

水溶液系二酸化マンガン二次電池の研究

硫酸亜鉛水溶液系でのマンガン酸化物の挙動

市 田 正 典
庄 司 孝 之
高 橋 健 一

Study of MnO₂-Zn Rechargeable Battery using Aqueous Electrolyte

Electrochemical Behaviors of Manganese Dioxide
in ZnSO₄ Aqueous Solutions

Masanori ICHIDA
Takayuki SHOJI
Ken-ich TAKAHASHI

The redox reversibility of manganese dioxide in Zn/ZnSO₄/MnO₂ cell has been studied by X-ray diffraction analysis (XRD). XRD patterns indicated that electrolytic manganese dioxide (EMD) can be regenerated during the charge-discharge cycles; all EMD peaks shifted to lower angles during discharge and were restored by charging. After more than eighty cycles no appreciable change was observed for XRD patterns.

In disagreement with general knowledge, hetaerolite (ZnMn₂O₄) was found to be formed not by the discharge process but by a chemical reaction after discharge. This compound was transformed into a spinel-related manganese dioxide by electrochemical redox process, which turned out to be active for discharging.

1. はじめに

近年、各種電気機器や電子機器の急速な発達と普及にともない、非常用電源としての産業用二次電池、あるいは、パーソナル化やポータブル化に対応する民生用二次電池の需要が急増している。このため、経済性に優れた高性能な新型二次電池に対する期待が特に高まっている。

二酸化マンガンは、電池の活物質として優れた特性を有し、且つ、价格的に安価な材料であり、これまで各種の一次電池に使用されてきた。しかし、二酸化マンガンを用いた二次電池、特に二酸化マンガン—亜鉛二次電池

の研究は少ない。

一般に、正極活物質として二酸化マンガン、負極活物質として亜鉛を用いる電池は、一次電池として知られており、塩化亜鉛を主電解質とするマンガン乾電池と苛性カリを主電解質とするアルカリマンガン電池がある。これらの放電反応に関しては膨大な研究が報告されており、二酸化マンガンは、プロトン—電子機構¹⁾により放電すると考えられている。

塩化亜鉛を主電解質とするマンガン乾電池の放電生成物は、MnOOH、ZnMn₂O₄、及び、塩基性塩化亜鉛(ZnCl₂·4Zn(OH)₂)であることが定説とされているが²⁾、

その充電反応、及び、二次電池としての研究は少ない。

また、苛性カリを主電解質とするアルカリマンガン電池は、Ni-Cd 二次電池や Ag-Zn 二次電池などのアルカリ二次電池との類似性から、その二次電池化が試みられてきたが、アルカリ性電解液中では、一度深い放電を行くと、二酸化マンガンは充電しても元の酸化状態に戻らないことが報告されている^{3,4)}。

最近、二酸化マンガンの充電可逆性に関して、硫酸亜鉛を電解質とする二酸化マンガン-亜鉛電池が、再充電可能であるという報告がなされた^{5,6)}。しかし、この電池系に関する報告は極めて少なく、不明の点も少なくない。そこで、筆者らは、弱酸性を示す硫酸亜鉛水溶液を電解液とする二酸化マンガン-亜鉛電池において、二酸化マンガンの充放電反応についてさらに研究を行った。その結果、二酸化マンガンが硫酸亜鉛水溶液中で可逆的に充放電可能であることを明らかにし、本電池系の二次電池としての可能性を確認したので、これを報告する。

2. 実 験

〔1〕 試料電池

試料作成に使用した試料電池を Fig. 1 に示す。正極合剤は、1.0 g の電解二酸化マンガン (EMD) と 0.1 g のカーボンブラックとを混合し、40 mmφ の金型を用いて 150 kg/cm² で加圧成形したものを使用した。負極には 99.9% の亜鉛板 (40 mmφ) を使用した。電解液は、硫酸亜鉛水溶液 (2 M) を使用した。セパレータには、電解液保持体をかねてガラス繊維濾紙とニトロセルロース・メンブランフィルター (45 mmφ) を重ねて使用した。

〔2〕 電解液および反応生成物の分析

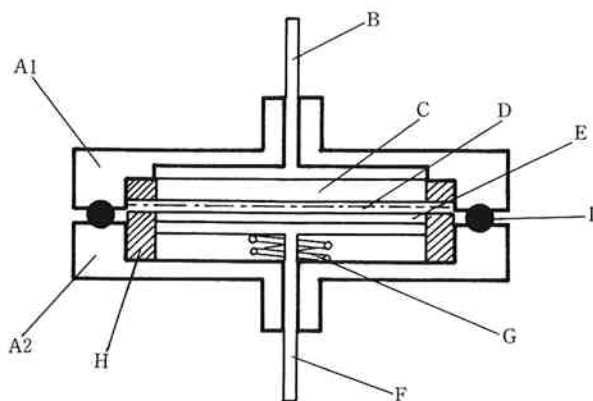


Fig. 1 Construction of laboratory cell. A1, A2: teflon case, B: collector (Pt), C: cathode mixture, D: separator, E: zinc plate, F: collector (SUS), G: spring, H: teflon spacer, and I: O-ring.

