

湿電池における二酸化マンガンの放電特性に およぼす粒度の影響

杉 森 正 敏
毛 利 隆
溝 部 毅
辻 内 孝 文

The Effect of the Particle Size of Manganese Dioxide on the Discharge Behavior in a Wet Cell

Masatoshi SUGIMORI
Takashi MOHRI
Tsuyoshi MIZOBE
Takafumi TSUJIUCHI

The discharge behavior of manganese dioxide having various particle sizes was studied in a wet cell. At the initial stage of the discharge, the discharge curves were almost the same regardless of the particle size, but as the discharge proceeded further, the effect of the particle size appeared. In the alkaline electrolyte, the discharge potential of manganese dioxide having large particle size increased slightly after the rapid decrease, giving a distinct two-step discharge curve. Through the measurements of the influence of the alkaline concentration and the current density on the curves, and X-ray diffraction patterns of the discharge products, the potential increase was supposed to be due to the dissolution of the lower oxides into the electrolyte, with higher solubility at higher alkaline concentrations.

1. 緒 言

二酸化マンガンの活性度について、これまで種々の面から検討がなされてきているが、粒子の大きさと放電特性の関係についてはまだよくわかっていない。

電解二酸化マンガンの粒径と、BET法による表面積の関係について、福田等¹⁾は、150 μ 以下の大きさの粒子について、粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなると報告しており、一方小沢等²⁾は、平均粒径13 μ から200 μ までの粒子の比表面積はほとんど一定であると報告している。

またアルカリ液中での放電曲線におよぼす二酸化マンガンの粒径の影響に関しては、小沢等³⁾が、(1) MnO₂

→ MnO_{1.5} まではあまり差がないが、(2) MnO_{1.5} → MnO_{1.0} までは溶解した Mn (III) イオンを通しての反応であり、この反応は KOH 濃度が高く、したがって Mn (III) の溶解度が高い時のみ放電が可能で、粒径が小さくなるほど、また混合する黒鉛の量が多くなるほど放電量が多くなる。これは、細孔内部で生成した Mn (III) イオンは、粒子外面で生成した Mn (III) イオンに比べ、拡散して黒鉛に達するのが遅いため、みかけ表面積の大きい、即ち粒径の小さい二酸化マンガンほど放電量が多くなり、また粒子をとりまく黒鉛の量が多いほど放電量が多くなるためであると報告している。

我々は放電特性および放電機構と粒度の関係について、さらにくわしく知ることを目的として検討を行った。

2. 実験方法

測定に使用したセルは Fig. 1 に示したようなもので、二酸化マンガン粉末とアセチレンブラックまたは黒鉛をよく混合したものをこのセルの底に入れ、電解液少

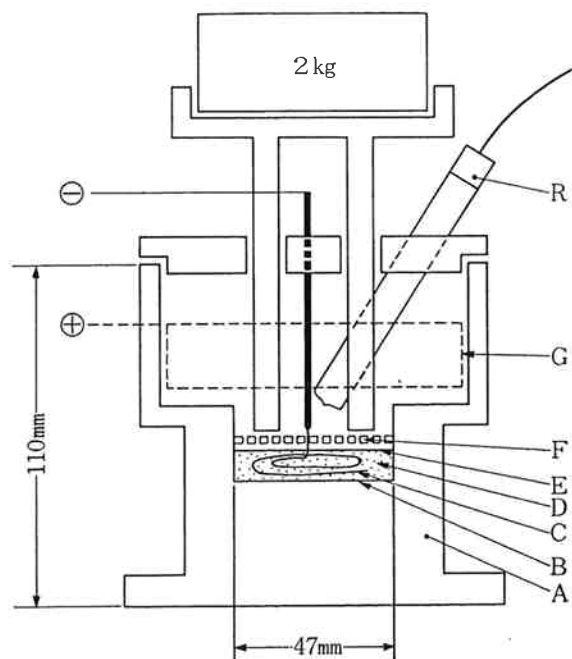


Fig. 1 Discharge cell.

- A : body of the cell, B : filter paper,
C : gold wire, D : cathode mixture,
E : filter paper,
F : perforated plastic disk, G : zinc anode,
R : reference electrode.

