

# 二酸化マンガンのアルカリ溶液中 における放電性能

武 内 康 正

## Discharge Performance of Manganese Dioxides in Alkaline Solutions

Yasumasa TAKEUCHI

Each sample of  $\gamma$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ - $\alpha$ -type  $\text{MnO}_2$  and the mixture of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -type  $\text{MnO}_2$  was used as a manganese dioxide electrode. Each of them was discharged continuously at a constant current of 5 mA in 9MKOH and 9MKOH-1MZnO solution at 25°C, and the discharge performance was compared. The results were summarized as the following:

1. In either case of 9MKOH and 9MKOH-1MZnO solution, the discharge performance decreased in the following order.

Sample 1( $\gamma$ -type) > Sample 2( $\gamma$ - $\alpha$ -type) > Sample 3( $\gamma$ + $\alpha$ -mixture sample)

≫ Sample 4( $\alpha$ -type)

2. With the addition of ZnO, the potential of every sample was found to be levelling around 1.11V. These phenomena can be considered to be because of producing hetaerolite during discharge.
3. The energy density of  $\gamma$ -type  $\text{MnO}_2$  is very high, 84 Wh/kg. Each energy density of the other samples was 66 Wh/kg, 48 Wh/kg and 28 Wh/kg, according to the decreasing order of discharge performance.

## 1. 緒 言

ル克蘭シェ型電池, すなわち正極減極剤として二酸化マンガン, 負極に亜鉛, 電解液に塩化アンモニウムと塩化亜鉛水溶液を用いたものがマンガン乾電池として広く使用されてきた。一方, 我が国における小形電子機器の発展は目ざましいものがあり, 小形で容量の大きい電池の需要が高まっている。そのような状況の中でマンガン電池もル克蘭シェ型からアルカリ型のものへ変わりつつある。このアルカリ・マンガン電池は, (1)放電容量が大きい (2)電圧の変動が比較的少ない (3)高率放電に適する (4)保存性が良い (5)耐漏液性が良い, 等の長所をもち今後さらに広く使用されるものと思われる。<sup>1)</sup>しかし, このアルカリ・マンガン電池が使用され始めてまだ10有余年であり, 放電性能や放電機構等に関して未知の部分も多い。

本研究では、塩素酸法によりケミカル $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、及び $\gamma \cdot \alpha$ - $\text{MnO}_2$ を合成し、上記3種の試料及び $\gamma$ と $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ を物理的に混合した試料、合計4種について、9M KOH 及び9M KOH-1M ZnO水溶液中で連続放電を行ない、電位の経時変化やエネルギー密度などを比較した。

## 2. 実 験

### 2. 1 二酸化マンガン試料の調整

二酸化マンガン試料として $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、および $\gamma \cdot \alpha$ - $\text{MnO}_2$  ( $\gamma$ 型と $\alpha$ 型とが結晶内に均一に分散している試料)を用いた。これらの試料は塩素酸法により調整したものであり、その反応条件を表-1に示す。<sup>2)</sup>

酸化剤には、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ または $\gamma \cdot \alpha$ - $\text{MnO}_2$ を得る場合には $\text{NaClO}_3$ を、また $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ の場合には $\text{KClO}_3$ を用いた。

表-1 Reaction conditions

Type	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{MnSO}_4$ (Normality)	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\gamma$ - $\text{MnO}_2$	1	—	4	—
$\alpha$ - $\text{MnO}_2$	—	1	—	4
$\gamma \cdot \alpha$ - $\text{MnO}_2$	—	1	4	—

### 2. 2 放電実験

#### (1) $\text{MnO}_2$ 電極の作成

200メッシュに粉碎した $\text{MnO}_2$ 粉末500mgまたは250mgと黒鉛粉末400mgを完全に混合する。そして底に穴(2.6mm $\phi$ ×26)をあけたプラスチックケースにろ紙をおき、上記混合物をのせる。ついで、らせん状の白金線(0.3mm $\phi$ )をその上におき、さらにろ紙でおおい、50 kg/cm<sup>2</sup>で10分間圧着し、 $\text{MnO}_2$ 電極を作成した。次に、これを電解液中に浸し、30分間脱気し、5日間浸漬した後、放電実験に供した。

