

電池用二酸化マンガンの電気化学的評価法

武 内 康 正

An Electrochemical Evaluation for Manganese Dioxides for Dry Cells

Yasumasa TAKEUCHI

The significance and efficacy of the electrochemical test for MnO_2 for dry cell, which was proposed by Dr. A. Kozawa and coworkers, have been discussed through the discharge data on six I. C. MnO_2 samples in 9M-KOH solution using two different cells. The discharge capacities (Wh/kg) for the samples were correlated to the discharge times (hrs) up to -0.2V vs. Hg/HgO electrode for the individual sample.

This indicates that the comparison of the time above mentioned will be effective to evaluate the activity of MnO_2 samples. In addition, the relationship of the magnitude of polarization and the mA load gave a significant information.

1. 緒 言

ユニオン・カーバイド社の小沢氏の提案¹⁾により国際共通二酸化マンガン試料 (I. C. Sample) が定められ、これを基準試料として、各種二酸化マンガンに関する物性および電池活物質としての活性度が多くの研究者・技術者によって検討されてきた。そのうち、 MnO_2 の実用的な電気化学的活性度の評価法については、放電セルが規格化されておらず、また統一された方法が確立されていないこともあって、個々まちまちであり、データの相互比較ならびにまとまったデータの集積が困難な状況にある。

そこで、最近著者らを含めて小沢氏から電池用 MnO_2 に関する一般的な電気化学的評価法が提案された²⁾。しかし、電極構成の方法や上記提案の妥当性についてなお検討を要する点が残されている。本研究では、I. C. MnO_2 試料から電解二酸化マンガン (EMD)、化学合成二酸化マンガン (CMD)、天然二酸化マンガン鉱 (NMD) の計6種類を選び、2種類の放電セルを用いて、9MKOH水溶液中における各試料の放電容量 (Wh/kg-MnO_2)、分極の大小を相互に比較し、あわせて電池用二酸化マンガンの電気化学的評価法に資することを目的とした。

2. 実 験

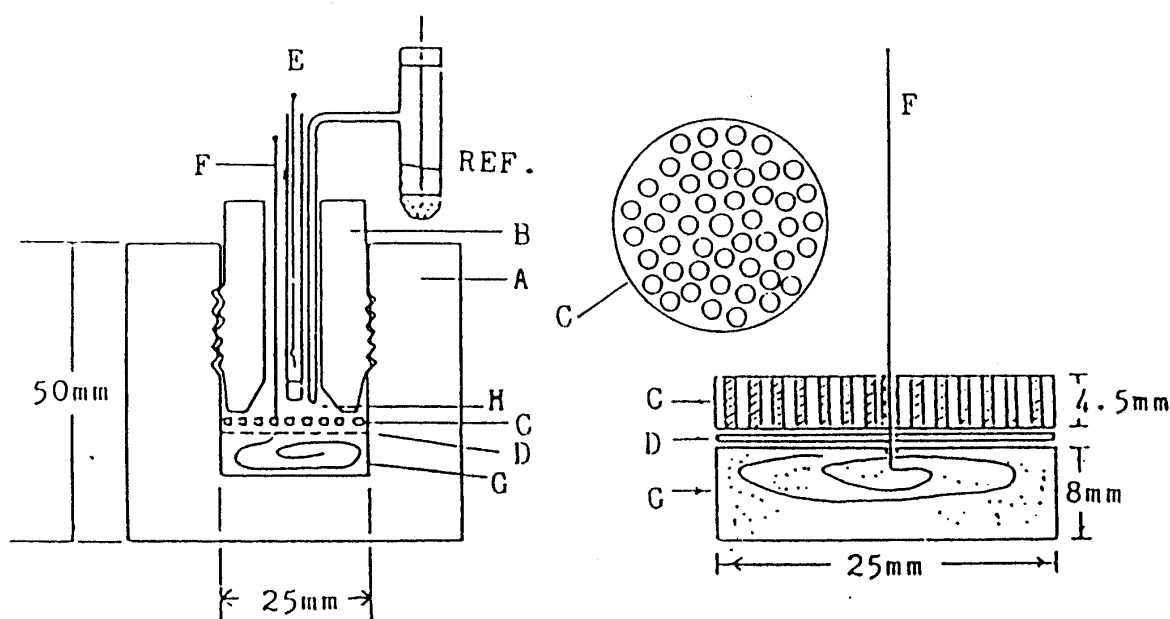
2. 1 二酸化マンガンを試料

本実験には、電解二酸化マンガンを (EMD) : I. C. No.14および17, 化学合成二酸化マンガンを (CMD) : I. C. No.12および22, 天然二酸化マンガンを (NMD) : I. C. No.27および29の計6種類を用いた。各試料は、I. C. Sample Officeから送付されたものをそのまま用いた。

