすみやかにガラスフィルター(3G-4)で吸引濾過し, 生成物を濾別した後, 2l の温水で洗浄して, 約24時間真空乾燥した. これらの操作により, $\alpha\text{-MnO}_2$ が得られる.

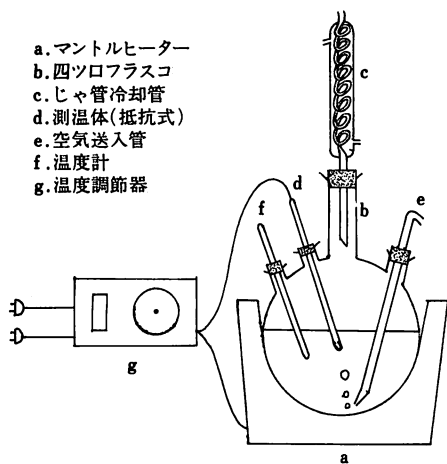
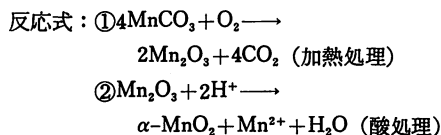


図1 酸処理実験装置

2.2 含カチオン $\alpha\text{-MnO}_2$ の作成

$\alpha\text{-MnO}_2$ の作成と同様の実験条件において, 酸処理段階で各種の硝酸塩を一定量添加して酸処理を行った. 又濾過後は少量(約 100ml)の温水で洗浄する. 硝酸塩の添加量は 10g $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 中の Mn 量 (0.127mol) に対して一定のモル比をとる様にし, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, モル分率の 6 段階に分けて添加した. すなわち, モル濃度に換算するとそれぞれ, 0.035, 0.080, 0.136, 0.212, 0.318, 0.476 (mol/l) である. このようにして得た生成物及び濾液を後の分析の試料に供する.

2.3 組成分析 (MnO_2 の定量)

試料をメノ一乳鉢で粉碎し, 0.5g 精秤して 300ml

三角フラスコに取り, 修酸ナトリウム 1.0g を加えさらに (1+9) 硫酸 100ml を加える. 三角フラスコにガラス管をつけ, 湯浴上でときどき振り混ぜながら加熱分解する. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解後, 温水を加え全量を約 200ml とし, 直ちに 0.1N- KMnO_4 標準液で滴定する.

2.4 生成物中の添加イオン含量の測定

下記の操作により, 生成物中の添加イオン含量を測定した. 測定はジャレルアッシュ AA-80SA 型原子吸光光度計で行なった. 試料を 0.5g 精秤し, 蒸発皿に入れ, 濃塩酸 100ml 及び過酸化水素水 1ml を加え, ドラフト中でガスバーナーで加熱し塩酸を完全に蒸発させ試料を分解させる. 冷却後一定量の水に溶解し, 原子吸光光度計により各イオン量を求める. 金属イオン標準液はそれぞれ関東化学 K.K. 製を用いた.

2.5 Mn イオン量の測定

酸処理後液に含まれる Mn イオン量を求めるため, 酸処理後液を適当倍率に希釈し, 原子吸光光度計により直接定量した.

2.6 X線分析

試料を乳鉢で微粉碎し, 回折角 ($2\theta = 67^{\circ} \sim 15^{\circ}$), Mn フィルター, Fe ターゲットで, 下記の条件で測定した.

条件: Power	30kV, 7.5mA
Range	2000(C.P.S.)
Time const	1 (sec)
Scale factor	4.0($^{\circ}$ /min)

2.7 電子顕微鏡観察

試料を超音波振盪法により水中に充分分散させた後, カーボン蒸着を行い日立製 HU-125D-S 透過型電子顕微鏡により, 倍率 13000 倍で観察し写真撮影を行った.