量を加えて練る。これにうず巻状に巻いた金線を入れ、その上に口紙、目皿をおき、2kgの重量をのせた押えで固定し、電解液を総量で150ml加える。陰極は亜鉛を使用し、定電流で放電を行った。

電解液は20% NH_4Cl —10% ZnCl_2 溶液、 KOH 溶液を用い、測定温度は 25°C で行った。

本実験の二酸化マンガンは、Ti極に電着させたブロックを、乳鉢で最大1mm程度の大きさに粉碎し、その 105μ 以上の粒子をとって再び乳鉢で粉碎し、ふるい分けしたものを使用した。

3. 実験結果

〔1〕比表面積

簡易表面積測定装置を用い、窒素吸着法により測定した比表面積値を Table 1 に示す。

$37\sim 149\mu$ の間ではほとんど一定の比表面積を示している。 37μ 以下の粒子と $210\sim 350\mu$ の粒子とでは、約20

Table 1 Surface area of MnO_2

Particle size of MnO_2	$<37\mu$	$37\sim 44\mu$	$53\sim 74\mu$	$105\sim 149\mu$	$210\sim 350\mu$
Surface area(m^2/g)	43.4	40.8	40.0	39.4	35.3

%の差がある。

〔2〕 NH_4Cl — ZnCl_2 溶液における放電曲線

20% NH_4Cl —10% ZnCl_2 溶液中で測定した放電曲線の1例を Fig. 2 に示す。この液はルクランシエ型乾電池に含まれる電解液に近い組成であるが、このままで

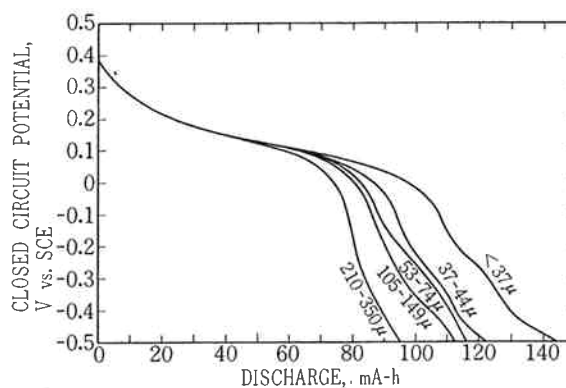


Fig. 2 Effect of particle size of MnO_2 on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 and 0.5 g of acetylene black were discharged at 10 mA in NH_4Cl — ZnCl_2 solution.

は放電が進行するにしたがって pH が上昇し、電位に影響をおよぼすので、これを防ぐため、アンモニア水であらかじめ pH を9にあげて使用した。陽極合剤は、二酸化マンガン0.5g、アセチレンブラック0.5gを混合して使用した。

放電曲線は、最初は粒径にかかわらずほとんど一致しているが、次第に粒度の粗い方が電位が早く低下する傾向がみられる。このことから、最初は電解液に接している全表面が放電にあずかっているものと考えられるが、ある程度放電が進行し、表面に低級酸化物が蓄積するにしたがって、次第に粒径の影響が大きくなってくると考えられる。

〔3〕1M KOH 溶液における放電曲線

電解液として1M KOH を用いた場合も同様に、はじめの部分では放電曲線はほとんど一致していて、粒径の影響はみられないが、放電が進行するにしたがい、粒径の大きい二酸化マンガンの電位が早く低下する傾向があらわれる (Fig. 3)。

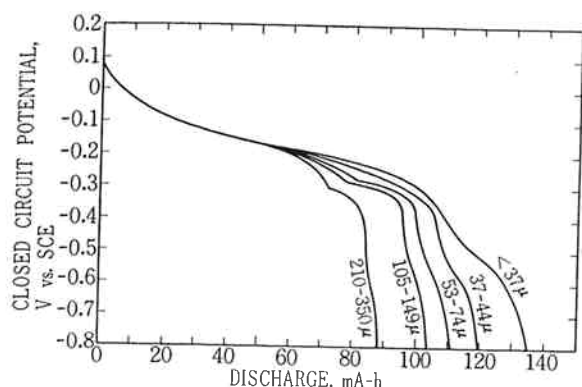


Fig. 3 Effect of particle size of MnO_2 on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 and 0.5 g of acetylene black were discharged at 10 mA in 1 M KOH.