2. 2 放電実験および活性度評価法

(1) 小沢セル

小沢セル (K-cell) の構成を図-1に示す³⁾。正極には、 MnO_2 100mgにグラファイト (Lonza KS44) 1gとCoke 2gを混合してプラスチックセルに詰め、集電体 (金線) をのせて上からセパレータ (ろ布) をかぶせる。その上から穴のあいたプラスチックのディスクを置き、ネジ式のプラグで圧縮する。対極にはガラス隔膜を付したガラス管内に挿入した金線、また、参照電極には Hg/HgO -9MKOHを用いた。電解液は9MKOH水溶液、液量は約7mlとする。セル全体をデシケーター中に置き吸引脱気した。ついで図のように設定して約12時間静置し、電位を安定させたのち放電実験に供されている。



- A : Plastic Cell
- B : Threaded Lucite plug
- C : Perforated Plastic disc
- D : Separator paper
- E : Au counter electrode (Glass tube with a fine glass frit at the end)
- F : Au current collector
- G : Cathode mixture (MnO_2 ; 100mg+Graphite; 1 g and Coke; 2 g)
- H : Electrolyte

Fig. 1 Construction of discharge cell (K cell)

(2) 福井セル

福井セル (F-cell) の構成を図-2 に示す。これは前報⁴⁾ で用いた放電セルを、容量で約 1/5 にスケール・ダウンしたものである。正極には、 MnO_2 100mg にグラファイト (Lonza KS44 又は KS15) 200mg を十分混合し、集電体としてうずまき白金線を用いた。対極には Zn 板を用い、PVC 製セル本体の内部、すなわち正極上部 (前報では下部溶液側) に位置させた。参照電極は、小沢セルと同様に $\text{Hg}/\text{HgO}-9\text{MKOH}$ を用いた。電解液は 9 MKOH 水溶液、液量は約 50ml とする。セル全体をデシケーター中に置き吸引脱気した。ついで図のように設定して約 12 時間静置し、電位を安定させたのち放電実験に供する。

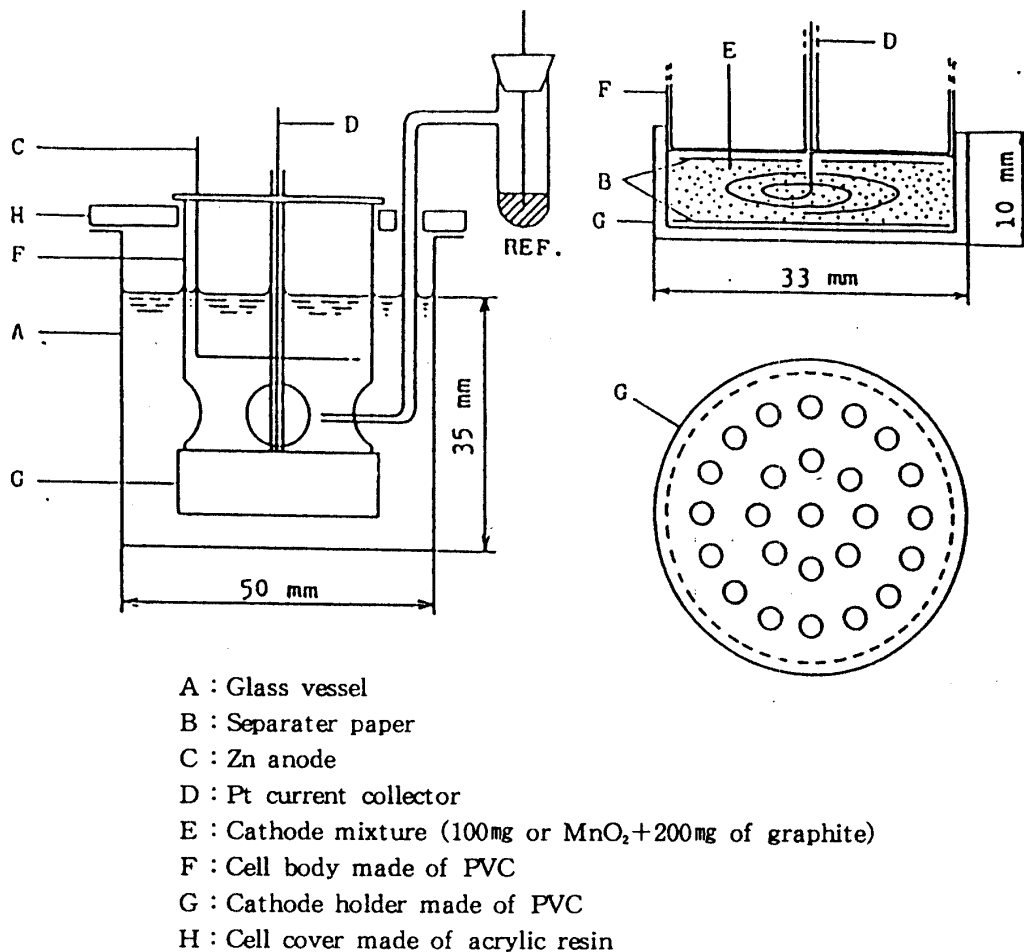


Fig. 2 Construction of discharge cell (F cell)