#### (2) 試料の化学分析

全マンガン量(Mn%)：試料約0.5gを精秤し、12N-HCl 20mlを加え、静かに加熱分解させる。ついで14N-HNO<sub>3</sub> 約5mlを添加し、約25mlの蒸留水及び36N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mlを加え、さらに加熱しSO<sub>3</sub> gasが激しく発生するまで蒸発させる。その後、溶液に蒸留水を加え、メスフラスコで100mlにし、このうち2 mlを採取してキレート滴定により求める。

有効二酸化マンガン量( $\text{MnO}_2$  %)：シュウ酸ソーダ法<sup>3)</sup>に基づいて測定した。シュウ酸ナトリウムを110°Cで2時間乾燥した後0.8gを精秤し、10V.%硫酸100mlに溶解する。これに試料約0.5gを入れ、溶液を湯浴上で窒素置換しながら試料が分解するまで加熱反応させる。その後、溶液が熱いうちに過剰のシュウ酸ソーダを0.1N-KMnO<sub>4</sub>溶液で滴定する。次式により有効二酸化マンガ

ン量を算出する。

$$\text{MnO}_2(\%) = \frac{4.346 \left( \frac{m}{0.067} - N \cdot f \cdot T \right)}{W}$$

ここに、 $W$ : 試料重量,  $m$ : シュウ酸ソーダ採取量,  $N$ :  $\text{KMnO}_4$  溶液の規定度,  $f$ : ファクター,  $T$ : 滴定量である。

### (3) 放電セルと回路

放電セルの概略を図-1に示す。<sup>2)</sup>  $\text{MnO}_2$  電極, 対極の Zn 板, 参照電極などを図1のように配し, 電解液に 9M KOH (594.1g/l) 単独溶液, 又は 9M KOH-1M ZnO (82.3g/l) 溶液各 450ml を用いた。<sup>2)</sup> なお, 酸化水銀参照電極は,  $\text{HgO}$  と  $\text{Hg}$  を乳鉢にほぼ等容量入れ, 充分に攪拌混合したのち, 9M KOH 溶液を加え湿式で更に充分混合し, 図-1の⑥のようにルギン毛管を介して  $\text{MnO}_2$  電極の底部に連絡した。また, 放電中, セルの底部においたスターラーにより電解液を充分攪拌した。

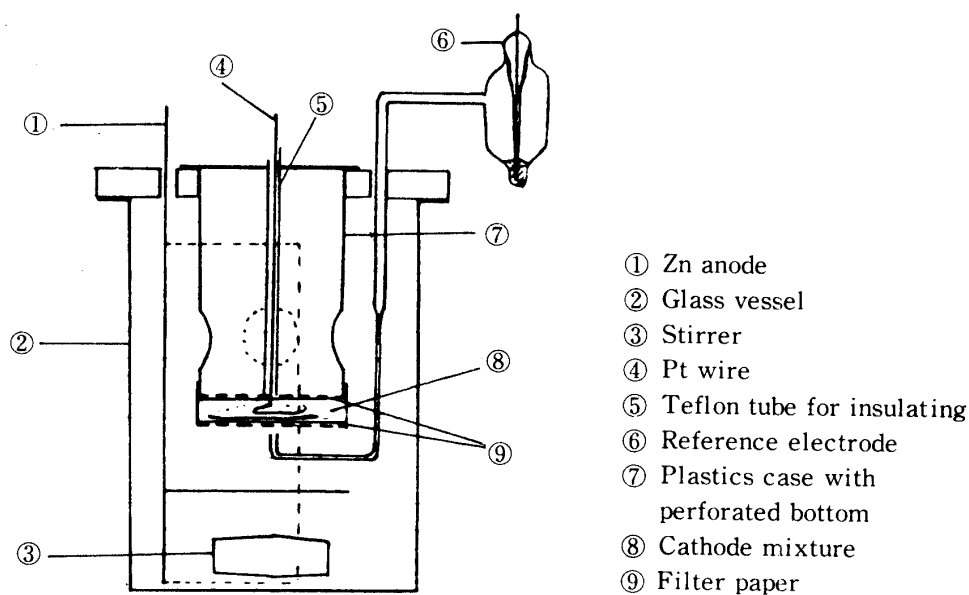


図-1 Construction of discharge cell

次に, 電源, マルチメーター, 記録計および放電セルを含めた回路図を図-2に示す。これにより,  $\text{MnO}_2$  電極に一定の電流 (5mA) を流し, 記録計に  $\text{MnO}_2$  電極の電位変化を記録した。

