

二酸化マンガンの性状

辻 内 孝 文
小 柴 淳 治
植 田 益 夫

1. ま え お き

一般の工業薬品と異なり、二酸化マンガンには種類が多く、同一種に属するものの中でも、性質がかなり異なる。また二酸化マンガンの用途は、大部分が乾電池用なので、乾電池と直接関連のない物性値は、あまり測定されていない。

ここでは、二酸化マンガンの種類および一般的性質について述べたのち、3種類の代表的乾電池用二酸化マンガンについて、主として乾電池関係の物性値を、比較して示す。

2. 二酸化マンガンの種類

〔1〕 結晶相による分類^{1,2)}

二酸化マンガンは一般に結晶度が悪く、化学量論的に一定の組成を持たないことが多い。二酸化マンガンの変態として報告されているものは10数種あるが、一般的に認められているのは、Table 1 に示す5種類である。

α 相と δ 相は、他のイオンを含んでいるので、厳密に言えば " M_nO_2 " ではないが、天然にも広く産し合成もされて、乾電池にも用いられるので、通常二酸化マンガ

ンの分類に入れられている。

β 相は最も安定な形であり、他の各相はいずれも、加熱等の処理により β 相に移行する。

γ 相は結晶の発達していない形のもので、構成する微結晶がどの相のものであるかについては、諸説がある。組成および物性が、製法によって著しく異なること等から、少しづつ異なったいろいろな相の総称であるとも考えられている。

単なるマンガン原料（鉱石）としての用途を除き、酸化物としての二酸化マンガンの用途は大部分が乾電池であるが、これには γ 相が最適とされている。

〔2〕 製造法による分類

二酸化マンガン $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然品} \\ \text{合成品} \left\{ \begin{array}{l} \text{化学品} \\ \text{電解品} \end{array} \right. \end{array} \right.$

天然品：マンガン鉱石は多くが二酸化物として産出し、高品位のものはそのままあるいは簡単な物理的処理をして、二酸化マンガンとして使用される。結晶相は β 相のものが多いが、 α 相、 γ 相、あるいは Ramsdellite 相もある。

合成品：大部分が乾電池に用いられるので、工業的に

Table 1 二酸化マンガンの結晶相

結晶相	対応 鉱物名	結晶系	M_nO_x の x	備 考
α	Cryptomelane	正 方	1.83~1.90	通常他のイオンを含む。例えば (Na, K) $M_{n8}O_{16}$ Cryptomelane など。
β	Pyrolusite	正 方	1.93~2.00	最も安定な形。
γ	Nsutite	結晶度不良	1.82~2.00	不安定相で、組成・物性の範囲が広い。乾電池用に最適。
δ	Birnessite	結晶度不良	1.90~	α の結晶度が悪いものと考えられる。天然にはほとんど産出しない。
—	Ramsdellite	斜 方	—	天然にのみ産し、未だ合成では得られていない。Pyrolusite の偽安定相