3. 実験結果及び考察

3.1 生成物に対する添加イオンの影響

3.1.1 生成物収率(%) 生成物の収率(%)を表1. に示す. ここで, 収率(%) = 生成物収量(g) / $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 採取量(g) $\times 100$ として計算した. 10g の $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が 100% $\alpha\text{-MnO}_2$ に転化したとすると理論上の収率は 55.1% となるが, 実験ではイオン無添加の場合の収率

が46.3%であった。イオン無添加の場合と比べCu²⁺添加以外はすべて収率の増加がみられ特にNH₄⁺添加において顕著であった。しかし水分の除去率が試料により異なることを考慮に入れば多少の誤差が考えられる²⁾。Ag⁺添加では0.1モル分率で収率23.6%とすでに低く、0.3モル分率になるとMnはすべて酸に溶解し、MnO₂は得られなかった。その理由としては、酸処理過程で一度MnO₂が生成し、それに共存したAg⁺が吸着してAgMnO₂となり、これが触媒となり酢酸を酸化することによって、Mn²⁺、CO₂およびH₂Oを生成しMnO₂を生成しなかったものと考えられた。

3.1.2 生成物中の MnO₂ 含量 酸処理生成物中のMnO₂含量を測定した結果を表1.に示した。各生成物ともMnO₂が約80~90%程度生成しており、生成物はほとんどがMnO₂であった。金属イオン無添加の場合の生成物のMnO₂含有率が約90%であり表1.の結果より、10%内外のMnO₂含有率の減少傾向がある。イオン別に見るとイオンの添加量の増加に従って、Na⁺、Ni²⁺、Fe³⁺は減少、Cu²⁺は一定、Al³⁺は増加

表1-1. 生成物収率及び生成物中の MnO₂ 含量

試料 No.	添加イオン名	添加イオン量 (モル分率)	生成物収率 (%)	MnO ₂ (%)
Na ⁺ 1	Na ⁺	0.1	47.4	88.5
Na ⁺ 2	"	0.2	47.2	87.9
Na ⁺ 3	"	0.3	47.2	90.1
Na ⁺ 4	"	0.4	47.1	88.8
Na ⁺ 5	"	0.5	47.2	88.4
Na ⁺ 6	"	0.6	47.2	85.8
K ⁺ 1	K ⁺	0.1	45.5	—
K ⁺ 2	"	0.2	46.0	—
K ⁺ 3	"	0.3	46.0	—
K ⁺ 4	"	0.4	50.2	—
K ⁺ 5	"	0.5	49.5	—
K ⁺ 6	"	0.6	46.1	—
NH ₄ ⁺ 1	NH ₄ ⁺	0.1	51.3	—
NH ₄ ⁺ 2	"	0.2	54.1	—
NH ₄ ⁺ 3	"	0.3	48.5	—
NH ₄ ⁺ 4	"	0.4	50.1	—
NH ₄ ⁺ 5	"	0.5	49.5	—
NH ₄ ⁺ 6	"	0.6	60.1	—
Ag ⁺ 1	Ag ⁺	0.1	23.6	79.0
Ag ⁺ 2	"	0.2	9.6	64.0
Ag ⁺ 3	"	0.3	0	0
Ag ⁺ 4	"	0.4	0	0
Ag ⁺ 5	"	0.5	0	0
Ag ⁺ 6	"	0.6	0	0