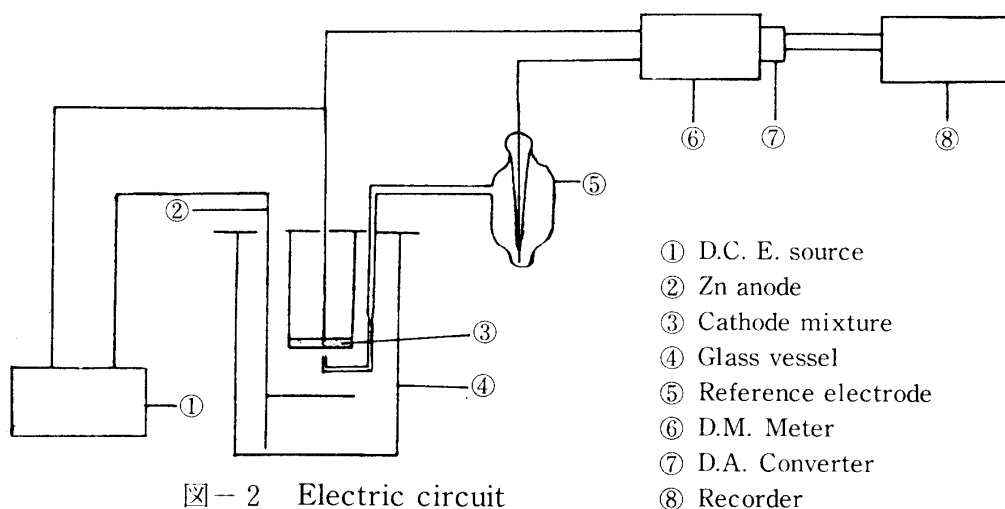


図-2 Electric circuit

#### (4) 放電条件

MnO<sub>2</sub>電極として次の6種類のものを用いた。

- (1)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> : 0.50g
- (2)  $\gamma \cdot \alpha$ -MnO<sub>2</sub> : 0.50g
- (3)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> : 0.25g +  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> : 0.25g
- (4)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> : 0.50g
- (5)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> : 0.25g
- (6)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> : 0.25g

なお、先に述べたように、各電極共黒鉛粉末を0.40g混合してある。これらの試料電極を5日間、9M KOH または 9M KOH-1M ZnO水溶液に浸漬した後、電極当り5mAの定電流を流し、放電曲線を測定した。放電温度はすべて25°Cとした。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 二酸化マンガン試料の物性

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>、 $\gamma \cdot \alpha$ -MnO<sub>2</sub>、及び $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>について化学分析を行なった結果を表-2にまとめて示す。

表-2 Chemical composition of various MnO<sub>2</sub> samples

Crystal form	Mn (%)	MnO <sub>2</sub> (%)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	X in MnO <sub>x</sub>
$\gamma$	60.69	92.99	2.77	1.97
$\gamma \cdot \alpha$	59.48	91.62	2.24	1.97
$\alpha$	56.65	84.60	4.58	1.94

表-2のMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)は次式によって算出した。

$$\text{Mn}_2\text{O}_3(\%) = \frac{158}{2 \times 55} \left( x - \frac{55}{87} y \right)$$

また、 $\text{MnO}_x$ の $X$ 値は村木の方法<sup>4)</sup>

$$X = 1 + 0.632 \frac{y}{x}$$

により算出した。ここに、 $x$ は $\text{Mn}(\%)$ 、 $y$ は $\text{MnO}_2(\%)$ である。

表-2から $\gamma$ 型と $\gamma \cdot \alpha$ 型では $\text{MnO}_2$ および $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 含有量などはほとんど同じ値を示している。しかし、 $\alpha$ 型の試料では、 $\text{MnO}_2$ 含有量が前者に比べて約6%低い。これは $\alpha\text{-MnO}_2$ には約5%のカリウムが含まれているためと思われる。