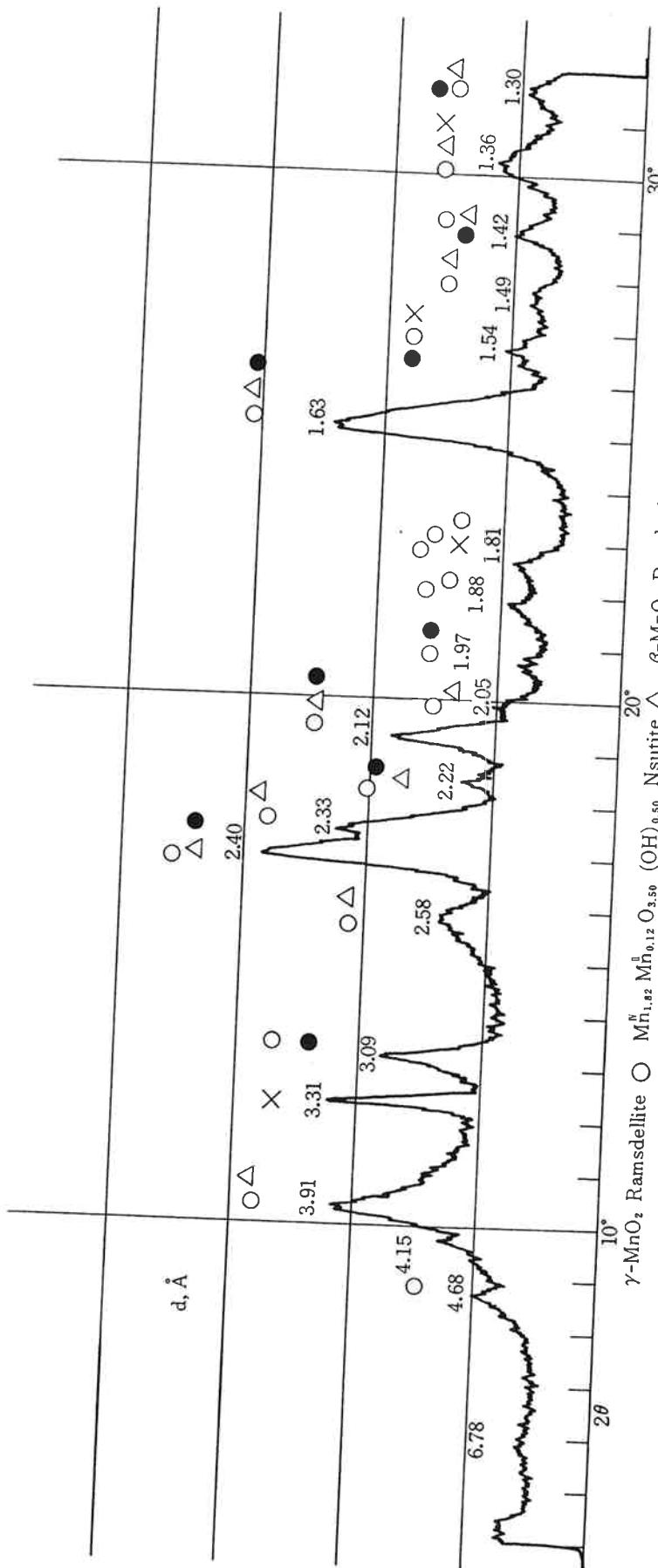


Table 2 二酸化マンガンの一般的性質

化学式	MnO ₂
分子量	86.94
色	灰〜黒灰
結晶系	正方
比重	5.026
溶解性	水, 硝酸, アセトンに不溶; 塩酸に可溶
生成熱	4H ₂₉₈ ⁰ = -124.5 kcal/mol
生成自由エネルギー	4G ₂₉₈ ⁰ = -111.4 kcal/mol
比熱	12.96 cal/mol deg. (298°K)
磁化率	38.4 × 10 ⁻⁶ cgs emu (21°C)
反磁性キュリー温度	84°K

Table 3 代表的乾電池用二酸化マンガン

No.	種類	結晶相 ¹⁾
1	天然品 (アフリカ: ガーナ 鉱山産)	Ramsdellite + Pyrolusite + Nsutite
2	化学品 (ベルギー: セデマ社製)	γ-MnO ₂ + MnCO ₃ ?
3	電解品 (当社日向工場)	γ-MnO ₂

1) Fig. 1 参照

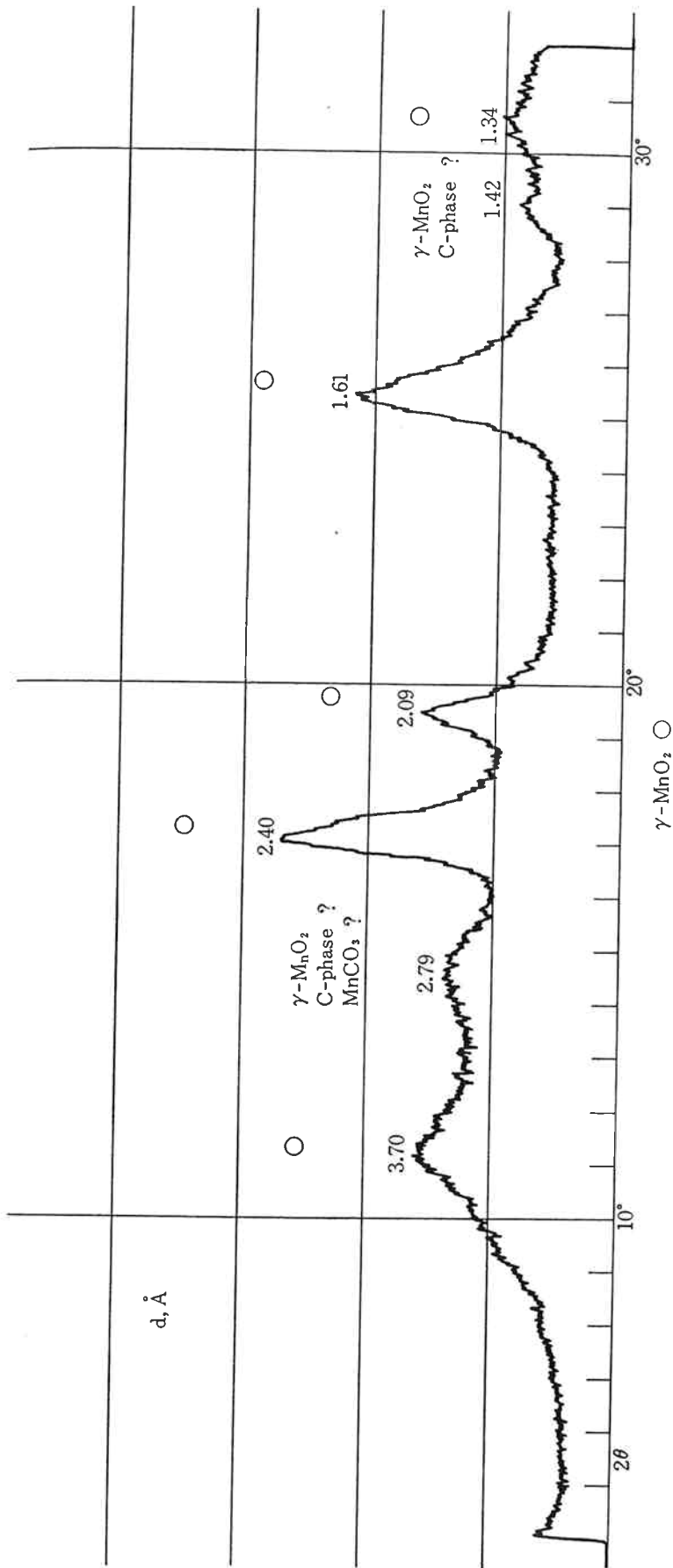


Fig. 1 X線回折 (2) No. 2 (化学品) 粉末法, Mo

Table 4 化学組成 (wt. %)