表1-2. 生成物収率及び生成物中の MnO₂ 含量

試料 No.	添加イオン名	添加イオン量 (モル分率)	生成物収率 (%)	MnO ₂ (%)
Ni ²⁺ 1	Ni ²⁺	0.1	49.4	83.9
Ni ²⁺ 2	"	0.2	49.8	82.0
Ni ²⁺ 3	"	0.3	49.8	81.9
Ni ²⁺ 4	"	0.4	49.6	81.6
Ni ²⁺ 5	"	0.5	49.8	79.4
Ni ²⁺ 6	"	0.6	49.8	78.0
Cu ²⁺ 1	Cu ²⁺	0.1	41.5	88.7
Cu ²⁺ 2	"	0.2	45.6	87.8
Cu ²⁺ 3	"	0.3	41.6	87.4
Cu ²⁺ 4	"	0.4	43.3	87.7
Cu ²⁺ 5	"	0.5	42.7	89.2
Cu ²⁺ 6	"	0.6	46.1	89.2
Al ³⁺ 1	Al ³⁺	0.1	49.6	76.3
Al ³⁺ 2	"	0.2	49.4	81.1
Al ³⁺ 3	"	0.3	48.8	83.9
Al ³⁺ 4	"	0.4	49.7	87.8
Al ³⁺ 5	"	0.5	50.2	88.3
Al ³⁺ 6	"	0.6	51.2	88.9
Fe ³⁺ 1	Fe ³⁺	0.1	46.4	88.1
Fe ³⁺ 2	"	0.2	46.9	84.8
Fe ³⁺ 3	"	0.3	47.2	84.4
Fe ³⁺ 4	"	0.4	46.9	80.6
Fe ³⁺ 5	"	0.5	47.8	78.0
Fe ³⁺ 6	"	0.6	46.7	57.4

の傾向があった。0.6モル分率のFe³⁺では極端に値が低かった。

3.1.3 生成物中の添加イオン含量 表2.に生成物中の添加イオン含量を示した。添加量の増加に伴ない、生成物中の各イオン量も増加している。Na⁺とCu²⁺は、g-ion 含量がほぼ近い値をとり、Ni²⁺ではその約半分であった。これらのイオンは、生成物(主としてα-MnO₂)に吸着されている状態にあると考えるならば、吸着量としては0.6モル分率においてさえ、α-MnO₂の吸着実験から得られたK⁺に対する飽和吸着量の20%に達する程度にしかすぎない。K⁺は上記のイオンに比べて約10倍、すなわち0.3モル分率においてはすでに吸着量が1mg-ion/gと生成物の吸着サイトのほぼすべてを占めているものと考えられる。Fe³⁺もモル分率0.5以上になるとK⁺と同程度の含量を示した。しかし後述するように単なる吸着とは異なる理由によると考えられる。

3.2 酸処理による Mn イオンの溶出

酸処理過程において Mn は Mn イオンとなって酸

表2-1. 生成物中の添加イオン含量及び酸処理液中のMn²⁺量

試料 No.	添加イオン含量 (g-ion/g)	酸処理液中の Mn ²⁺ 量 (g-ion)	Mn ²⁺ 溶出率 (%)
Na ⁺ 1	2.16×10 ⁻⁵	7.04×10 ⁻³	55.4
Na ⁺ 2	3.27 "	7.12 "	56.1
Na ⁺ 3	4.40 "	7.20 "	56.7
Na ⁺ 4	5.36 "	7.28 "	57.3
Na ⁺ 5	7.66 "	7.28 "	57.3
Na ⁺ 6	10.00 "	7.36 "	58.0
<hr/>			
K ⁺ 1	9.24×10 ⁻⁴	7.14 "	56.2
K ⁺ 2	8.52 "	7.11 "	56.0
K ⁺ 3	10.32 "	6.80 "	53.5
K ⁺ 4	10.46 "	6.70 "	52.8
K ⁺ 5	10.56 "	6.66 "	52.4
K ⁺ 6	10.55 "	7.17 "	56.5
<hr/>			
NH ₄ ⁺ 1	—	7.06 "	55.6
NH ₄ ⁺ 2	—	7.39 "	58.2
NH ₄ ⁺ 3	—	7.64 "	60.2
NH ₄ ⁺ 4	—	6.81 "	53.6
NH ₄ ⁺ 5	—	6.67 "	52.5
NH ₄ ⁺ 6	—	6.68 "	52.6
<hr/>			
Ag ⁺ 1	0.31×10 ⁻³	9.40 "	74.0
Ag ⁺ 2	0.29 "	10.76 "	84.7
Ag ⁺ 3			
Ag ⁺ 4			
Ag ⁺ 5			
Ag ⁺ 6			