(3) 活性度評価の試験法

活性度評価のための試験法の模式図を図-3 に示す²⁾。二酸化マンガン電極を予め電解液に 15 時間以上浸漬した後、次の 2 つの方法で実験を行なった。(1) 1 mA の定電流で -0.6V (vs. Hg/HgO) まで連続放電する。(2) 1 mA の定電流で 8 mAh に達するまで放電し、直ちに電流を 2 mA に変えて 5 分間放電、ついで 5 mA に変えて 2 分間放電を行なった後、直ちに回路を切断し、15 時間以上休止・回復させて開回路電位 (OCP) を求める。その後、再び 1 mA で -0.6V (vs. Hg/HgO) 付近まで連続放電を行なう。

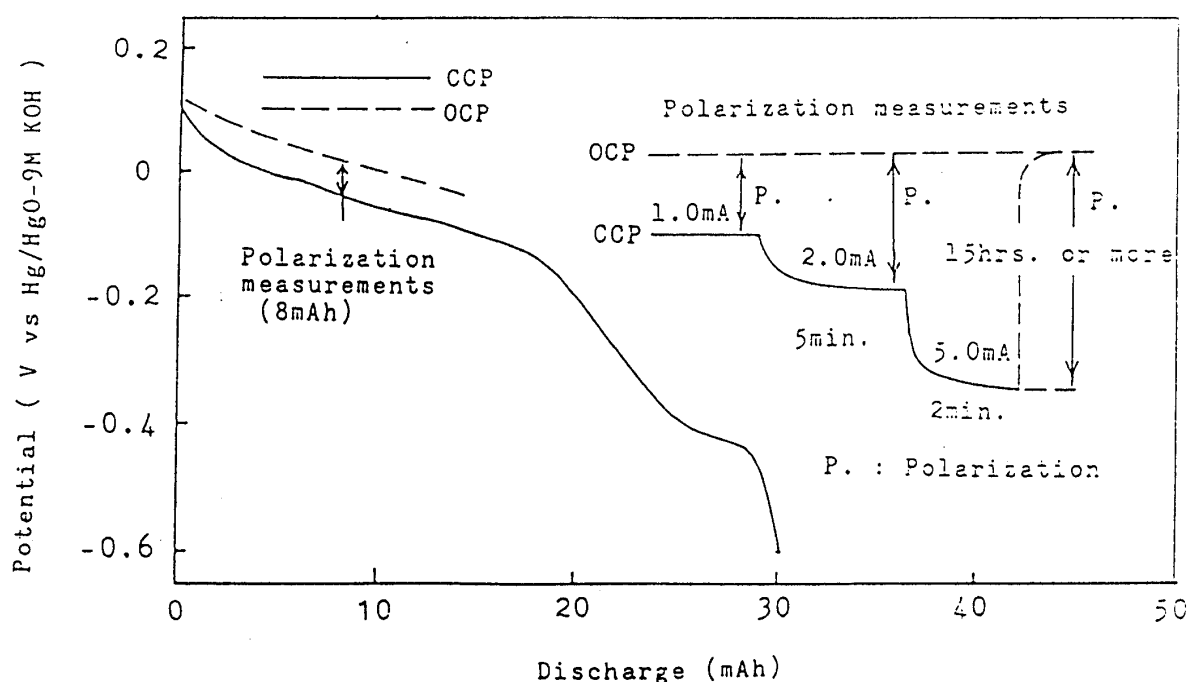


Fig. 3 Explanation of the proposed discharge test

得られた放電曲線から、 -0.2V (vs. Hg/HgO) に達するまでの放電量 (又は時間) を求める。また、 -0.4V (電池電圧として約 0.95V) を終止電位 (電圧) としてエネルギー密度 ($\text{Wh}/\text{kg-MnO}_2$) を算出し、両者をプロットする。この意味については後でふれる。同時に、上記の OCP と各電流値における分極電位との差として分極値, η を求め、電流 I の対極値に対して η をプロットする。これらの結果に基づいて、 MnO_2 試料の活性度を評価する。