No.	種類	M _n	MnO ₂	Na+K	Ca+Mg	重金属	C	SiO ₂	SO ₄	-H ₂ O ¹⁾	+H ₂ O ²⁾
1	天然品	53.8	81.1	0.32	0.26	0.24	0.26	8.97	0.01	0.74	2.69
2	化学品	60.4	92.9	0.13	0.33	0.04	0.23	0.10	0.29	2.32	2.14
3	電解品	60.1	92.0	0.22 ³⁾	0.02	0.02	0.06 ⁴⁾	0.02	0.86	2.48	3.16

1) 110°C における減量

2) 110°~400°C における減量

3) NaOH 中和品。中和 (pH調整) しないものは0.1%。

4) Ti 極品。C極品では 0.x%。

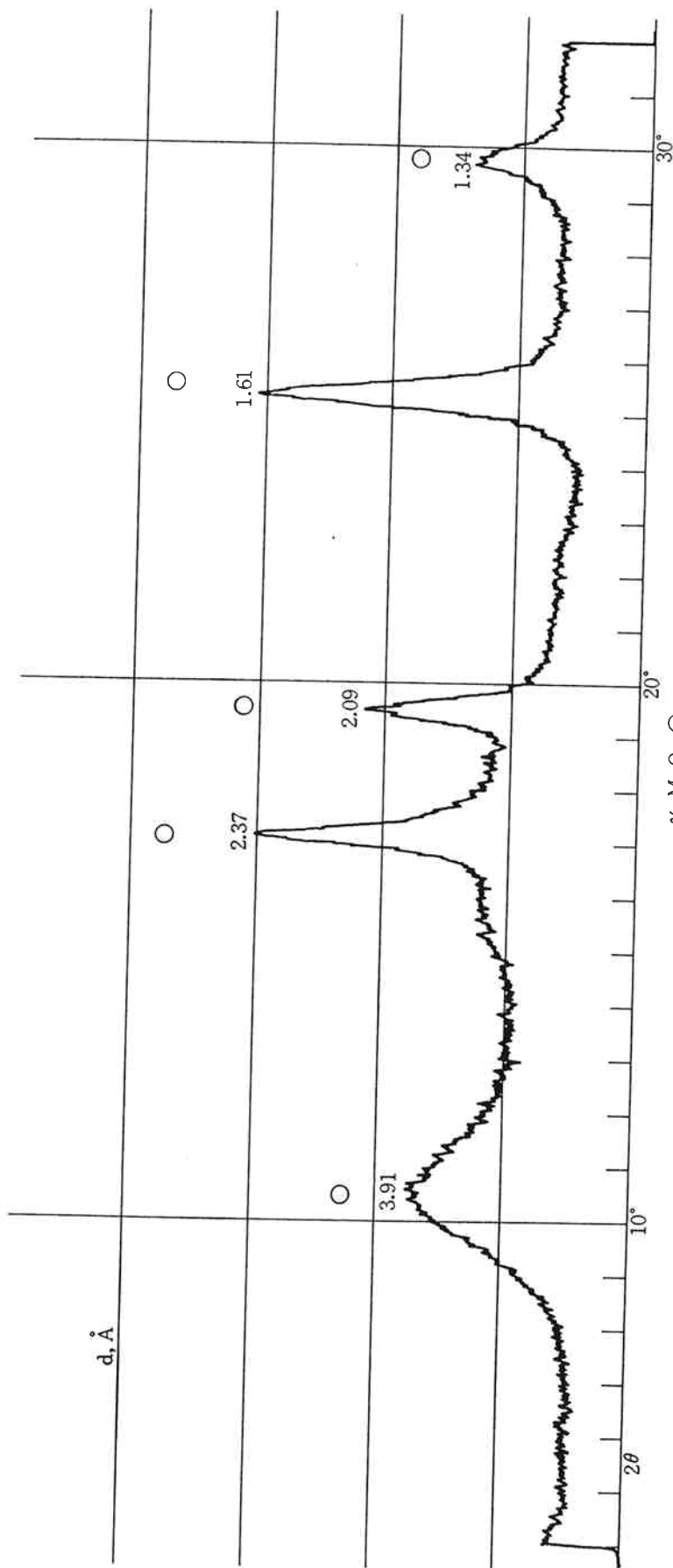


Fig. 1 X線回折 (3) No. 3 (電解品) 粉末法, γ - MnO_2 ○

Table 5 pH

No.	種類	水	法 ¹⁾	JIS ²⁾ 法
1	天然品		5.7	4.8
2	化学品		5.1	4.1
3	電解品		5.6	3.3

1) 純水 100ml に MnO_2 5g を加え, 90°C に 2 時間加熱

2) pH5.4 の NH_4Cl 溶液(20w/v%) 50ml に MnO_2 10g を加え, 25°C に 30 分保持

Table 6 粉体特性

No.	種類	粒度分布 (wt. %)				平均粒径 ¹⁾ (μ)	密度 (g/cm ³)				比表面積 (m ² /g)
		~74 μ	74~62 μ	62~44 μ	44 μ ~		真比重	かさ比重	タップ密度	圧縮密度 (1t/cm ²)	
1	天然品	7.0	7.5	5.6	79.9	5.42	4.27	1.54	2.33	2.62	18.5
2	化学品	6.6	4.3	6.3	82.8	5.22	4.54	1.28	1.69	2.25	94.5
3	電解品	10.8	9.2	7.9	72.1	9.72	4.36	1.82	2.42	2.67	55.9