### 3. 2 二酸化マンガン電極の放電特性

試料1( $\gamma$ 型)、2( $\gamma \cdot \alpha$ 型)、3( $\gamma + \alpha$ 混合)および4( $\alpha$ 型)について放電曲線を測定した結果を図-3に示す。横軸は放電量(mAh)、縦軸には参照電極に対する二酸化マンガン電極の電位、およびZnの電位を基準にした時の電池電圧を示す。また、図中の数字は試料番号を示す。

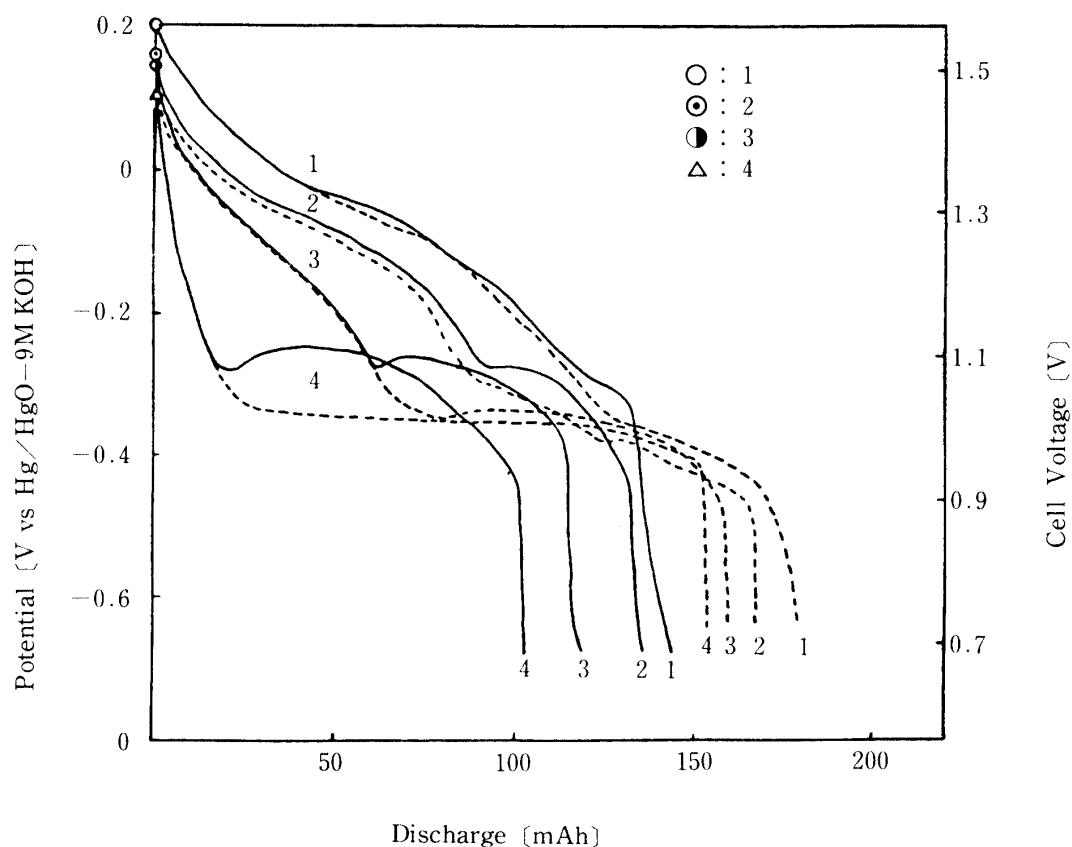


図-3 Continuous discharge curves for various  $\text{MnO}_2$  samples

----- discharged in 9M KOH  
 ----- discharged in 9M KOH + 1M ZnO

この結果から次のような特徴を読み取る事ができる。

まず、浸漬電位は試料  $1 > 2 > 3 > 4$  の順に低下している。

試料 1 では約 100mA まで、試料 2 では約 75mA まで、また試料 3 では 60mA までの範囲では、9M KOH、9M KOH-1M ZnO を問わず、ほぼ同じ電位変化を示している。しかし、各電極共それ以後では ZnO を添加した溶液中では高い電位を示し、また平坦部を示した後電位は急落している。それに比べ、9M KOH 単独溶液中では、低い電位を保ちながら 150 mA 付近まで放電を続けた後急落する。加納らの報告<sup>5)</sup>を参照すると、これらの変化は次のように説明できる。