表2-2. 生成物中の添加イオン含量及び酸処理液中のMn²⁺量

試料 No.	添加イオン含量 (g-ion/g)	酸処理液中の Mn ²⁺ 量 (g-ion)	Mn ²⁺ 溶出率 (%)
Ni ²⁺ 1	0.68×10 ⁻⁵	7.56×10 ⁻³	59.5
Ni ²⁺ 2	0.94 "	7.48 "	58.9
Ni ²⁺ 3	1.38 "	7.28 "	57.3
Ni ²⁺ 4	2.06 "	7.20 "	56.7
Ni ²⁺ 5	2.33 "	7.00 "	55.1
Ni ²⁺ 6	4.60 "	6.68 "	52.6
<hr/>			
Cu ²⁺ 1	2.71 "	9.12 "	71.8
Cu ²⁺ 2	4.02 "	8.68 "	68.3
Cu ²⁺ 3	4.79 "	8.44 "	66.5
Cu ²⁺ 4	6.16 "	8.08 "	63.6
Cu ²⁺ 5	6.40 "	7.64 "	60.2
Cu ²⁺ 6	7.37 "	7.56 "	59.5
<hr/>			
Al ³⁺ 1	—	7.08 "	55.7
Al ³⁺ 2	—	7.04 "	55.4
Al ³⁺ 3	—	6.92 "	54.5
Al ³⁺ 4	—	7.00 "	55.1
Al ³⁺ 5	—	6.72 "	52.9
Al ³⁺ 6	—	6.92 "	54.5
<hr/>			
Fe ³⁺ 1	1.93×10 ⁻⁴	7.48 "	58.9
Fe ³⁺ 2	4.03 "	7.48 "	58.9
Fe ³⁺ 3	5.50 "	7.72 "	60.8
Fe ³⁺ 4	7.56 "	7.28 "	57.3
Fe ³⁺ 5	10.10 "	7.45 "	58.7
Fe ³⁺ 6	10.40 "	8.44 "	66.5

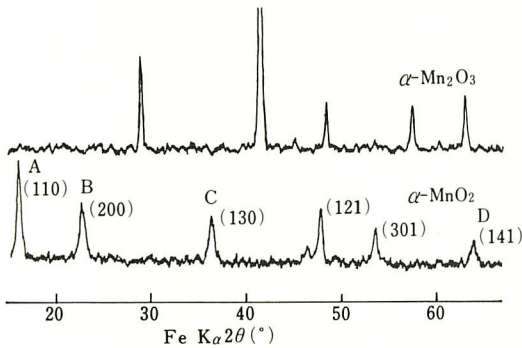
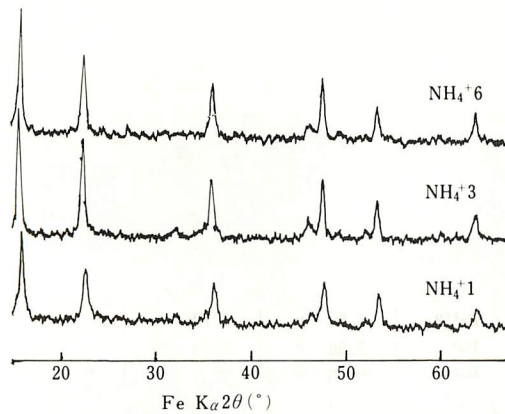
中に溶出する。酸処理後溶液中の Mn イオンを測定した結果を表2. に示した。α-Mn₂O₃ を酸処理することによって MnO₂ を得る過程においてはまず Mn²⁺ が溶出し、Mn²⁺ イオンの不均化反応とオレーションの過程を経て Mn²⁺ と MnO₂ が生成すると考えられる。反応後の液中の Mn²⁺ 量は、Cu²⁺ と Fe³⁺ を添加した場合、溶出率が60%台を越え当然生成物収率の減少が認められた。他の試料は溶出率が50~60%で、生成物添加イオン含量との関係は認められなかつた。Ag⁺ 添加試料については前述したごとく Ag⁺ の触媒作用により、マンガンイオンの酸中への溶出が促進され、0.3モル分率以上では100%溶出した。なお Mn²⁺ 溶出率は酸処理液中の Mn 量を採取した α-Mn₂O₃ 中の Mn 量で除して100をかけた値である。