1) サブシーブサイザー (気体透過抵抗の測定) による値

製造されているものは全て γ 相である。

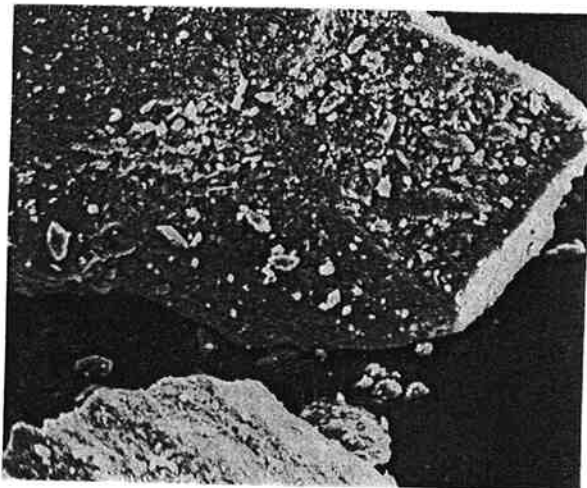
化学品：鉱石を酸で溶解し、不純物を除去したのち、化学的に酸化して製造する。溶液中で酸化剤で酸化する方法、水酸化物あるいは炭酸塩としたのち空気酸化する方法または酸化剤を併用する方法など、多くの方法があり、それぞれで物性は著しく異なる。

電解品：鉱石を酸で溶解し、不純物を除去したのち、電解酸化して陽極板に析着させ、剥離後粉碎して製造す

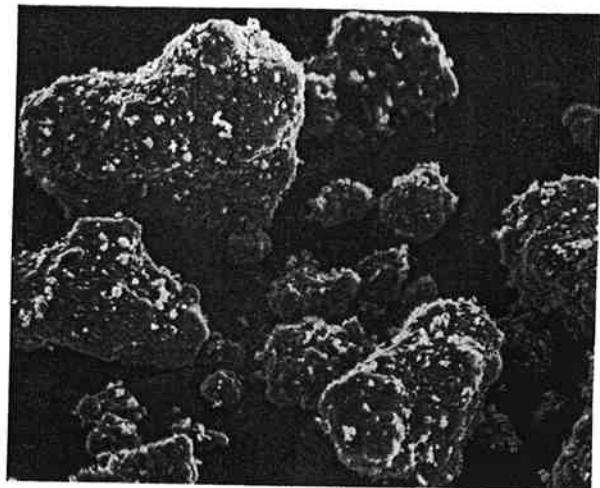
る。陽極板に黒鉛、チタンおよび鉛を用いた3種類のものがあるが、それらの間では物性はあまり変わらない。

3. 二酸化マンガンの一般的性質³⁾

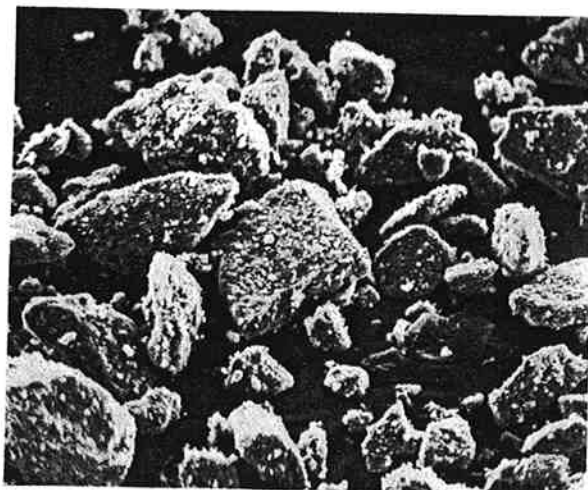
通常便覧類には、最も安定な形である β -MnO₂ の物性が記載されているので、代表例として Table 2 にまとめた。



No. 1 (天然品)



No. 2 (化学品)



No. 3 (電解品)

写真1 走査型電子顕微鏡写真 倍率1,000倍

4. 乾電池用二酸化マンガンの性質^{4,5,6)}

工業的に使用されているものの中から、代表的なもの3種類 (Table 3) を選び、物性を比較した。

〔1〕 化学組成 Table 4

〔2〕 pH Table 5

二酸化マンガンの pH とは、二酸化マンガンを所定の溶液に浸漬し、ろ過したろ液の pH のことである。ユーザーの希望に応じて、調整することがある。

〔3〕 粉体特性 Table 6

乾電池用二酸化マンガンは、微粉状で市場に供給されるので、粉体特性は重要な因子の一つとなっている。粒度はユーザーの要求に応じて調整するので、規格により異なる。

走査型電子顕微鏡写真を写真1に示す。No. 1 (天然品) および No. 3 (電解品) は、硬い塊を機械的に粉碎

したものである。角張っている。No. 2 (化学品) は、溶液から化学的に製造したものである。丸味を帯びている。いずれも粒度分布の中は広い。

〔4〕 比抵抗

二酸化マンガンは、半導体の領域に属しており、正確な測定は困難である。試料 (粉末) を、金属電極間で加圧した状態で測定した値を、Table 7 に示す。

一方 No. 3 (電解品) について、粉碎前の塊状試料を、金属電極間で 300kg/cm² で加圧した状態で測定した結果は、590Ωcm であった。

〔5〕 加熱時の変化

示差熱分析および熱天秤分析結果を Fig. 2 に示す。温度の上昇に伴ない、M_nO₂→M_{n2}O₃→M_{n3}O₄ の変化が、段階的に起きる。M_nO₂→M_{n2}O₃ の転移温度は、M_nO₂ の性状によって異なり、γ-M_nO₂ で 480°C、安定形の β-M_nO₂ では 580°C 前後になる。