すなわち、先に指摘した各電極の放電量(mAh)の範囲では、 $H^+$  と  $e^-$  とが二酸化マンガンの結晶内に均一に固相内拡散し ( $MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH \langle \text{Groatite} \rangle + OH^-$ )、その結果電位は S 字形になること、また、ZnO を加えた場合高い電位を示し平坦部があらわれる(約 1.11V 付近)のは、 $MnO_2$  表面に生成した MnOOH と溶液中の  $Zn(OH)_4^{2-}$  イオンとが反応してヘテロライト<sup>5)</sup> ( $Mn_2O_3 \cdot ZnO$ ) が生成することによると考えられる。それを参照すると、試料 2 ( $\gamma \cdot \alpha$  型) が試料 1 ( $\gamma$  型) に比べて浅い放電段階でヘテロライトを生成しているのは次の理由によると考えられる。表 2 によれば試料 1、2 の化学組成はほとんど変わらないので、 $MnO_2$  の含有量によってこの差が出たとは考えられない。しかし、試料 2 には  $\gamma$  型の構造の中にいくらかの  $\alpha$  型の構造が混在しているが、この  $\alpha$  型のものは後で述べるようにほとんど  $H^+$  と  $e^-$  の固相内拡散に寄与しない。従って、それだけ試料中の活性な反応部位が減少し、試料 1 に比べ試料 2 の放電性能が悪くなったと考えられる。さらに、試料 3 ( $\gamma + \alpha$ ) では、浅い放電段階でヘテロライトを生成している。これは、試料中に含まれる  $\gamma$ - $MnO_2$  の量が試料 1 に比べて  $\frac{1}{2}$  になっていること、また、試料 2 に比べても  $\gamma$ - $MnO_2$  の量が少なく、それだけ固相内拡散に寄与する成分が少ないためと考えられる。従って、浸漬電位からの落ち込みも試料 1 に比べて試料 2 が大きく、また、試料 2 に比べて試料 3 が大きくなっている。

試料 4 ( $\alpha$  型) では、約 20mAh 放電時までに電位が急落し、その後 ZnO を添加した溶液中では約 1.11V の電位を保った後 75mAh の時点から電位が急落している。これは、今まで述べた事から 20mAh の時点ですでにヘテロライトが生成した事によると思われる。以上まとめると放電性能は次の順に悪くなる。

試料 1 ( $\gamma$  型) > 試料 2 ( $\gamma \cdot \alpha$  型) > 試料 3 ( $\gamma + \alpha$  混合)  $\gg$  試料 4 ( $\alpha$  型)

次に、試料電極に用いる  $MnO_2$  の量を  $\frac{1}{2}$  にして  $\gamma$  型及び  $\alpha$  型の放電曲線を測定した。その結果を図-4 に示す。

$MnO_2$  量を  $\frac{1}{2}$  にしたという事は単位重量当りの電流値が 2 倍になったことに相当する。図 4 から ZnO を加えた場合と加えない場合との電位が分れる放電量は、試料 5 では約 50mA、試料 6 では約 10mA であり、これはそれぞれの試料(各 0.5g)について先に示した電気量の約半分になっている。また、両試料共 1.11V 付近に平坦部を示し、全体としてみれば図 3 に示した電位変化とよく似た変化をとっている。いま、図-3 の試料 3 ( $\gamma + \alpha$ ) と図-4 の結果とを照らし合わせると、

