

# 電解二酸化マンガン

小柴淳治

## Electrolytic Manganese Dioxide

Junji KOSHIBA

Of various oxides of manganese used for dry cells, electrolytic manganese dioxide (EMD) is characterized by its excellent discharge performance. Toyo Soda produces 2,000 tons per month of EMD and its quality is highly evaluated among dry cell makers at home and abroad. In this article, existing manufacturing processes, crystal structures, and electrochemical characteristics of EMD are briefly described.

### 1. はじめに

乾電池に使われる二酸化マンガンは、電解品、化学品、天然品、あるいはそれらの幾つかを混合したものであるが、放電性能を向上させる場合や、小型電池の場合には最も優れた放電性能をもっている電解品を使うほかない。

しかし、今日は電解品を使用する乾電池の品種も多様化してきており、その性能もまた日進月歩で改善され向上している。したがって、乾電池の主原料である電解品に要求される品質も多岐にわたってきており、この要求に的確に対応できる電解品を開発することが肝要となってきた。

ここでは、乾電池材料として優れている電解二酸化マ

ンガンを、結晶構造、電池向けに要求される特性への対応、製法から論じた。

### 2. 二酸化マンガンの種類と結晶構造

二酸化マンガンは酸素とマンガンからなる結晶質の化合物で、天然品や合成品として30種類以上知られているが、化学量論的に一定の組成をもっているものは少ない。その上、いずれも結晶性が悪く、しかも幾つかの変態が存在し、結晶相によって電池材料としての活性度が大きく異なる。これが二酸化マンガンの特徴である。

各種の二酸化マンガンのうちで幾つかの構造は明らかにされており、代表的なものを Table 1 に示した。これらの結晶は4価のマンガンイオンが酸素イオン（例えば

Table 1 Crystallographic Data for Selected Oxides of Manganese

Mineral or Compound	Approximate Formula	Crystal Class (Space Group)	Cell Parameters Å	Structural Features
Pyrolusite ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ )	$\text{MnO}_2$	tetragonal ( $P4_2/mn2$ )	$a_0=4.39$ ; $c_0=2.87$	[1×1] tunnels
ramsdellite	$\text{MnO}_2$	orthorhombic ( $Pbnm$ )	$a_0=4.53$ ; $b_0=9.27$ ; $c_0=2.87$	[2×1] tunnels
nsutite ( $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ )	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+})(\text{O}, \text{OH})^2$	hexagonal	$a_0=9.65$ ; $c_0=4.43$	domains of [1×1] and [2×1] tunnels; cations disordered
$\epsilon$ - $\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2$	hexagonal	$a_0=2.80$ ; $c_0=4.45$	
hollandite ( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ )	$(\text{Ba}, \text{K})_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	tetragonal ( $I4/m$ ) or monoclinic ( $P2_1/n$ )	$a_0=9.96$ ; $c_0=2.86$  $a_0=10.03$ ; $b_0=5.76$ ; $c_0=9.90$ ; $\beta=90^\circ 42'$	
cryptomelane	$\text{K}_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	tetragonal ( $I4/m$ ) or monoclinic ( $I2/m$ )	$a_0=9.84$ ; $c_0=2.86$  $a_0=9.79$ ; $b_0=2.88$ ; $c_0=9.94$ ; $\beta=90^\circ 37'$	[2×2] tunnels
romanèchite (psilomelane)	$(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	monoclinic ( $A2/m$ ) or orthorhombic ( $P2_12_12$ )	$a_0=9.56$ ; $b_0=2.88$ ; $c_0=13.85$ ; $\beta=92^\circ 30'$  $a_0=8.254$ ; $b_0=13.40$ ; $c_0=2.864$	[3×2] tunnels and higher dimensions