〔6〕 電池特性 Table 8

乾電池用としての二酸化マンガンの性能を、正確に評価する方法はない。乾電池の性能には、多くの要因が複雑に交絡しているため、二酸化マンガン単独の特性で、乾電池に用いた場合の性能を正確に評価することは困難であり、最終的には実用型乾電池を作って試験することが必要である。しかるに、乾電池の作り方が各社によって少しずつ異なっているため、製法を同じくする二酸化マンガンの優劣の評価は、はっきりしないことが多い。

放電曲線の一例を Fig. 3 に示す (Table 8 とは条件が異なる)。

〔7〕 赤外吸収スペクトル

KBr 法による測定例を Fig. 4 に示す。

〔8〕 その他の性質

電解品についてはつぎのような特性が測定されている。

Table 7 比抵抗

No.	種類	圧 psi	力 (kg/cm ²)	比抵抗 Ωcm
1	天然品	10,000	(703)	228
		15,000	(1,054)	172
		30,000	(2,109)	110
		50,000	(3,515)	84
2	化学品	10,000	(703)	20
		15,000	(1,054)	16
		30,000	(2,109)	12
		50,000	(3,515)	11
3	電解品	10,000	(703)	157
		15,000	(1,054)	128
		30,000	(2,109)	92
		50,000	(3,515)	70

Table 8 電池試験

No.	種類	pH-Pot ¹⁾ mV	UM-3 10Ω 連続放電 ²⁾			UM-3 75Ω 間欠放電 ³⁾		
			O. C. V. ⁴⁾ V	放電時間 ⁵⁾ min.		O. C. V. ⁴⁾ V	放電時間 ⁵⁾ Hrs.	
				1.0V	0.85V		1.0V	0.85V
1	天然品	768	1.670	65	123	1.611	28.6	39.8
2	化学品	770	1.750	86	255	1.631	47.0	50.2
3	電解品	824	1.821	144	315	1.729	47.5	54.8

- 1) 電解液の pH=6 における電位
- 2) 単3乾電池を作り、10Ωの抵抗を負荷にして、連続放電させる。
- 3) 同上。75Ωの負荷で、4Hrs 放電—20Hrs 休止を繰り返す。
- 4) 放電開始前の開路電圧、作製後24Hrs 放置したのち測定。
- 5) 放電中の端子電圧が、所定値に低下するまでの放電時間。