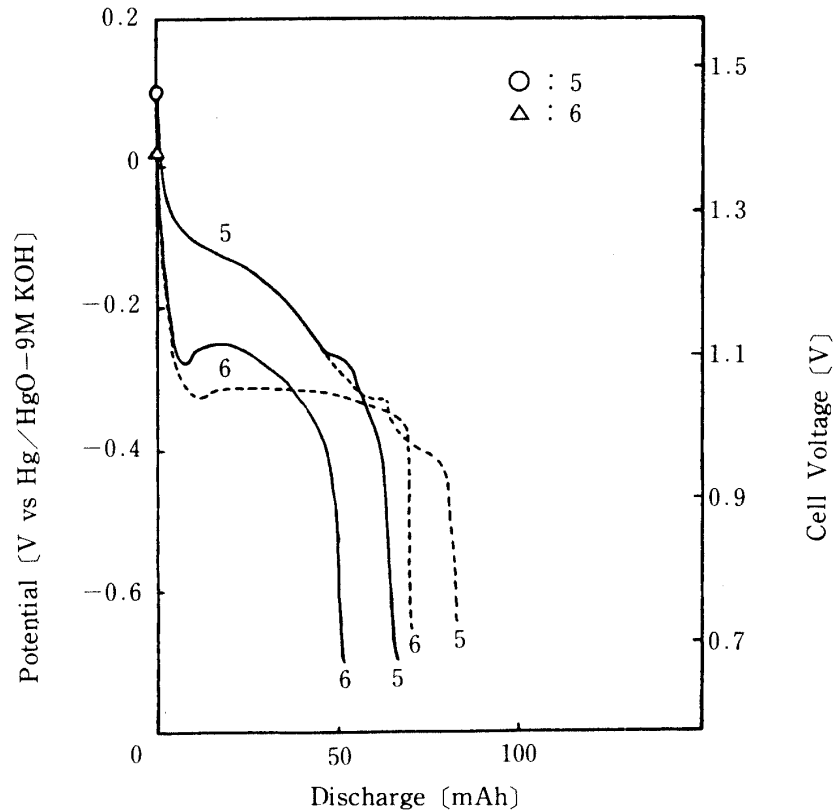


図-4 Continuous discharge curves for various  $\text{MnO}_2$  samples

----- discharged in 9M KOH  
 ———— discharged in 9M KOH + 1M ZnO

$\gamma$ と $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ を混ぜた場合には初めに $\gamma$ 型のものが還元され、それが還元された後 $\alpha$ 型の還元が始まっていると考えてもよい。そのような考え方で図-4の2つの放電曲線を合成し、図-3の試料3の放電曲線と比較した所、多少の違いは認められるが全体としては両曲線は類似の形状を示した。

### 3.3 エネルギー密度の比較

以上6種の $\text{MnO}_2$ 試料についてkg当りのエネルギー密度(Wh/kg)を比較した。その結果を表3に示す。ここに、 $x$ は電極電位の終止電圧を0.96Vにとり、横軸に平行線を引き、それと各試料

表-3 Watt-hour capacity

Sample No.	9M KOH-1M ZnO			9M KOH		
	$x$ (g)	$y$ (g)	$z$ (Wh/kg)	$x$ (g)	$y$ (g)	$z$ (Wh/kg)
1	0.140	0.280	84.8	0.138	0.276	83.6
2	0.109	0.218	66.1	0.102	0.204	61.8
3	0.080	0.160	48.5	0.076	0.152	46.1
4	0.047	0.094	28.5	0.041	0.082	24.8
5	0.045	0.180	54.5	0.044	0.176	53.3
6	0.021	0.084	25.5	0.020	0.080	24.2

の放電曲線とによって囲まれた部分の重さ(試料重量当りの重さ),  $y$  はそれを試料1g当りに換算した重さ, 即ち試料1~4は  $x$  を2倍, 試料5, 6は  $x$  を4倍した値である。また,  $z$  はエネルギー密度であり, これは, 10mWh/gに相当する重さ(0.033g)を基準にとり,  $y$  の値から求めた試料当りのWh/kgである。

表-3から, ZnOを添加してもしなくても同一試料についてのエネルギー密度(Wh/kg)はほぼ同じである。最も良好な試料1( $\gamma$ 型)では84Wh/kgと極めて大きいエネルギー密度を示す。