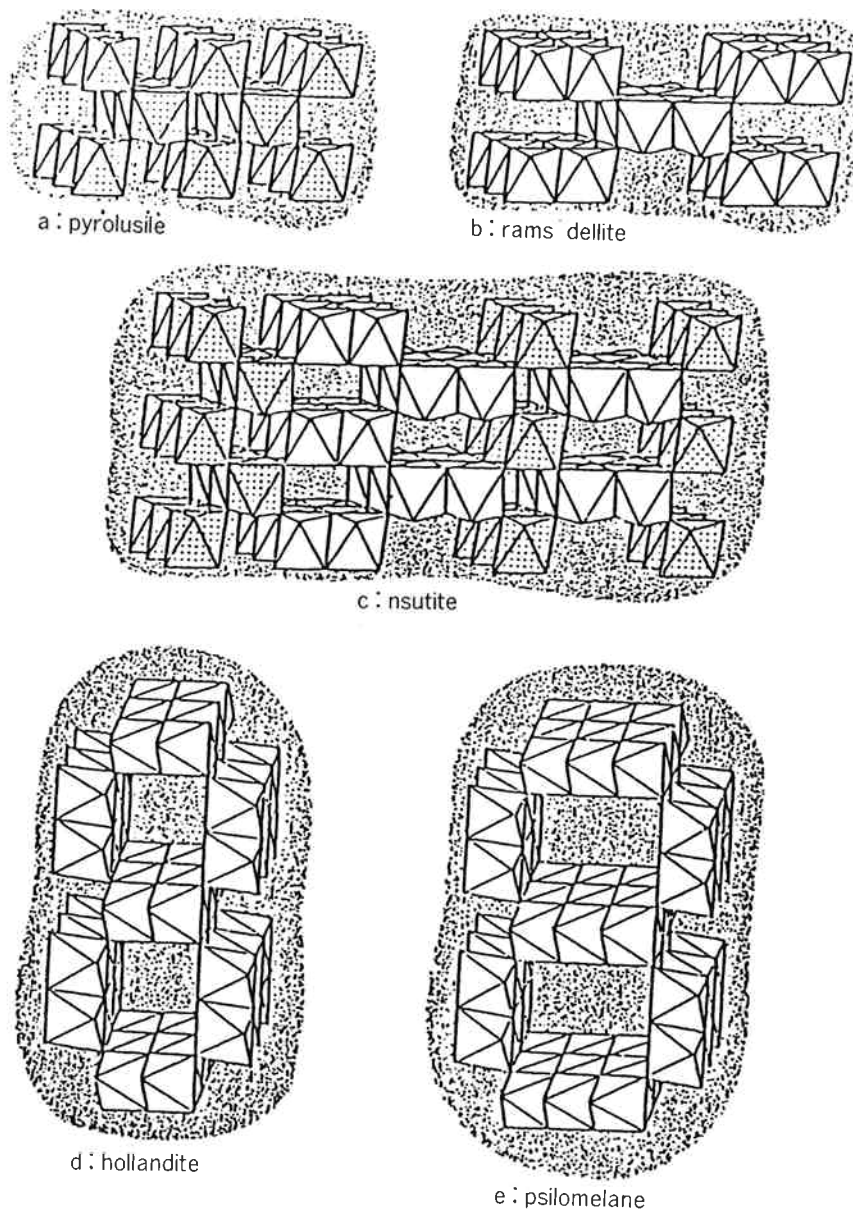


Figure 1 Tetravalent manganese oxides with tunnel structures. Infinite chains of linked  $[\text{MnO}_6]$  octahedra form networks of tunnels or holes of different dimensions in these ideal structure-types.

- (a) pyrolusite  $[1 \times 1]$  tunnels
- (b) ramsdellite,  $[1 \times 2]$  tunnels
- (c) nsutite, random intergrowth of  $[1 \times 1]$  and  $[1 \times 2]$  tunnels
- (d) hollandite,  $[2 \times 2]$  tunnels with  $\text{Ba}^{++}$  or  $\text{K}^+$
- (e) psilomelane,  $[3 \times 2]$  tunnels with  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{++}$  or  $\text{Co}^{++}$

$O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ) をリガンドとして配位した正八面体の基本単位 ( $MnO_6$ ) が連結したネットワークからできている。<sup>1)</sup>

これらの正八面体が隣接するものとお互いに縁を共有する形で連結した1重鎖でC軸と平行に走っているトンネル構造 (1×1) のネットワークを形成しているのが Fig. 1-a に示した Pyrolusite ( $\beta$ - $MnO_2$ ) である。また、正八面体が縁を共有する形で2個連結した2重鎖でやはりC軸と平行に走っているトンネル構造 (1×2) のネットワークをもっているのが Fig. 1-b に示した ramsdellite である。これらの Pyrolusite 構造と ramsdellite 構造がランダムにインターグロース (intergrowth) したものが  $\gamma$  相の二酸化マンガンであり、天然には nsutite として存在する (Fig. 1-c)。また  $\alpha$ -相は正八面体の二重鎖が2×2の形で連結し、やはりC軸の方向と平行に走るトンネル構造をもちこのトンネルの中にカリウムイオン、鉛イオン、バリウムイオンなどが入っている (Fig. 1-d)。このイオンの種類によって、例えばカリウムイオンでは cryptomelane、鉛イオンの場合は coronadite、バリウムイオンの場合は hollandite というように同じ  $\alpha$  相でも鉱物名が異なる。