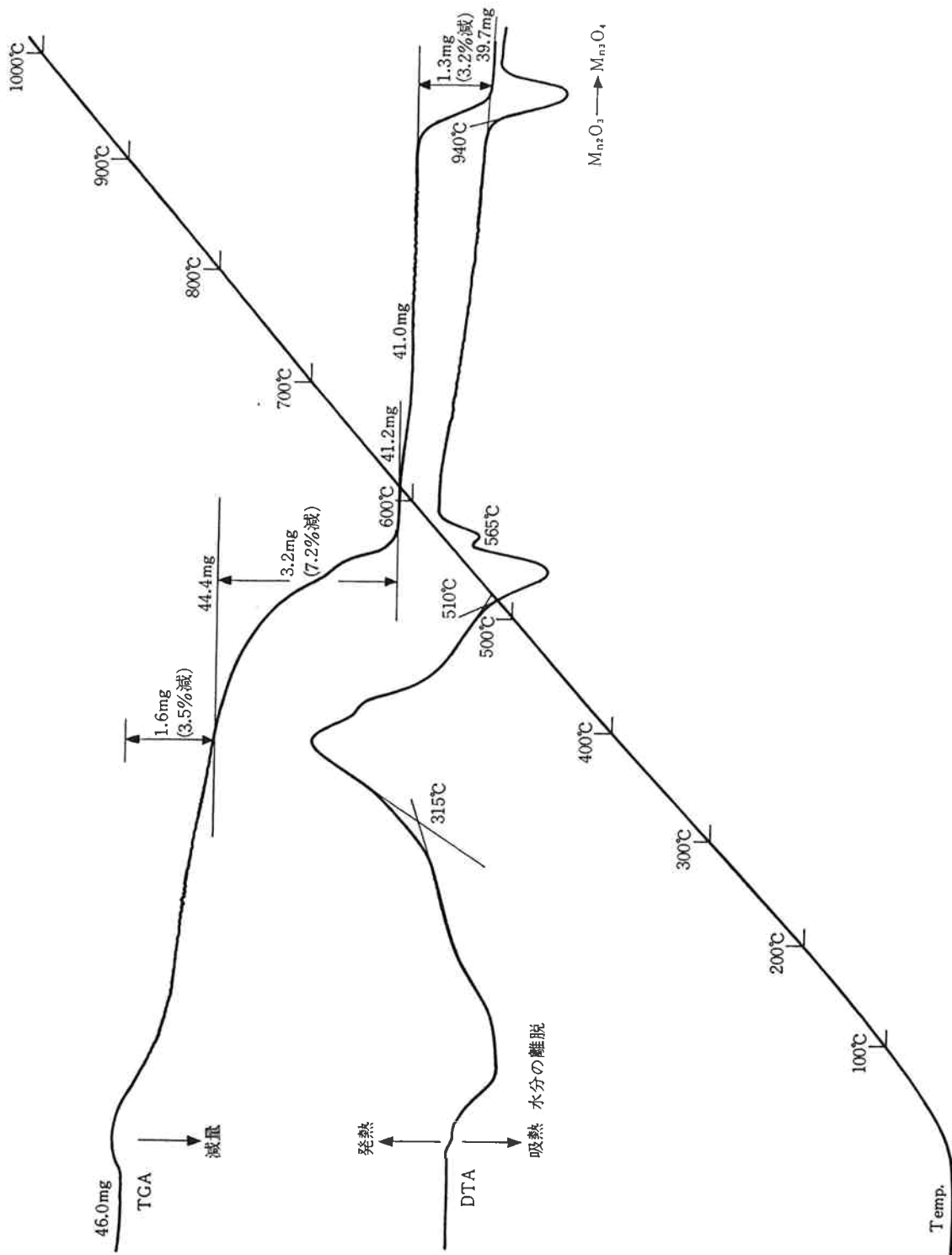


Fig. 2 示差熱分析および熱天秤分析 (1) No. 1 (天然品) 昇温速度 10°C/min

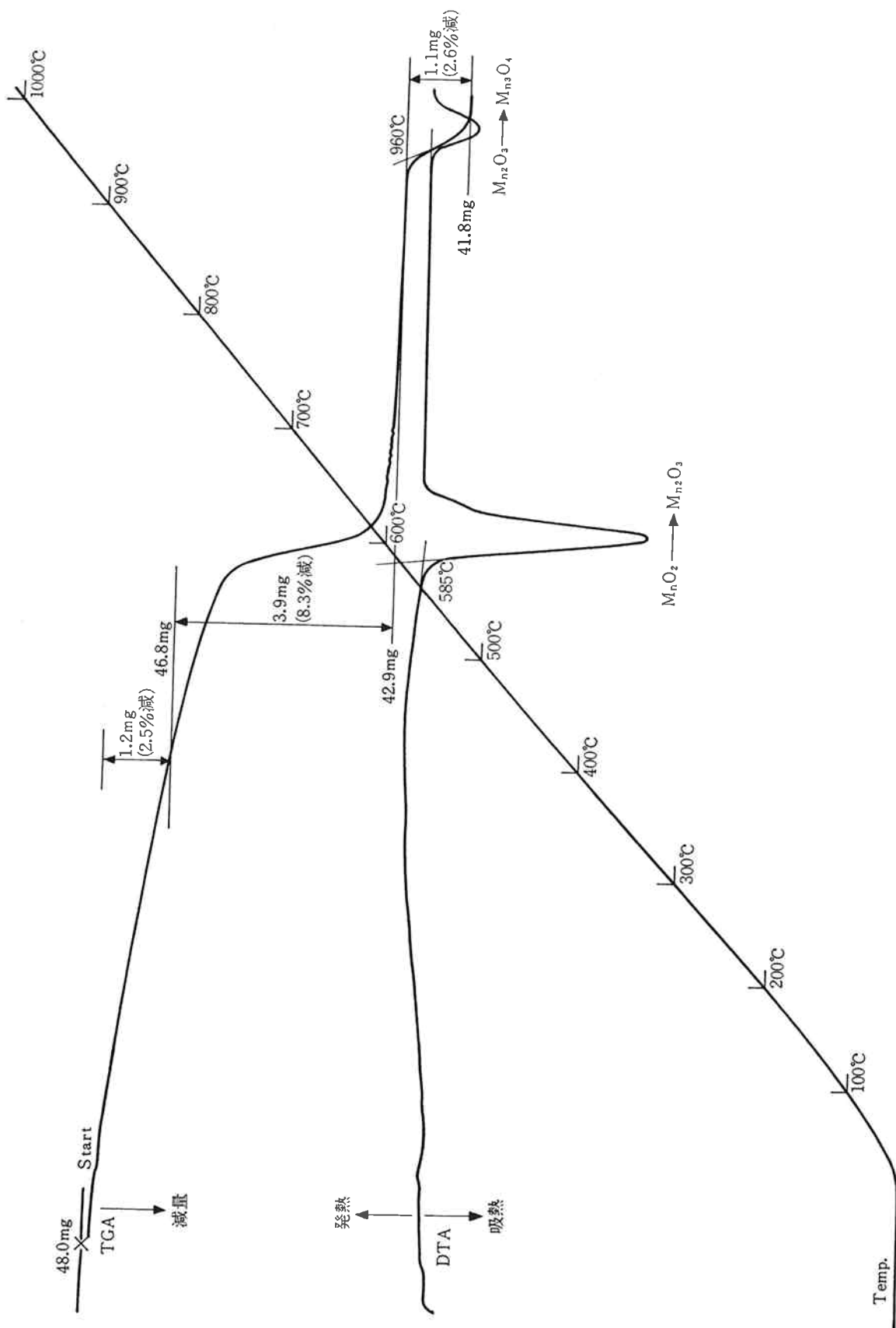


Fig. 2 示差熱分析および熱天秤分析 (2) No. 2 (化学品) 昇温速度 10°C/min