3. 結果と考察

3. 1 二酸化マンガン試料の物性

使用した各種二酸化マンガン試料の製造会社又は産地、有効二酸化マンガン量、含水量および比表面積を表-1⁵⁾に示す。ここではデータ整理の都合上、I. C. ナンバーとは別に試料番号 1～6 を付した。

Table 1 Data on various MnO_2 samples

	No.	I. C. No.	Company	Anode	$\text{MnO}_2(\%)$	$\text{H}_2\text{O}(\%)$	S. area (m^2/g)
EMD	1	14	Nippon M.C.	Ti	91~92	2.0	40~50
	2	17	Mitsui	Pb			
CMD	3	12	Sedema	—	91	1.0	80~100
	4	22	Toho	—			
NMD	5	27	Mexico*	—	70~80	0.9	10
	6	29	Brazil*	—			

*Country of production

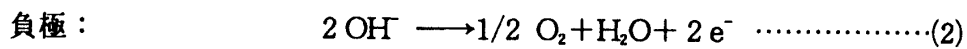
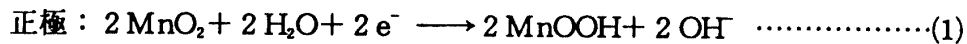
3. 2 小沢セルと福井セルとの比較テスト

小沢セルおよび福井セルは、従来から数多くの放電実験に用いられてきており、それぞれ特徴をもつセルとして認められてきた。今回、著者らと小沢氏とが共同して、電池用 MnO_2 の活性度評価に取り組むことを提案²⁾した以上、まず両セルの比較テストおよび結果の考察を要することはいうまでもない。ここでは、福井セルを用いて6個の MnO_2 試料を対象として、前記(1)の方法で連続放電を行なった結果と、小沢セルを用いて得た結果とを比較した。

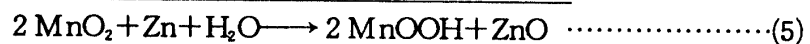
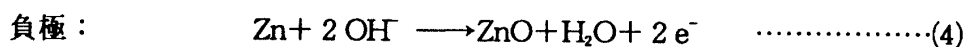
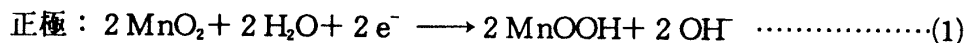
得られた放電曲線を図-4に示す。実線は福井セル、点線は小沢セルによるものである。-0.4V (vs. $\text{Hg}/\text{HgO}-9\text{MKOH}$) までの分極電位の変化を比較すると、セル構成およびカソード混合物の組成が異なるにもかかわらず、両者は極めてよく一致している。-0.4~-0.6Vの範囲における分極挙動もよく類似している。

なお2, 3の試料について、各試料20gを300mlの純水に浸漬し、毎日1回デカンテーション、純水を更新する操作を10日間繰り返し、ついで70℃で24時間真空乾燥後、同様の比較を行なった結果、やはり両者はよく一致した放電曲線を示すことを認めた。

つぎに、両セルを用いた場合の電池反応について述べる。正極反応はいずれも MnO_2 の還元反応であるが、負極反応は小沢セルの場合は O_2 の発生、福井セルの場合はZnの酸化反応であることを考慮すると、小沢セルの電池反応は次のようである。



一方、福井セルの場合は



となる。小沢セルでは、負極で生成される O_2 、すなわち溶存酸素増加の影響が考えられ、一方福井セルでは、溶存亜鉛種の増加の影響が問題となるが、先の実験結果からみていずれも極めて小さいと考えられる。また、導電剤となる炭素剤の添加量が極端に異なるにもかかわらず、両者の分極曲線が極めて良い一致を示したことから、 MnO_2 粒子に導電性を付与するためには数100mgの炭素剤で充分であることがわかる。従って小沢セルにおいて多量の炭素剤を用いるのは、電極を安定にするためのものと考えられる。また、電解液量の多少は、アルカリ水溶液中の MnO_2 の放電反応が上記(1)、すなわち H^+ と e^- の固相内拡散に支配されることからみて、放電挙動に与える影響は極めて少ないと判断できる。