二酸化マンガンの中で最も安定な結晶相は  $\beta$  相であって酸化度が最も高い。他の結晶相は空气中で約 400°C に加熱処理することによって  $\beta$  相に移行できる。また、三二酸化マンガンや四三酸化マンガンカリウムイオン、アンモニウム、ルビジウムイオンなどの陽イオンを含む稀硫酸の中で加熱すると夫々この陽イオンをもった  $\alpha$  相が生成する。<sup>3)</sup>

電解二酸化マンガンは nsutite と類似した構造をもちており  $\gamma$  相とする説が一般である。最近の研究において  $\epsilon$ - $MnO_2$  とする説が出されている。<sup>4)</sup>

### 3. 乾電池向けに要求される特性と電解二酸化マンガン

電池における二酸化マンガンの放電特性がどのような因子によって決定されるか詳細は明らかでないが、放電のメカニズムは結晶中へのプロトンの拡散や電子の伝導をベースに構成されていると考えられている。従って、この考え方を前提とすると拡散や伝導がより容易に進む二酸化マンガンが放電性能が良い優れた二酸化マンガンといえる。

Pyrolusite や ramsdellite のように純粋の単鎖または二重鎖の構造をもつマンガン酸化物では、結晶子個々の中へのプロトンの拡散性が小さく電池活性が劣る。<sup>5)</sup> しかるに、ramsdellite と Pyrolusite のインターグロースした結晶である nsutite ( $\gamma$ - $MnO_2$ ) やこれと類似した電解二酸化マンガンは電池材料として活性である。また、Pyrolusite や ramsdellite は無水物であるが、nsutite や電解品はかなりの結合水を含有し、Fig. 2 にみるように電解品には構造の欠陥が存在している。

このようなことからみると、nsutite や電解品は構造の欠陥をもち、この欠陥すなわちボイドに結合水が存在しており、この結合水によって二酸化マンガンの放電に必要なプロトンが結晶子個々の中に容易に拡散するものと考えられる。

このボイドは電解条件によっておそらく形や大きさが

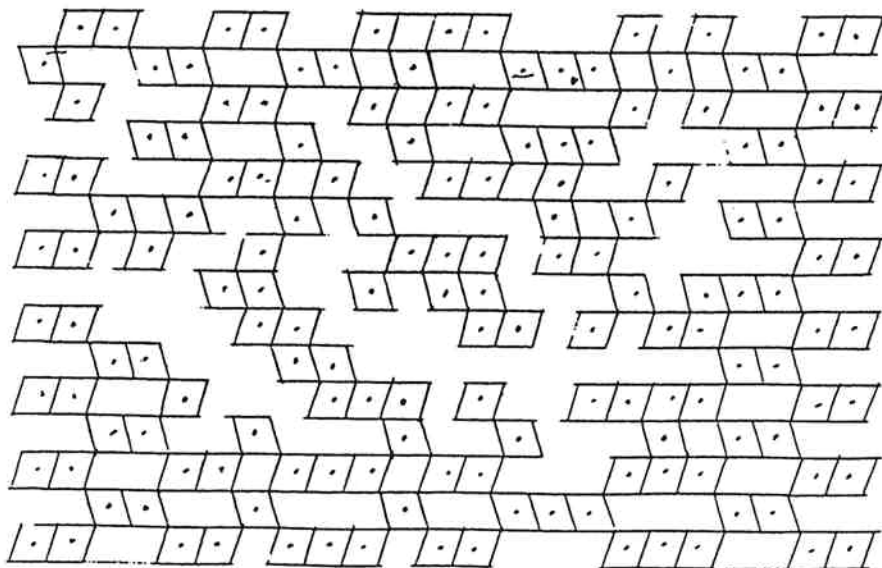


Fig. 2 Sketch of EMD structure. The structure is viewed from the tunnel direction. Each diamond-shaped box represents a single chain of octahedra.