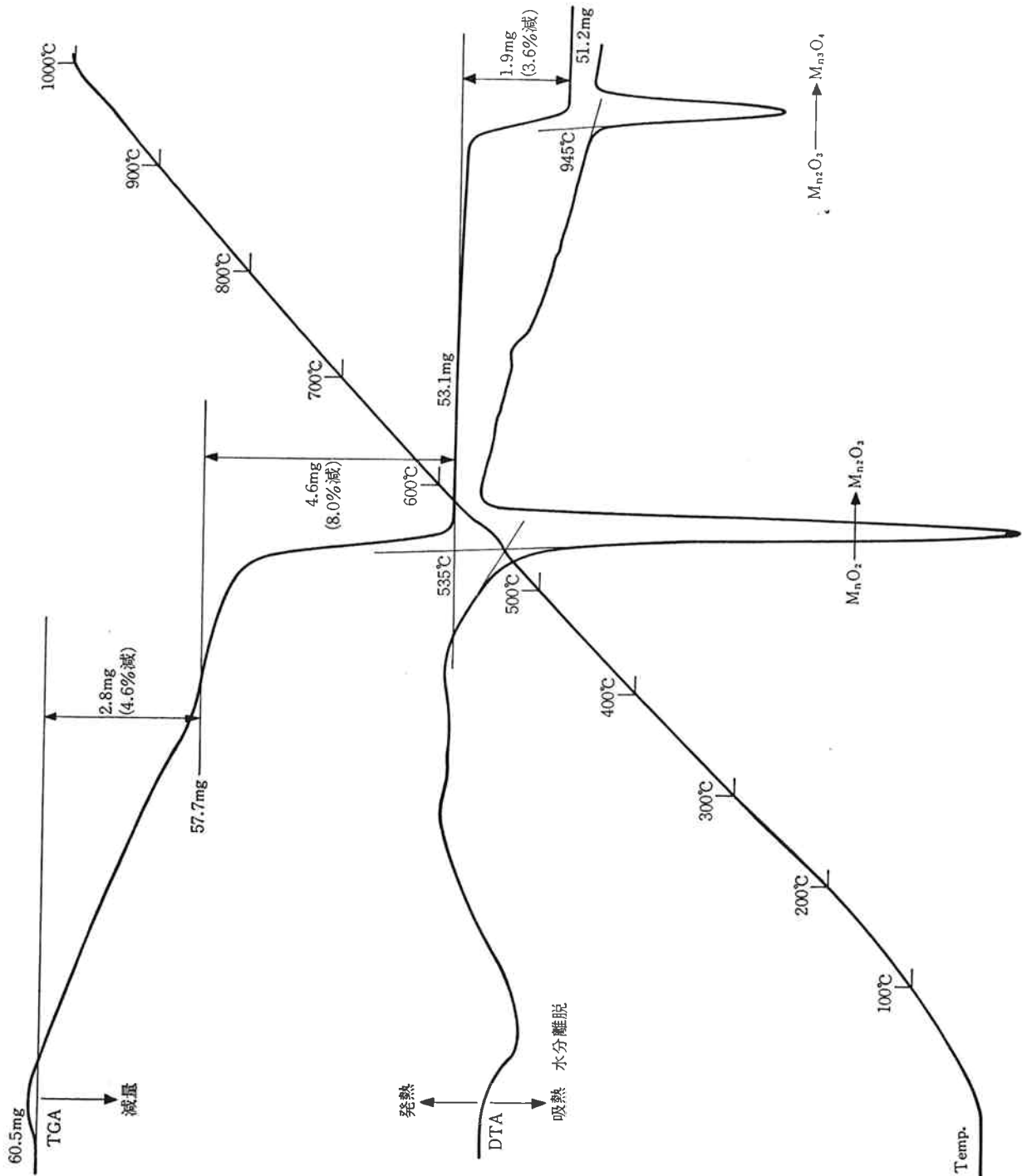


Fig. 2 示差熱分析および熱天秤分析 (3) No. 3 (電解品) 昇温速度 10°C/min

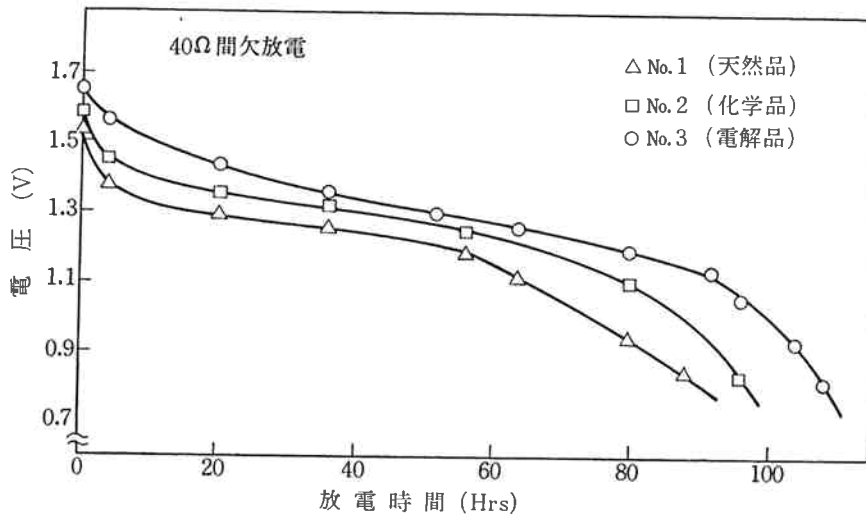
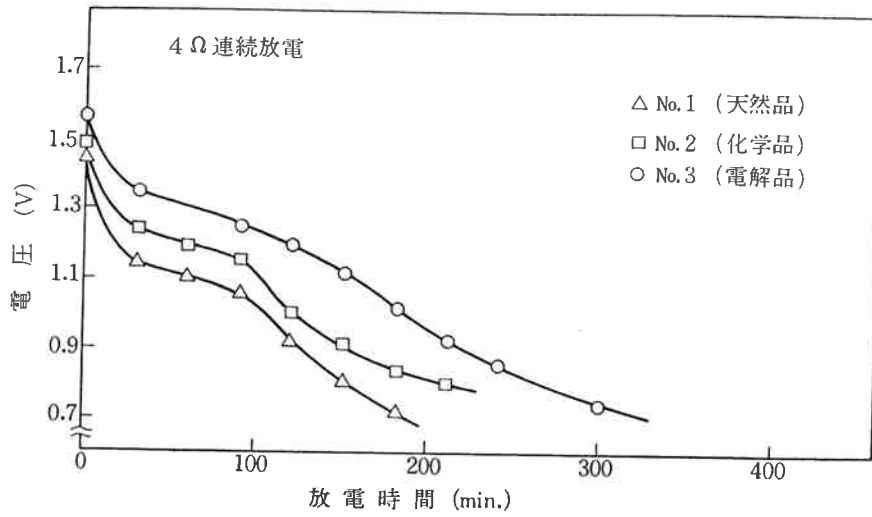