3-3 X線回折分析

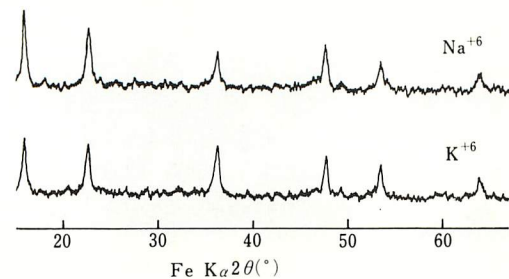
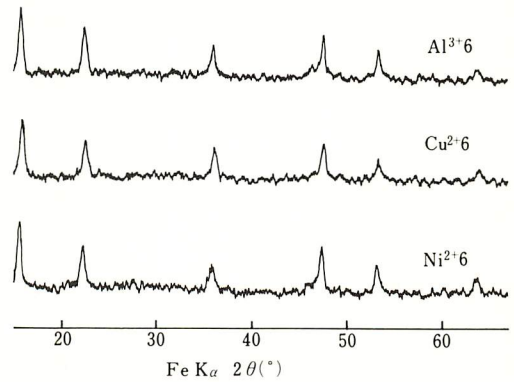
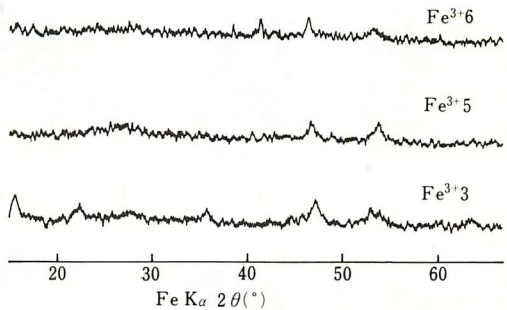
炭酸マンガンを熱処理して得た生成物とその生成物をさらに酸処理して得た生成物の X線回折図を図2. に示した。炭酸マンガンの熱処理生成物は15°~65°(2θ)

の間に5個の鋭敏なピークを持ち、特に41.3°(2θ)のピークは強度が大である。この生成物はα-三酸化マンガン(α-Mn₂O₃)であり、さらにそれを酸処理して得た生成物のX線回折図も同図下段に示した。各ピークの強度はα-三酸化マンガンより相対的に小さく余り結晶性に富んでいないが、これはα-二酸化マンガンに特徴的なことで現在まで結晶のよく発達したα-二酸化マンガンは得にくいものとされてる⁹⁾。15°~65°(2θ)の間に6個のややブロードなピークを持ち2θが15.9°(A), 22.6°(B), 36.2°(C), 63.8°(D)の4個がα-二酸化マンガン(α-MnO₂)の特性ピークとなっている⁴⁾。

アンモニウムイオン(NH₄⁺)添加生成物のX線図を図4. に示したが、NH₄⁺添加により、イオン無添加のα-MnO₂(図2. 下段)よりさらに結晶性の良好なα型の二酸化マンガンが得られた。NH₄⁺添加量0.3モル分率で最も結晶性が良好で特に(110), (200)面の発達が著しかった。Na⁺およびK⁺添加生成物のX線図(図4.)ではピークの形状よりα-MnO₂そのものが

図2 α - Mn_2O_3 および α - MnO_2 の X 線回折図図3 NH_4^+ イオン添加生成物の X 線回折図

生成しており、両者は一般に cryptomelane と呼ばれる α - MnO_2 だと判断された。 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} 添加生成物の X 線図 (図5.) では各カチオンの影響による結晶性の減少がみられるが、 α - MnO_2 が生成している。 Fe^{3+} 添加生成物 X 線図 (図6.) では、0.3 モル分率において α - MnO_2 の 6 個のピークは明瞭ではないがそれぞれ確認される。 0.5 モル分率になるとはっきりしたピークは 47.0° , $54.2^\circ (2\theta)$ に見られ、 $27^\circ (2\theta)$ 付近にも非常にブロードなピークが観察される。 この生