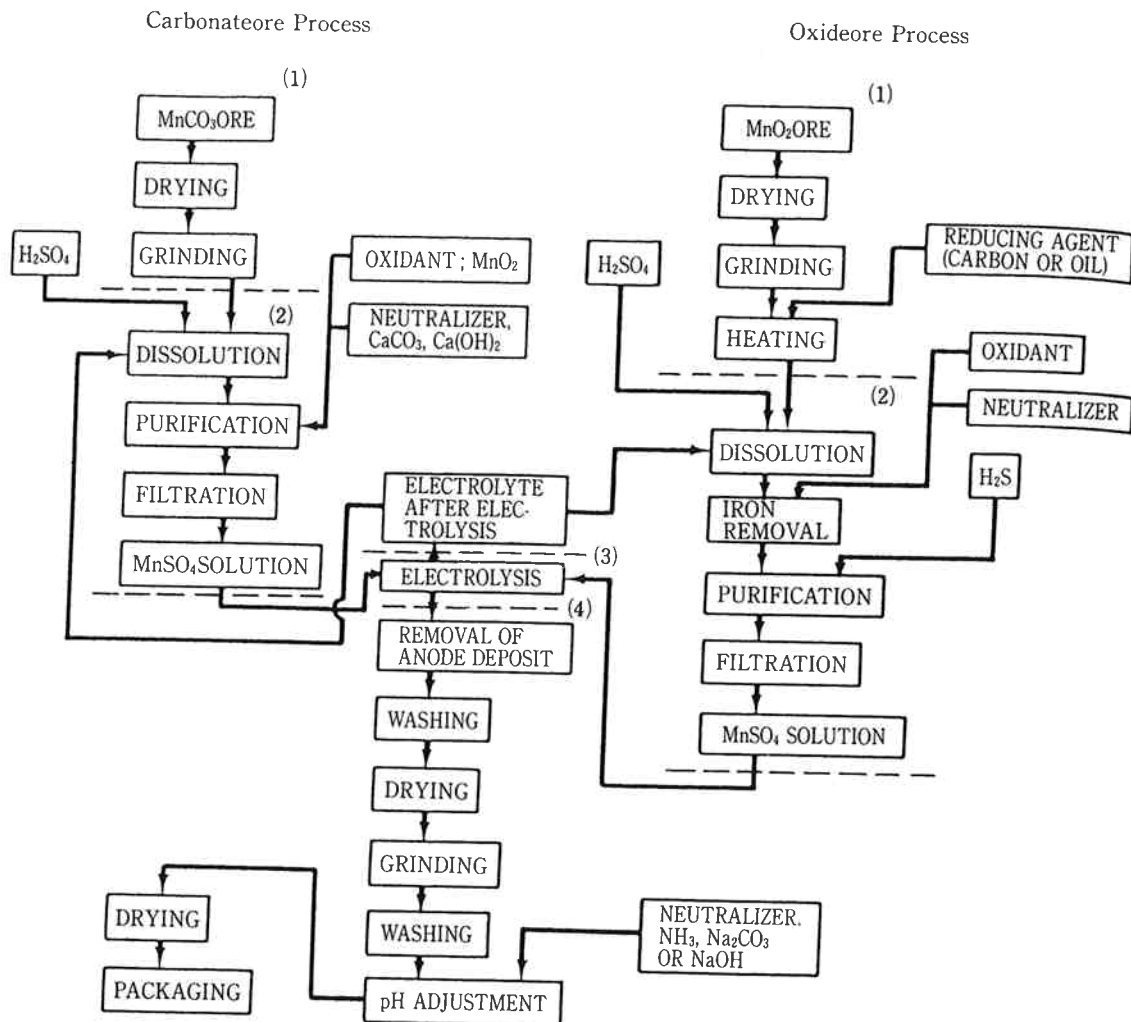


Fig. 3 Flow diagram of EMD production process from MnCO<sub>3</sub> or MnO<sub>2</sub> ore  
 (1) Ore treatment process  
 (2) Dissolution & Purification process  
 (3) Electrolysis process  
 (4) Finishing process

変わるのであろうし、したがって結合水量もまた電解条件によって差を生じるものと推定される。このようなボイドと結合水をもつ電解品は本質的に放電反応の促進機構を内蔵しているわけで、基本的に電池用としてすぐれた性能をもっていると考えられる。

また、電解二酸化マンガンは板状に陽極に付着析出するため、その後の加工に自由性があり、PH 調整、粒度の選定、粒子の表面状態など要求される電池材料の姿に幅広く対応できるのが特徴である。

このため、それぞれノウハウとして独自の電池製造技術をもっている乾電池メーカーは自分の技術に適合し、優れた放電特性を示す条件の二酸化マンガンを選べるわけであり、最も優れた電池材料となっているのである。