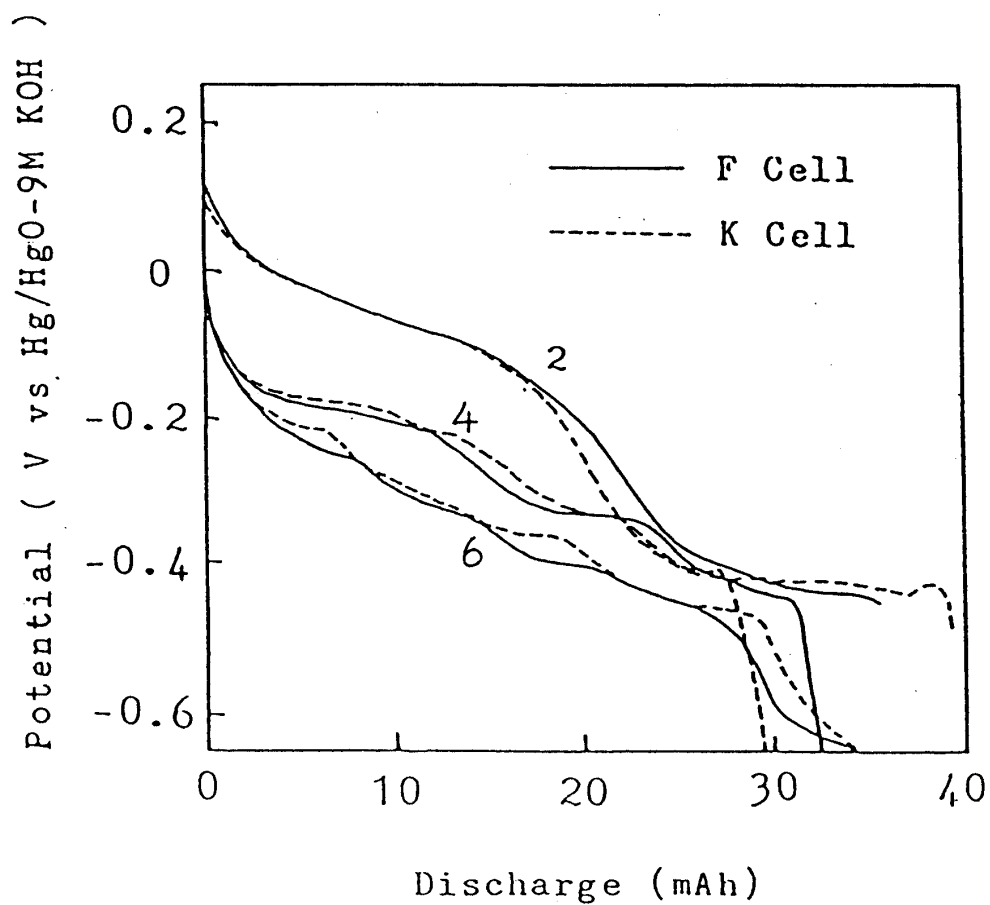
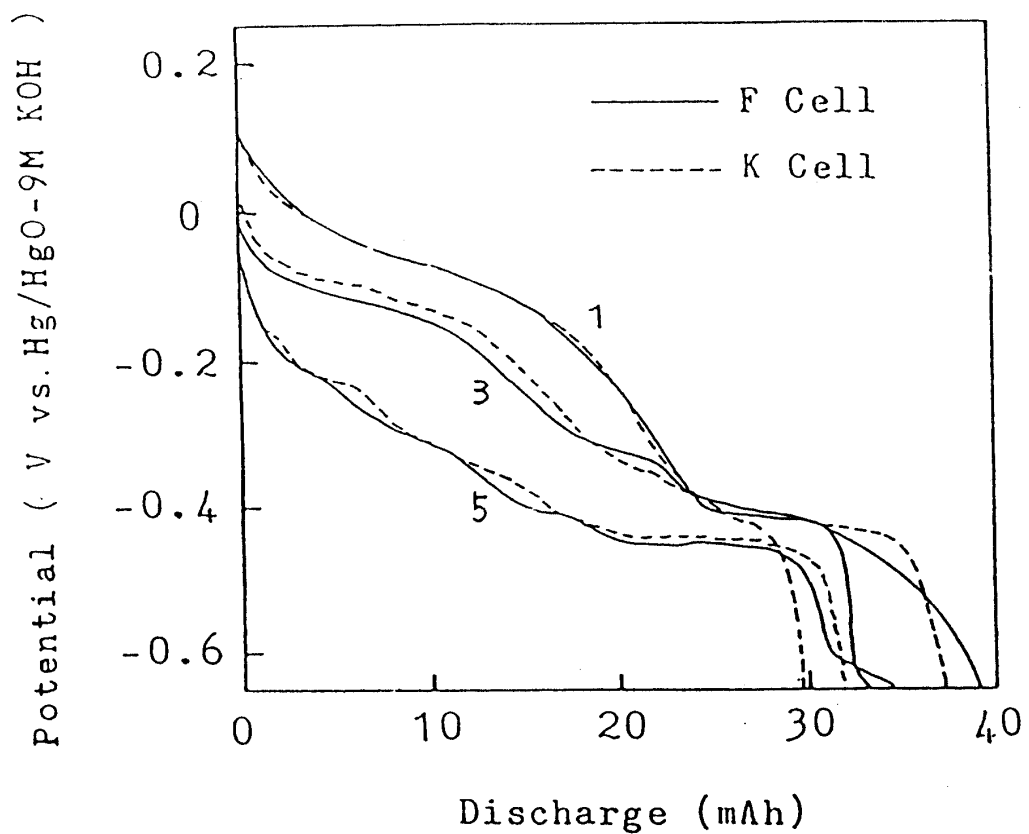