図4 K^+ イオンおよび Na^+ イオン添加生成物の X 線回折図図5 Ni^{2+} イオン Cu^{2+} イオンおよび Al^{3+} イオン添加生成物の X 線回折図図6 Fe^{3+} イオン添加生成物の X 線回折図

成物ではすでに α 型二酸化マンガンの生成はなくなり、かわって γ 型二酸化マンガンと思われる相が生成していると判断された。 0.6 モル分率では γ 相とともに $41.3^\circ (2\theta)$ のピークが見られることにより、原料の α - Mn_2O_3 が残存していることがわかった。 この事実と生成物中の Fe^{3+} の含量の多いことから、 MnO_2 の生成反応において FeOOH が同時に生成し微結晶をうるものと考えられる。

3.4 電子顕微鏡観察

図7. の電子顕微鏡写真より、 α - Mn_2O_3 は比較的粒径の大きい ($0.5 \sim 1 \mu\text{m}$) 四角ばった粒子である。 α - MnO_2 は粒径が α - Mn_2O_3 より小さく ($0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$)、表面に針状の結晶 (くりのいが状) の発達が見られる球形粒子とみられる。

Na^+ 添加では、 α - MnO_2 と比してなら変化はみられないが、 K^+ 及び NH_4^+ 添加では α - MnO_2 に比べてイオン添加量が増すに従って粒子が大きく成長してお

り、このことは NH_4^+ 添加試料において著しい。二価金属の Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 添加においては顕著な変化はないが、 Ni^{2+} において、イオンの添加量が増加するほど、粒子径が小さくなる傾向が見られた。三価金属の Al^{3+} では $\alpha\text{-MnO}_2$ よりやや粒子径が小さくなっている。 Fe^{3+} では 0.1~0.3 モル分率までの Fe^{3+} 添加量では依然として $\alpha\text{-MnO}_2$ の生成が主であるが、[0.4~0.5 モル分率になると粒子間の粒径のばらつきが大きくなり $\gamma\text{-MnO}_2$ の生成が主流となり、0.6モル分率となると原料の $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が粒子の表面がわずかに変化した状態で残存して来ることがわかった。このことは、近藤の研究⁵⁾によれば、天然二酸化マンガンを経酸処理した場合、 Fe^{3+} の存在により、 $\alpha\text{-MnO}_2$ が生成しなかったという事実からも確かめられている。

4. 総括

混酸による α -三酸化マンガンの酸処理過程で8種類のイオン (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+}) を添加し、得られた生成物の観察を行った。

(1) Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} を添加すると、添加量の多少にかかわらず $\alpha\text{-MnO}_2$ が生成し(80~90%)、顕著な変化はみられないが、イオン添加量の増加に伴ない粒子径が小さくなる傾向があった。

(2) K^+ を添加すると結晶性は減少するが、特定方向(130)面への結晶発達があった。 NH_4^+ 添加では、結晶成長及び粒子の成長の著しい $\alpha\text{-MnO}_2$ が得られた。