〔4〕9M KOH 溶液における放電曲線

陽極合剤は MnO_2 0.5 g, アルカリ電池用黒鉛 0.5g を混合した。

この場合, Fig. 4 に示したように, 粒径が大きくなるといったん低下した電位がやや回復し, 2 段の放電曲線を示すという特異な現象がみられた。粒径が大になるほど第 1 段目の曲線が短くなり, 第 2 段目の電位が低くなっている。また 44μ 以下の粒子では, 第 2 段目の反応に続いて平坦部分がみられる。この部分は $MnO_{1.5} \rightarrow MnO_{1.0}$ の反応が起ると報告されている電位³⁾ とほぼ一致する。

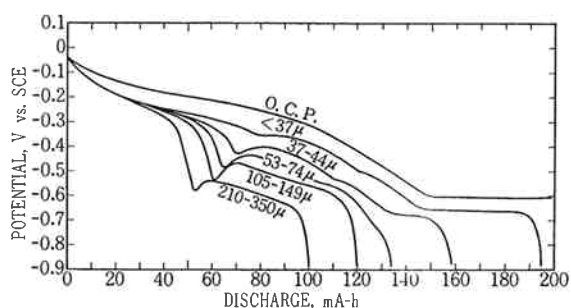


Fig. 4 Effect of particle size of MnO_2 on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 and 1 g of graphite were discharged at 10 mA in 9 M KOH.

このような 2 段の放電曲線は, International Common Sample* のうち電解二酸化マンガンをつるい分けして, 53μ 以上の粒子を用いて測定すると, いずれにもみられる。

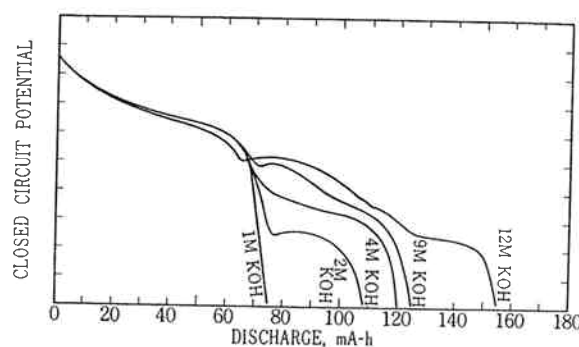


Fig. 5 Effect of KOH concentration on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 ($53-74\mu$) and 1 g of graphite were discharged at 10 mA.

〔5〕放電曲線におよぼすアルカリ濃度の影響

このような放電曲線はアルカリ濃度とどのような関係があるかをみるため, アルカリ濃度を変えて測定を行った。Fig. 5 は $53-74\mu$ の粒子を用いて測定した結果で, アルカリ濃度が違えばそれに応じて電位が変るが, 開始電位が一致するようにずらして書いてある。

この図で 1~9M KOH の範囲では第 1 段目の部分はほとんど同じであり, アルカリ濃度の影響はみられないが 2 段目の曲線は 2 M 以上の濃度の液で観察され, KOH 濃度が高くなるにつれてその電位が高くなると共に, 曲線が延びる傾向がみられる。12M KOH では 1 段目の部分が短い, これは液の粘度が非常に高いために, 細孔内部にまで液が入りにくいためと思われる。この場合には最後に平坦部分があらわれている。

このように電位がいったん落ちてから回復するのは, 表面に蓄積した低級酸化物がアルカリに溶解, 除去されて新しい表面が現れるためであり, アルカリ濃度が高くなるほどその溶解度が高くなる結果, 2 段目の電位が高くなり, また長く延びるものと考えられる。

〔6〕放電曲線におよぼす電流密度の影響

$105-149\mu$ の粒子の場合, 5 mA および 10 mA の放電では, 電位がいったん落ちてから回復する 2 段の曲線が得られるが, 1 mA では落ち込みがみられず, また最後に平坦部分が現れている (Fig. 6)。 $210-350\mu$ になると 1 mA でも落ち込みが観察される (Fig. 7)。一方 Fig. 4 に示したように, 37μ 以下の粒子では 10 mA の放電でも落ち込みがみられない。これらの結果から低級酸化物の蓄積速度が粒子の大きさによって変わるものと思われる。

* 世界共通の試料を用いて, 研究・試験を行おうという目的で集められた試料で, 11種類あり, 電解二酸化マンガン 6 種類, 化学的に合成した二酸化マンガン 3 種類, 天然二酸化マンガン 2 種類からなる。

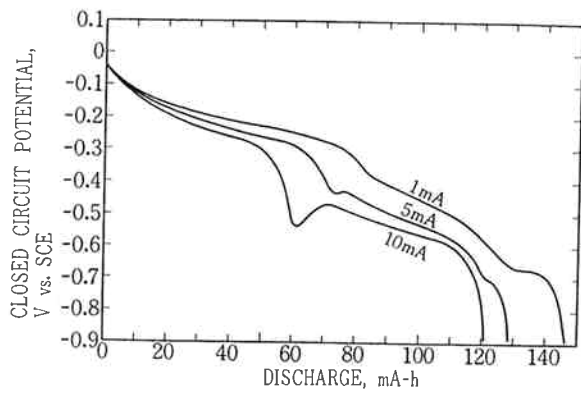


Fig. 6 Effect of current density on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 (105-149 μ) and 1 g of graphite were discharged in 9 M KOH.