Fig. 4 Continuous discharge curves of various MnO₂ samples for F cell and K cell in 9M KOH solution

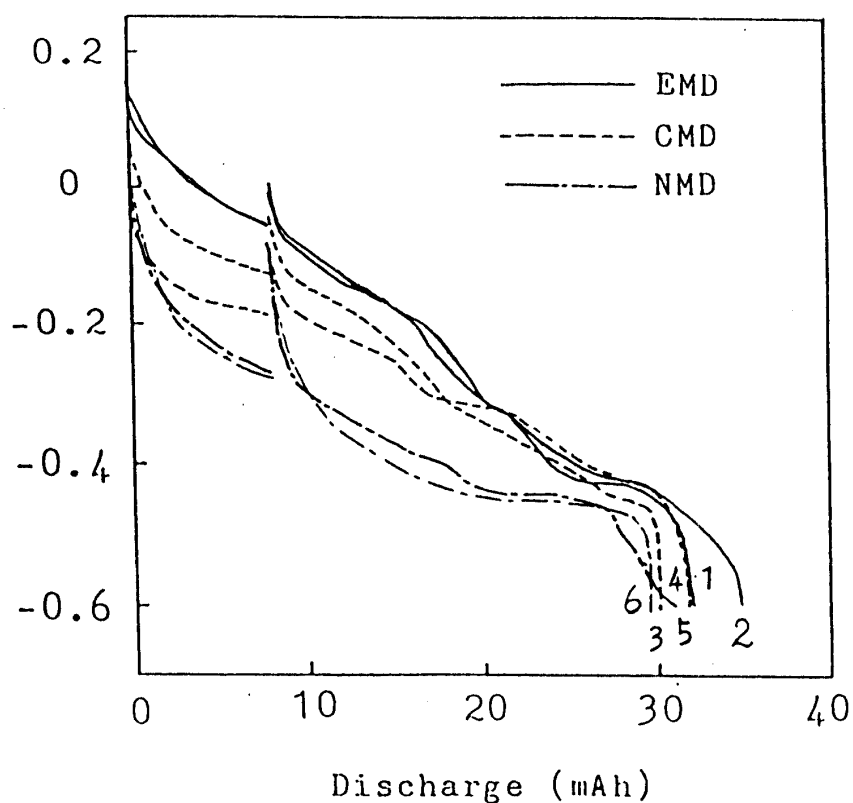


Fig. 5 Discharge curves contain polarization measurements for various MnO_2 samples in 9M KOH solution