#### 4. 電解二酸化マンガンの製法

現在、日本で生産されている二酸化マンガンの殆んどが硫酸マンガンからの電解品であり、外国でも大同小異の工程と考えられる。

原料鉱石としては炭酸マンガン鉱や酸化マンガン鉱が使われている。工程の概要は Fig. 3 に示したように 4 工程からなる。

##### 〔1〕 原料処理工程

原料鉱石を乾燥、粉碎して硫酸に溶けやすくする工程である。炭酸マンガンを使用する場合はそのままでもよいが、酸化鉱を使用する場合は乾燥、粉碎後、重油やカーボン混せてキルンで約 1000°C に加熱して硫酸可溶性の酸化マンガン (MnO) にする。

〔2〕 溶解精製工程

前処理した鉱石を硫酸に溶かし、同時に溶出した鉱石中の鉄を石灰などで中和・沈殿させ、他の不溶残分とともに汙別除去し高純度の硫酸マンガ溶液を得る工程である。

〔3〕 電解工程

硫酸マンガ溶液を電解酸化して陽極板上に二酸化マンガンを付着析出させる。陽極板には炭素、鉛などを用いてもよいが、できるだけ不純物の混入を避ける目的で最近チタンを使用する例が多くなった。

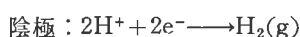
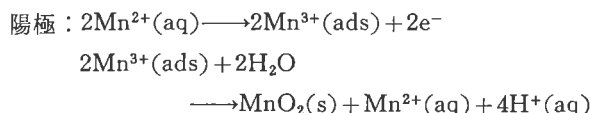
通常の電解条件は、陽極により異なるが電流密度：0.8~1.3A/dm<sup>2</sup>、硫酸マンガ濃度：50~100g/l、硫酸濃度：15~70g/l、温度：90℃以上である。

〔4〕 製品処理工程

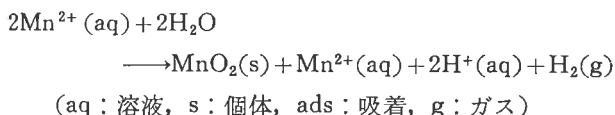
陽極から剝離した二酸化マンガンは板状で、しかも電解液を吸蔵しているの、そのままでは製品にならない。そのために、剝離した板状の二酸化マンガンを洗浄し、粉碎する。そして、乾電池に使用する場合はカセイソーダ、炭酸ソーダ、アンモニアなどで中和する。このPH値は通常乾電池メーカーの要望できる。

余分の付着水分を除去するために乾燥するが、通常3%程度以下の付着水分に調節する。

電解反応は次のようなものと考えられている。



全体としては：



すなわち、2価のマンガニオンは陽極で3価に酸化されて陽極に吸着し、これが加水分解して二酸化マンガと2価のマンガニオンが生成する。前者は陽極に付着し、後者は溶液に戻る。この際に、溶液中の不純物は陽極に付着生成する二酸化マンガに容易に取り込まれて不純物含有の原因となる。

また、溶液の硫酸濃度も二酸化マンガの活性度に関係する。加水分解反応で水素イオンが生成するため当然と考えられ、酸性度は加水分解反応速度と関係し結晶のサイズと構造の欠陥を左右する。温度も亦同じような影響をもつといえる。

製品の水分は二酸化マンガの陽イオンの欠陥と関係する<sup>6)</sup>という考えがある。また、100~250℃の加熱で離脱する水分は結合水と考えられ、結合水の量と活性化エネルギーが大きいと電解二酸化マンガの平衡電位が高くなる。<sup>7)</sup>

5. 電解法の長所と製品の特性

二酸化マンガの工業的製法には、電解法他に化学合成法がある。通常、化学合成法では最終製品である電池用二酸化マンガをできるだけ低コストで生産するために、その過程においていくつかのマンガ製品を副生するようにしている。この工程では、電池用二酸化マンガはマンガ製品製造システムの一つとして存在する