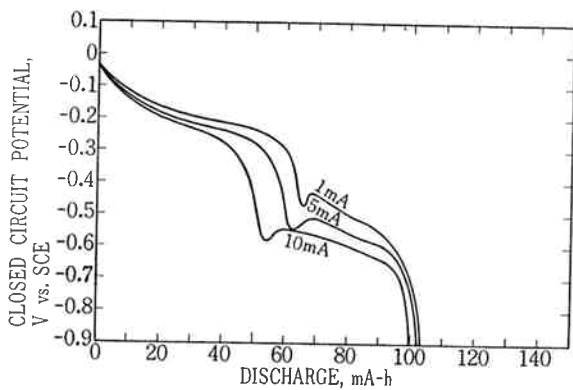


Fig. 7 Effect of current density on the discharge. The cells containing 0.5 g of MnO_2 (210-350 μ) and 1 g of graphite were discharged in 9 M KOH.

[7] 放電生成物のX線回折図

一定時間放電後、放電生成物を取り出して十分に水洗し、70°Cで乾燥してX線回折図を測定した。

9M KOH 中で 10 mA で放電した場合、10時間程度まではもとの γ - MnO_2 の回折が次第に低角側に移行していくとともに強度が弱まっていき、12.5~15時間で不明瞭な新しい回折が現れる (Fig. 8 A~G)。この不明瞭な回折は、 γ - MnO_2 の110面の回折が弱干残っている以外は、 γ - $MnOOH$ のそれとほぼ一致するようである。17.5時間放電すると、37 μ 以下および37~44 μ の粒子では Mn_3O_4 の回折が得られたが (Fig. 8 H)、53~74 μ の粒子ではこのような回折はみられず、15時間放電した場合と同様の回折が得られた。

NH_4Cl - $ZnCl_2$ 溶液、1M KOH では、15時間放電までは 9M KOH での結果と同様であったが、37 μ 以下の粒子を17.5時間放電しても、 Mn_3O_4 の回折はみられず、 γ - $MnOOH$ らしい回折が得られた。

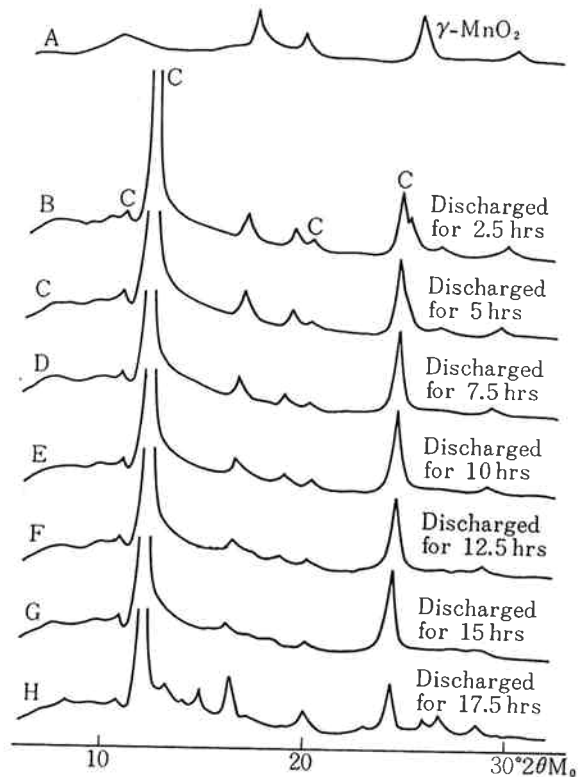


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the products discharged at 10 mA in 9 M KOH.
C : Diffractions by graphite