まず, 試料1~4について比較すると, エネルギー密度は先に判定した放電性能の順に低下している。いま, 試料1( $\gamma$ 型)のエネルギー密度を基準(100%)にとると試料2では78%, 試料3では57%, 試料4では34%と低くなっている。

次に, 試料3( $\gamma + \alpha$ )について実測したエネルギー密度は48.5Wh/kgであるが, これを $\gamma$ または $\alpha$ 型について単独に求めたエネルギー密度から計算によって求めた理論値と比較してみる。まず, 試料3のエネルギー密度は, 試料1と4との平均値56.6Wh/kgよりは小さい。一方, 試料5と6との平均値40Wh/kgよりは大きい。平均値56.6Wh/kgという値は $\gamma$ 型と $\alpha$ 型とが5mAhで放電した時の値であり, また, 40Wh/kgという値は試料当りの電流値が2倍(10mAh)で放電した時の値である。ところで, 試料3( $\gamma + \alpha$ )が放電している状態では放電電流の大部分を $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>が, その一部分を $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>が分担していると考えられるので, それぞれが5mAずつ分担していると考えた時の値56.6Wh/kgは過大な見積りをしている事になる。また, 10mAずつ分担しているとした時の40Wh/kgという値は過少な評価をした事になると考えられる。事実, この両者をさらに平均した値, すなわち48.3Wh/kg  $\langle (56.6 + 40) \div 2 \rangle$  は実測値48.5Wh/kgとうまく一致する。また, 試料2( $\gamma \cdot \alpha$ )のエネルギー密度は, 試料1と試料3のエネルギー密度を平均した値66.6Wh/kgと極めて良い一致を示す。このことから $\gamma$ 型と $\alpha$ 型が結晶構造中に混在している試料2は, 少なくとも $\gamma$ 型と $\alpha$ 型が $\frac{1}{2}$ ずつ含まれているようなものではないことがわかる。以上のように, 結晶構造が異なる二酸化マンガン試料を混合して放電曲線を取り, それを純粋な試料の放電曲線と比較する事によって興味ある事実を見い出すこともできる。

#### 4. 結 言

$\gamma$ 型,  $\alpha$ 型, および $\gamma \cdot \alpha$ 型の二酸化マンガン, ならびに $\gamma$ 型と $\alpha$ 型を混合した試料について, 9M KOHおよび9M KOH-1M ZnO水溶液中で5mAの定電流連続放電を行ない放電性能を比較した。その結果を要約すると次のようである。

1. 9M KOH, 9M KOH-1M ZnO水溶液を問わず放電性能は次の順に低下した。

試料1( $\gamma$ 型) > 試料2( $\gamma \cdot \alpha$ 型) > 試料3( $\gamma + \alpha$ 混合)  $\gg$  試料4( $\alpha$ 型)

2. ZnOを加えた場合, いずれの試料も1.11V付近に電位の平坦部を認めた。これはヘテロライトの生成によるものと考えられる。

3.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>のエネルギー密度は84Wh/kgと極めて高く, その他の試料は先の順に66Wh/kg, 48Wh/kg, および28Wh/kgと順次低下する。



4.  $\gamma$  型と  $\alpha$  型を混合した試料について放電曲線を測定し、 $\gamma$  または  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  の放電曲線と比較した結果、混合試料では  $\gamma$  型が優先的に還元され、次いで  $\alpha$  型が還元された。また、混合試料のエネルギー密度を  $\gamma$  及び  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  のエネルギー密度から、計算によって評価することについて考察を行なった。

おわりに、本研究を行うにあたり、終始懇切な御指導を賜りました福井大学工学部工業化学教室工博 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) G.Kanoh, M.Takashima and M.Takaoka, "Manganese Dioxide Symposium", Vol.2, p.135, Tokyo(1980)
- 3) M.J.Katz, Anal.Chem., 28, 507(1956)
- 4) 村木一郎，篠田健一，工化，64，2094(1961)
- 5) 加納源太郎，高島正之ら：第24回電池討論会要旨集，p.113 (1983.11)