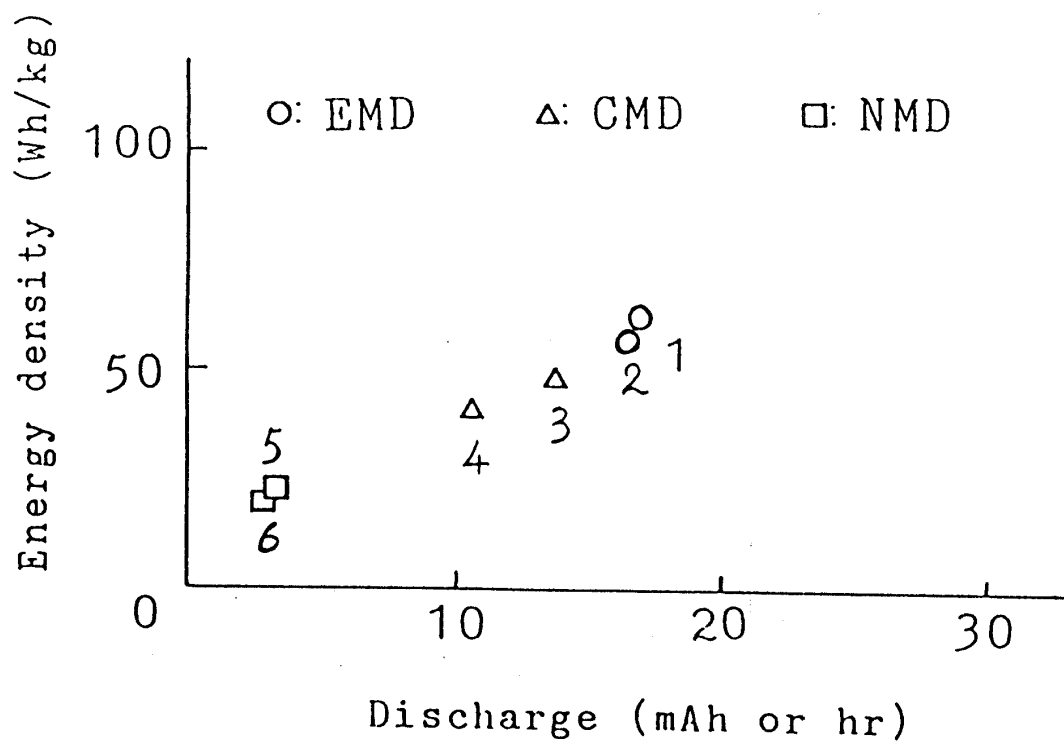


Fig. 6 Relationship between discharge time and energy density

3. 3 活性度の評価と考察

福井セルを用いて前記(2)の方法で測定した6試料の放電曲線を図-5に示す。各試料の放電曲線の形状は、先の連続放電曲線の形状とはほぼ一致することが認められる。図において -0.2V (vs. $\text{Hg}/\text{HgO}-9\text{MKOH}$) の時点で横軸に平行線を引き、それぞれの曲線との交点を求めそこに至るまでの放電量 (mAh) または時間を算出した。また、 -0.4V (電池電圧として約 0.95V) を終止電位 (電圧) として、前報に準じてエネルギー密度 ($\text{Wh}/\text{kg}-\text{MnO}_2$) を算出した。この両者をプロットしたものを図-6に示す。両者の間にはほぼ直線的な関係がみられた。すなわち、 -0.2V に至るまでの時間が長い試料は放電容量が大きいということがわかった。ところで、参照電極に対して -0.2V の還元段階までは、 MnO_2 の還元反応が H^+ と e^- の固相内拡散により支配され、低級酸化物 MnOOH が MnO_2 表面に蓄積していない段階であると考えられる。このことを考慮すると、 H^+ と e^- の固相内拡散がスムーズに進行し、且つ長期にわたっている試料においては、そのエネルギー密度も大きくなることを示している。

なお、参照電極に対して -0.3V または -0.4V に至るまでの放電量または時間と、エネルギー密度との関係を調べてみたが、明瞭な直線関係は認められなかった。これらのことから、 -0.2V に達するまでの放電量または時間を求めることが、アルカリ電池用二酸化マンガンの迅速な電気化学的評価法となり得る。

つぎに、 8mAh 時点における分極測定から得られた結果を、電流 (対数値) に対する分極値の変化として図-7に示す。EMDに比べて、CMDは $40\sim 50\text{mV}$ 、NMDでは 130mV ほど高い分極を示すことがわかった。すなわち、電流負荷が高くなってもEMDは良好な特性を示している。