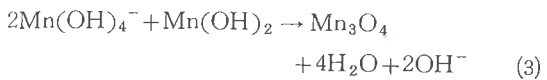
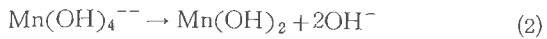
4. 考 察

以上の結果から、電解二酸化マンガンの放電は、最初は電解液に接しているすべての面で行われ、生成した低級酸化物は固相内に拡散する。この段階では粒径による影響はほとんどないが、放電が進行し、表面に低級酸化物が蓄積するにしたがって表面の抵抗が高くなるため、電流分布にかたよりが生じ、カーボンと接触している点近傍の電流密度が高くなるものと思われる。粒子が粗いほどカーボンとの接触点は少ないので、その近傍の電流密度が高くなり、その部分の低級酸化物の量が多くなって電位は低下するが、アルカリ電解液中では低級酸化物の溶出が起こる結果、電位がやや回復する現象がみられるものと思われる。

アルカリ電解液中でみられる第2段目の放電曲線の部分では、低級酸化物は固相内部への拡散と、電解液中への溶出とによって消失する。粒子が粗い場合、あるいは粒子が細かくとも電流が大きい場合には、 $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ の反応も一部起こり、溶出した $Mn(III)$ はその過程で消費されるものと思われる。

アルカリ濃度の高い電解液では、粒子が細かい場合や粒子が粗くとも電流の小さい場合、溶出したイオンを通

して Mn (III) → Mn (II) の反応が、第2段目に続いて平坦部分で起るものと思われる。このような場合、Mn₃O₄ 相が現れるのは、Mn (III) イオンの還元によって生成した Mn(OH)₂ が Mn (III) イオンと反応して、例えば



のようにして生成するものであろうと推定した。

以上のような考えにもとづき、37 μ以下の粒子を 9M KOH 中 10 mA で15時間放電し、放電生成物を、別に硫酸マンガン溶液を加えた 9M KOH 中に入れて攪拌した。生成物は Mn₃O₄ の回折を示した。

また、硫酸マンガン溶液に過酸化水素水とアルカリを加えて γ-MnOOH を別途合成し、これを硫酸マンガン溶液を加えてある 9M KOH および 1M KOH に入れて攪拌した。X線回折図を測定した結果、9M KOH から得られた生成物は、完全に Mn₃O₄ の回折を示したが、1M KOH から得られた生成物は、γ-MnOOH と Mn₃O₄ の混合した回折を示した。これらの結果は上述の推定を支持するものと思われる。

アルカリ電解液における二酸化マンガンの放電に関して、Cahoon および Korver⁴⁾ は、生成物のX線回折および化学分析により、放電は次の3段階で進行すると述べている。すなわち、まず MnO₂ が Mn₄O₇ と Mn(OH)₂ に還元される。次いで Mn₄O₇ が Mn₃O₄ と Mn(OH)₂ に還元され、最後に Mn₃O₄ が Mn(OH)₂ に還元される。

Bell および Huber⁵⁾ は還元反応を次の3段階に分けることが出来るとし、

- 1) MnO₂ → MnO_{1.7} 均一相
- 2) MnO_{1.7} → MnO_{1.47} 不均一相
- 3) MnO_{1.47} 以下 不均一相

MnO_{1.7} は MnOOH 構造を有し、MnO_{1.47} は γ-Mn₂O₃ 構造を有していると述べている。

小沢等^{2,3,6~10)}は、還元は2段階で進行すると報告している。

第1段: MnO₂ → MnOOH

電子とプロトンが γ-MnO₂ の格子内に入り、プロトンの固相内拡散により、均一固相還元が進行する。

第2段: MnOOH → Mn(OH)₂

これは最初に述べたように、アルカリ濃度が高い時に進行し、不均一反応である。

Boden 等¹¹⁾は、還元は次の3段階によって進行するという結論を得た。まず MnO₂ が還元され、非晶質の中間体 MnO_{2-n}(OH)_n を生ずる。更に還元が進行し、プロトンが飽和に達すると、Mn₃O₄ の形で再結晶する。最後に -0.4 V vs. NHE 以下では MnO_{2-n}(OH)_n が Mn(OH)₂ に再結晶する。

Gabano 等¹²⁾は、γ-MnO₂ は MnO_{1.75} まで均一相で還元され、MnO_{1.75} 以下では γ-Mn₂O₃ と同じ構造を有する相が現れると報告している。