Fig. 3 単2型乾電池試験による放電曲線例

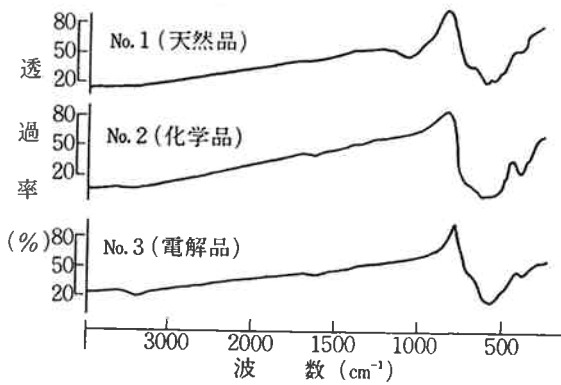


Fig. 4 赤外吸収スペクトル

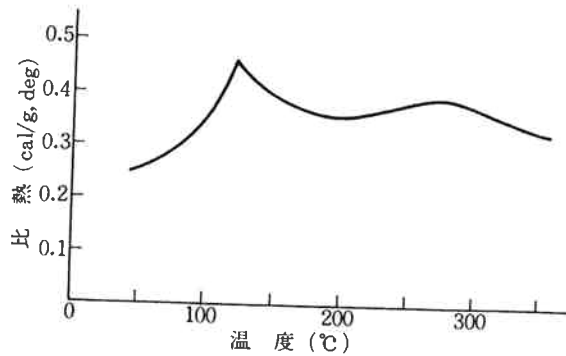


Fig. 5 電解品の比熱

(1) 比熱

測定例を Fig. 5 に示す。これには水分の放出による吸熱も含まれている。50~350°C の平均比熱は、 $0.33 \sim 0.38 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ である。

(2) 硬度

塊状試料について、ピッカース硬度計で測定したが、製造条件によって大巾に異なっている。通常は Hv300 程度であるが、柔らかい場合には 70~100、硬い場合には 450 にも達する。

(3) イオン交換能

二酸化マンガンにはイオン交換作用があり、多くの金属イオンを吸着する。測定例を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

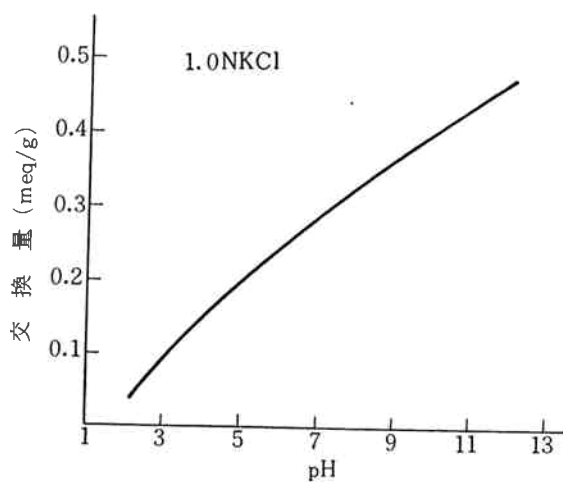


Fig. 6 電解品のイオン交換容量

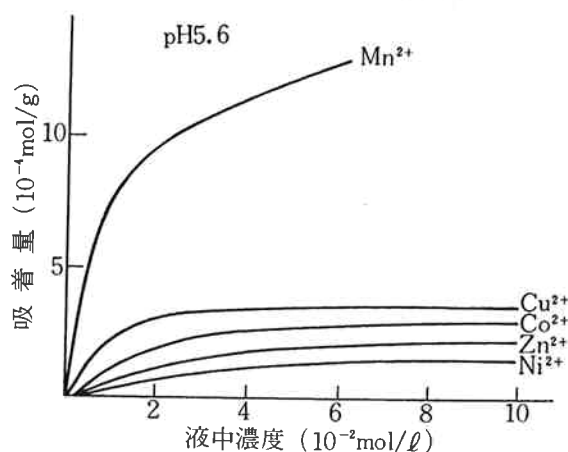


Fig. 7 電解品の吸着容量

文 献

- 1) 吉本文平；“鋳物工学”，技報堂，256—258 (1959).
- 2) 中島一郎；“電気化学”，21，367—375 (1953).
- 3) 日本化学会；“化学便覧基礎編 I, II”，丸善 (1966).
- 4) A. Kozawa and R. J. Brodd；*Manganese Dioxide Symposium*, 1, Cleveland 1975, (I. C. Sample Office).
- 5) “社内資料”.
- 6) 毛利，松田；“社内報告87-E-1011-02 (1973), 「電解二酸化マンガンの基礎物性」”.

その他参考文献

- J. W. Mellor；*Inorganic and Theoretical Chemistry*, (Longmans, Green and Co.), XII, 245-274(1953).
- J. C. Bailor Jr. et al；*Comprehensive Inorganic Chemistry*, (Pergamon Press), 3, 801-805(1973).
- 吉沢四郎他；“二酸化マンガンと電池”，日本乾電池工業会 (1971).
- 吉沢四郎；“電池ハンドブック”，電気書院 (1975).
- 毛利，松田；“社内報告87-E-1011-07 (1973), 「電解二酸化マンガンの電気化学特性について」”.