(3) Fe^{3+} 添加生成物は、添加量が 0.1~0.3 モル分

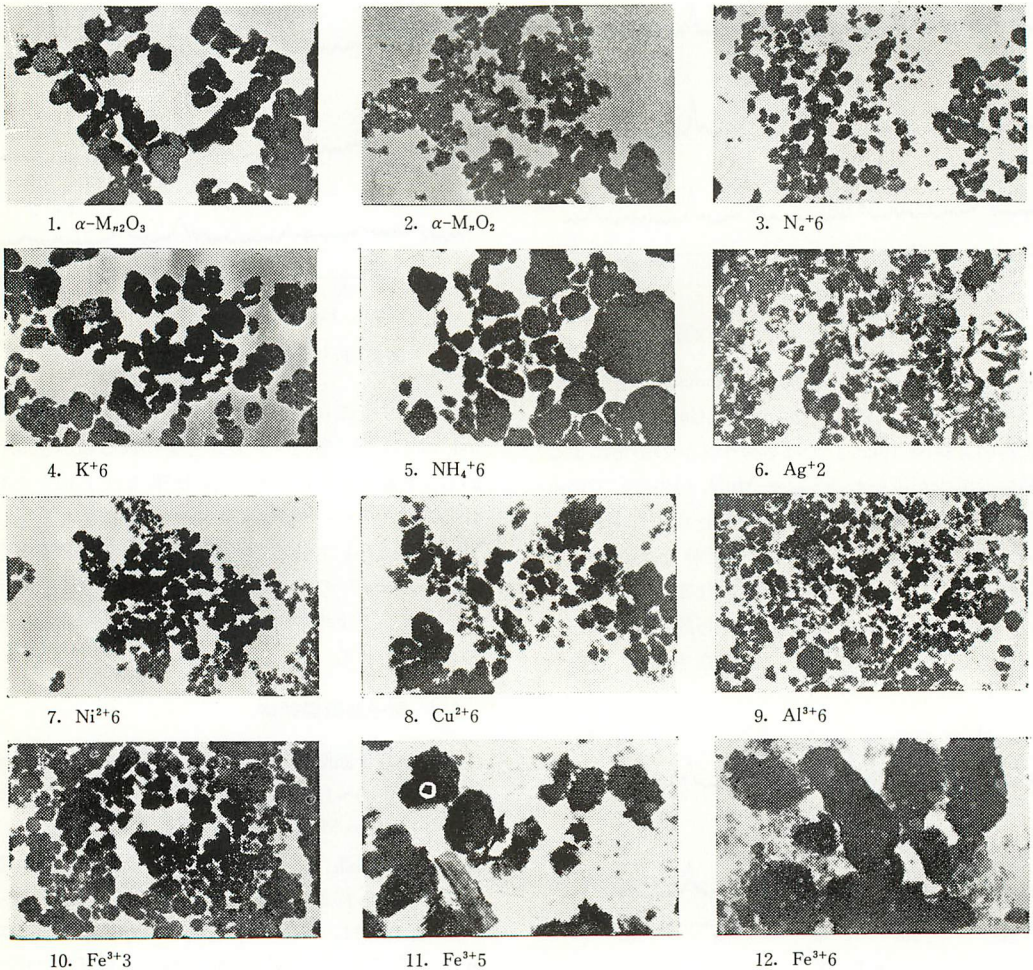


図7 生成物の電子顕微鏡写真(倍率13000)

率までは α - MnO_2 , 0.4~0.5 モル分率では γ - MnO_2 であり, 0.6モル分率になると α - Mn_2O_3 の残存が主となる. すなわち 0.6 モル分率以上の Fe^{3+} を添加すると α - MnO_2 は生成しなかった. Ag^+ を添加すると, 0.1~0.2 モル分率では粒子の非常に小さい α - MnO_2 が生成するが, 0.3モル分率以上になると Ag^+ の触媒作用により, Mn はすべて酸に溶解した.

謝 辞

おわりに, 本研究にさいし有益な助言をいただいた福重安雄講師, 機器の使用に便宜を与えて下さった電

子顕微鏡室榎輝実技官に厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) 中島一郎: マンガン酸化物の構造と性質, 電気化学, 第21巻, 367~375, 1953.
- 2) 田部浩三他: 金属酸化物と複合酸化物, 講談社, 1978.
- 3) 西沢茂郎, 小柴淳治: 電解二酸化マンガンの結晶構造, 電気化学, 第37巻, 164~167, 1969.
- 4) 福田雅太郎: X線回折による二酸化マンガンの分類, National Technical Report, 第5巻, 第1号, 1~13, 1959.
- 5) 近藤利昭: 卒業論文 (鹿大・工・応化) 1979.