これらの報告では、MnO₂ から MnO_{1.5} (MnOOH) まで1段の放電曲線が示されているが、これは細かい粒子が用いられているため、粗い粒子でみられる第1段と第2段の曲線がスムーズにつながって一段の放電曲線として現れたのであり、実際は曲線の途中から低級酸化物の溶出が起っているとと思われる。

なお先に述べたように、粗い粒子を用いて得られる2段の放電曲線は、International Common Sample のすべての電解二酸化マンガンで得られるが、化学的に製造した二酸化マンガンや、天然二酸化マンガンでは観察されない (Fig. 9)。このことから、低級酸化物の溶解速

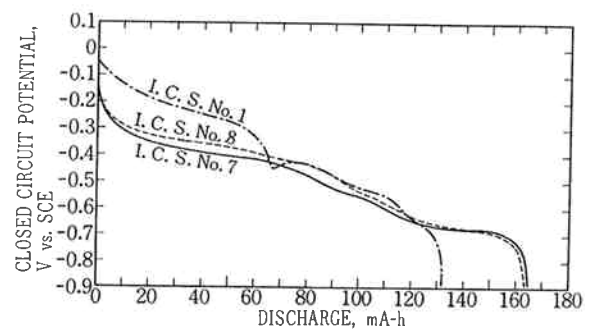


Fig. 9 Discharge curves measured with various kinds of MnO₂. The cells containing 0.5 g of MnO₂ and 1 g of graphite were discharged at 10 mA in 9M KOH. No. 1: Electrolytic MnO₂, No. 7: Natural MnO₂ ore, No. 8: Chemically prepared MnO₂

度が、二酸化マンガンの性質によって異なることが予想される。そうだとすれば、アルカリ液における二酸化マンガンの活性度の重要な要素として、プロトンの固相内拡散の速度だけでなく、低級酸化物の溶解速度も考える必要がある。

5. ま と め

電解二酸化マンガンの放電特性におよぼす粒度の影響を、湿電池によって検討した。NH₄Cl-ZnCl₂ 溶液、1M KOH 溶液中では、ある程度放電が進行すると、粒

径の大きい二酸化マンガンほど早く電位が低下する傾向がみられた。9M KOH 溶液中では、粒径が大きくなると、いったん低下した電位が回復し、2段の放電曲線が得られた。放電曲線におよぼすKOH濃度の影響、放電々流の影響や、生成物のX線回折図の測定により、次のように推定した。

放電の初期の段階では、電解液に接しているすべての面で放電が起るが、ある程度放電が進行すると、表面の抵抗が高くなり、カーボンと二酸化マンガンとの接触点近傍の電流密度が高くなる。したがって粒径が大きくなるほど電位が早く低下するようになるが、アルカリ液中では低級酸化物が溶出するた、電位がやや回復し、2段の放電曲線を示す。この段階では低級酸化物は固相内部への拡散と電解液中への溶出によって除去される。アルカリ濃度が高くなると、粒子が細かい場合や電流が小さい場合、放電曲線の最後に平坦部分がみられ、ここでは溶出したイオンを通して $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ の反応が起り、 $Mn(III)$ イオンと $Mn(OH)_2$ との反応によって Mn_3O_4 が生成すると考えられる。

文 献

- 1) 福田, 平井, 真鍋; *National Technical Report*, 5, 127 (1959).
- 2) A. Kozawa and J.F. Yeager; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1003 (1968).
- 3) A. Kozawa and R.A. Powers; *J. Electrochem. Soc. Japan*, **37**, 31 (1969).
- 4) N.C. Cahoon and M.P. Korver; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 745 (1959).
- 5) G.S. Bell and R. Huber; *ibid.*, **111**, 1 (1964).
- 6) A. Kozawa and J.F. Yeager; *ibid.*, **112**, 959 (1965).
- 7) A. Kozawa and R.A. Powers; *ibid.*, **113**, 870 (1966).
- 8) A. Kozawa, T. Kalnoki-Kis and J.F. Yeager; *ibid.*, **113**, 405 (1966).
- 9) A. Kozawa and R.A. Powers; *Electrochemical Technology*, **5**, 535 (1967).
- 10) A. Kozawa and R.A. Powers; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 122 (1968).
- 11) D. Boden, C.J. Venuto, D. Wisler and R.B. Wylie; *ibid.*, **114**, 415 (1967).
- 12) J.P. Gabano, B. Morignat and J.F. Laurent; *Electrochemical Technology*, **5**, 531 (1967).