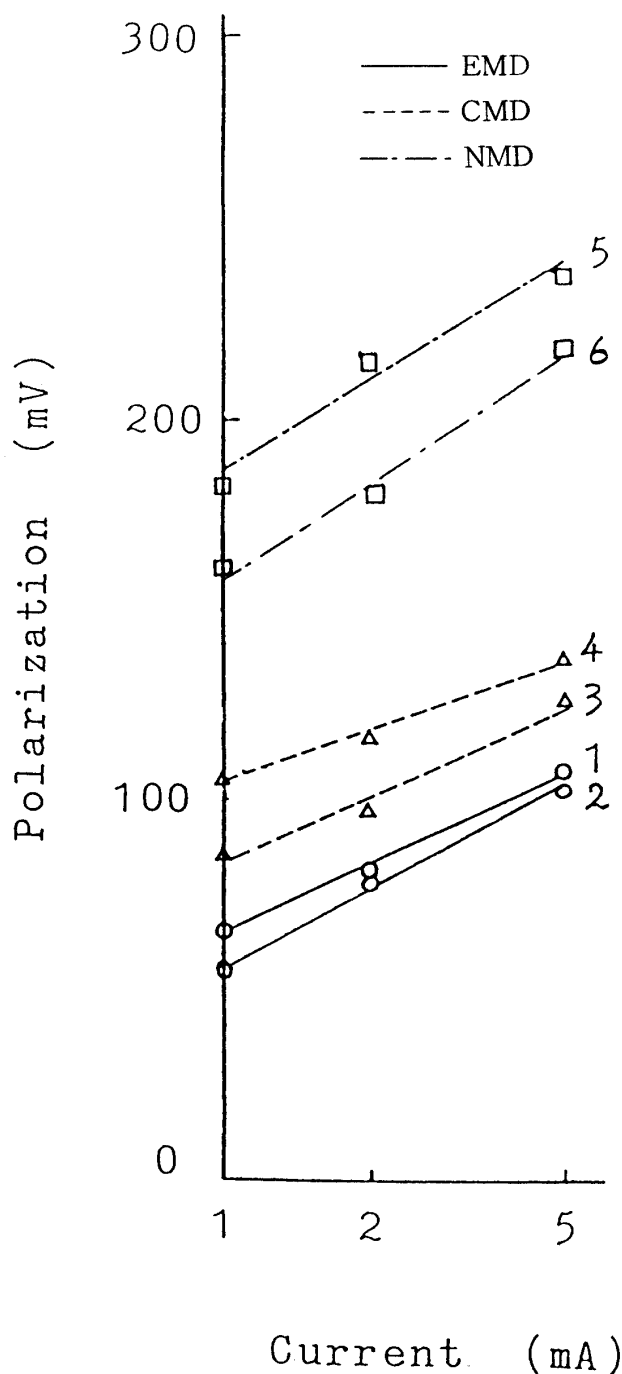


Fig. 7 Relationship between current and polarization

以上まとめると、EMDはCMDより平均1.4倍のエネルギー密度をもち、また -0.2V に達する時間も約1.5倍長いことを認めた。さらに、 $1\sim 5\text{mA}$ の範囲における分極測定から、EMDはCMDより良好な特性を示し、一方NMDは極めて大きい分極を示すことを認めた。

最後に、以上のような各試料の特性を物性面から簡単に考察してみた。表-1からEMDは、有効二酸化マンガン量はCMDとほぼ同程度であるが、結晶化度が高く含水量（結合水に相当）も他試料より大きい値を示している。CMDは比表面積が2倍程度大きい特徴をもっている。これは、CMDが炭酸マンガンの熱分解、酸処理法により製造されているため、熱分解時に MnCO_3 粒子内部に発生した二酸化炭素が、外部へ逸散するため細孔構造が発達したことによるものと思われる。また、その後の酸処理によって熱分解生成物中に含まれる Mn(II) 酸化物が不均化反応を起こし、EMDに比べて結晶化度が悪い γ 型類似構造の MnO_2 が生成するとされている。前報⁵⁾を参照すると、 MnO_2 粒子中の H^+ と e^- の拡散は結晶化度が高く、且つ結合水量の多い試料においてより促進されると考えられる。このような物性の違いが、先に述べた放電容量の大小、分極特性の良否にかかわっている。NMDは有効二酸化マンガン量、比表面積ともにEMD、CMDに比べて低い値を示しており、放電容量が小さく、且つ分極特性も悪い。

4. 結 言

電解二酸化マンガン2種類、化学合成二酸化マンガン2種類、天然二酸化マンガン2種類、合計6種類の MnO_2 試料を用い、 9MKOH を電解液として小沢セルと福井セルとの比較テストおよび、著者らの提案による電池用 MnO_2 の評価法について検討した。その結果を要約すると次のようである。

1. 小沢セルおよび福井セルを用いて得た連続放電曲線を比較したところ、EMD、CMDおよびNMDいずれの試料についても、非常によく一致した結果が得られた。
2. 各試料についてエネルギー密度 (Wh/kg-MnO_2) と、 -0.2V (vs. Hg/HgO-9MKOH) までの放電量または放電時間との間に直線関係を認めた。従って、各試料について -0.2V までの放電時間を記録することは、簡単な活性度評価法として有効であることがわかった。
3. $1\sim 5\text{mA}$ の範囲で分極測定を行なうことは、各試料の電池特性を評価する上に有効であることを認めた。
4. 提案した方法でEMD、CMDおよびNMDの放電性能を評価した結果、エネルギー密度および分極特性いずれにおいてもEMDがすぐれており、アルカリ電池用電極材料としてはEMDが適していることを認めた。

おわりに、本研究を行なうにあたり、いろいろ御教示賜りました共同研究者のEveready Battery Co. (U. S. A.) 小沢昭弥博士、福井大学加納源太郎教授に厚く感謝の意を表わします。

参 考 文 献

- 1) 吉澤四郎：新しい電池，東京電機大学出版局，(1982)
- 2) A. Kozawa, G. Kano, K. Horita and Y. Takeuchi, "The 3rd Battery Material Symposium" Vol 3, p.7, Honolulu (1987)
- 3) A. Kozawa and R. A. Powers, "Electrochemical Technology" Vol 5, No.11-12 (1967)
- 4) 武内康正, "福井工業大学研究紀要" 第14号, p.112 (1984)
- 5) G. Kano, Y. Takeuchi and M. Takashima, "Manganese Dioxide Symposium", Vol 2, p.289, Graz (1985)