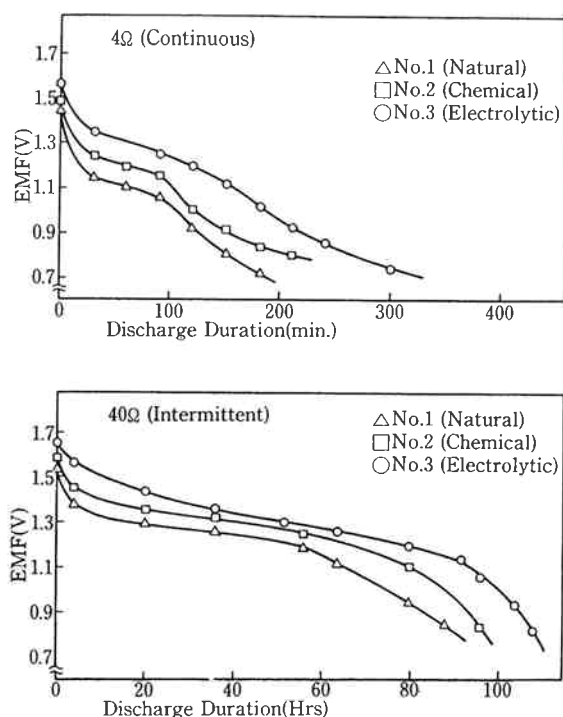


Fig. 4 Discharge diagrams of LR14 batteries

Table 2 Chemical compositions of manganese dioxides

No.		Mn	MnO <sub>2</sub>	Ca + K	Ca + Mg	Havey metal	C	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	-H <sub>2</sub> O	+H <sub>2</sub> O
1	Matural	53.8	81.1	0.32	0.26	0.24	0.26	8.97	0.01	0.74	2.69
2	Chemical	60.4	92.9	0.13	0.33	0.04	0.23	0.10	0.29	2.32	2.14
3	Electrolytic	60.1	92.0	0.22	0.02	0.02	0.06	0.02	0.86	2.48	3.16

-H<sub>2</sub>O : adsorbed water

+H<sub>2</sub>O : Combined water

ため、低コスト化を図れる一方、量産化は他のマンガン製品とのバランスで決めなければならないという制約を受ける。したがって工程の有効利用にも品質と同様重点をおかざるを得ない。これに対し電解法は高品質の二酸化マンガンを単品で製造することが可能であり、工程も簡潔で更に中間原料である高純度硫酸マンガン溶液を原料とするマンガン化合物の製造も可能であるという弾力性をもつ工程であると言える。

天然品、化学品および電解品を単2型乾電池に組み込み、放電させた結果を Fig. 4 に示した。この図からみて明らかに電池特性は電解品が優れていることがわかる。更に電解品と化学品に比べて比較すると放電の源泉である有効二酸化マンガンの量は両者共に大略同程度であるが、結合水に相当する  $+H_2O$  の量は、電解品が約1%多くなっている (Table 2)。このことは二酸化マンガンの電池材料としての活性度は単に二酸化マンガンの量に依存しているだけでなく、結合水にも関係があることを示すものと思われる。

## 6. おわりに

当社は二酸化マンガンが乾電池の主要材料でありながら天然品の優良品の枯渇のため人造二酸化マンガンの供給への強い要望があることに着目し、昭和7年に山形工場において東京工業大学教授加藤与五郎研究室で考案された焙焼法による生産に着手した。更に昭和13年には屋井乾電池㈱と契約し低温電解法による電解二酸化マンガンの製造を行った。その後戦争による影響もあって中断したが昭和27年当時鉛極による電解の鉛混入をさけるため

炭素極による高温電解法を開発し生産を再開し、重金属の少い二酸化マンガンとして世界の需要家に好評を博した。更に高性能乾電池への対応から世界に先がけて Ti 製造法を確立し、昭和40年宮崎県日向市に最新鋭工場を極によ建設した。現在月産2000 tを生産、世界最大工場の一つとして内外の乾電池メーカーに販売し高い評価を得ている。

電子工業の軽薄極短小化に対応し電池の小型高性能化を進める乾電池業界の要望に応え、ミクロな面からも更に改良を進め世界最高品の信頼に堪えてゆきたい。

## 文 献

- 1) R.G. Burns and V.M. Burns; Manganese Dioxide Symposium, Vol. 2, chap. 6, p. 97 (I.C. Sample Office, Cleveland, 1980)
- 2) R.G. Burns; International Battery Material Association Symposium, chap. 33, p. 341 (Brussels, 1983)
- 3) T. Ozuku, T. Hirai; Electrochem. Soc., 166th Meeting. (Oct. 7~12, New Orleans, 1984)
- 4) Rudolf Giovanoli; Progress in Batteries & Solar Cells, Vol. 2, chap. 29, p. 116 (1979)
- 5) S. Turner, P.R. Buseck; Nature (London), 304, 143~146 (1983)
- 6) P. Ruetschi; J. Electrochem. Soc., 131(12), 2727~2744 (1984)
- 7) K. Shimizu, J. Koshiba; Electrochem. Soc., 166th Meeting (Oct. 7-12, New Orleans, 1984)