試料電池を 50 mA の定電流で所定時間放電し、各放電量ごとの試料とした。また、試料電池を 50 mA の定電流で終止電圧 0.3 V まで放電した後、直ちに 10 mA の定電流で所定電氣量充電し、各充電量ごとの試料とした。正極合剤、電解液についての分析手順は、以下の通りである。

各放電・充電状態の試料電池は直ちに解体し、正極合剤部を取り出し、100 ml の蒸留水中で良く攪拌洗浄後濾過し、室温乾燥後、正極合剤試料 1) を得た。この濾液 1) は、セパレータと亜鉛部を洗浄濾過した際の濾液 2) と合わせて 250 ml に調製し電解液部試料とした。これらの試料について、それぞれ X 線回折と ICP 発光分析を行った。また、正極合剤部の一部について、0.03 N の硫酸 200 ml で攪拌洗浄、濾過、室温乾燥を行い正極合剤試料 2) とし、これについても X 線回折と ICP 発光分析を行った。

〔3〕 放電後試料電池の保存試験

定電流 (50 mA) で終止電圧 0.3 V まで放電した試料電池を直ちに解体し、乾燥を防ぐために正極合剤をガラス製容器に入れ、ふたをした。これらを室温、70°C のそれぞれの温度で保存した後に取り出し、合剤を、200 ml の蒸留水中で良く攪拌洗浄後濾過し、室温乾燥後、X 線回折と ICP 発光分析を行い、反応生成物の同定を試みた。

〔4〕 ヘテロライトの充放電試験

ヘテロライト 1.0 g を用いて前記と同様の試料電池を作成し、充放電試験を行った。この電池を解体した後、X 線回折と ICP 発光分析により充電後の生成物の同定を試みた。

3. 結果と考察

〔1〕 放電に伴う電解質の物質収支と生成物

放電に伴う電解質の物質収支を調べるために、電解液の濃度変化、及び、正極合剤中に含まれる亜鉛イオンと硫酸イオンの定量分析を ICP 発光分析により行った。結果をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す。

Fig. 2 にみられるように電解液濃度は、放電電氣量の増加に伴い、一定の勾配で低下し、放電末期 (160 mA h/g-MnO₂) では、急激に減少することがわかった。

一方、正極合剤中に含まれる亜鉛イオンと硫酸イオンは、Fig. 3 にみられるように、放電電氣量に比例して増加している。この亜鉛イオンと硫酸イオンのモル比は、放電電氣量によらず一定値 (4 : 1) を示すことがわかった。

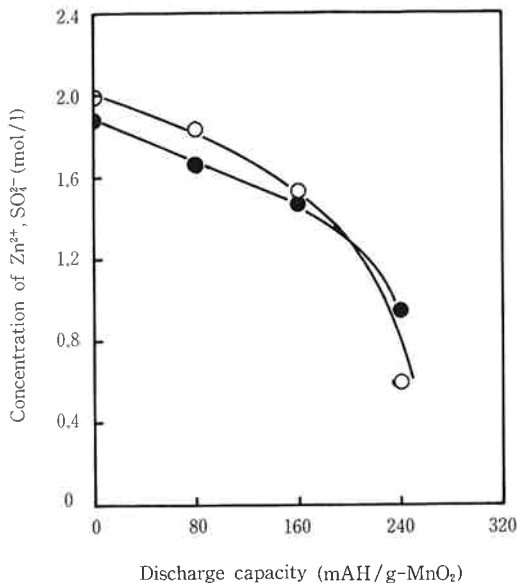


Fig. 2 Concentration of Zn^{2+} and SO_4^{2-} ion in the electrolyte of the laboratory cell during 50 mA continuous discharge.
○: Zn^{2+} , ●: SO_4^{2-}

以上の結果から、放電反応の進行に伴い、亜鉛化合物が定量的に正極に析出すると考えられる。この亜鉛化合物を同定するために、放電後の正極合剤の粉末X線回折をおこなった。得られた粉末X線回折パターンを Fig. 4 に示す。いずれの回折線も硫酸亜鉛水溶液にアルカリを滴下することにより生成する塩基性硫酸亜鉛⁷⁾ ($ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 5H_2O$) とよく一致する。また、この

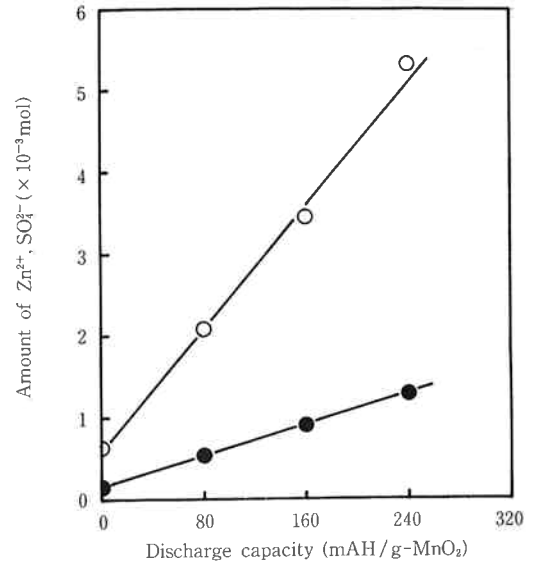


Fig. 3 Amount of Zn^{2+} and SO_4^{2-} in the cathode mixture of the laboratory cell during 50 mA continuous discharge.
○: Zn^{2+} , ●: SO_4^{2-}

塩基性硫酸亜鉛の亜鉛イオンと硫酸イオンの組成比が、上記化学分析結果と一致することから、放電により正極に生成する亜鉛化合物は、塩基性硫酸亜鉛である。

塩基性硫酸亜鉛は、硫酸亜鉛水溶液にアルカリを滴下することにより、亜鉛イオンの加水分解反応に基づく pH 緩衝作用 (pH=6 付近) を示しながら沈澱として得られる。また、稀薄な酸を滴下することにより pH=4~5 程度で容易に溶解する。このような硫酸亜鉛

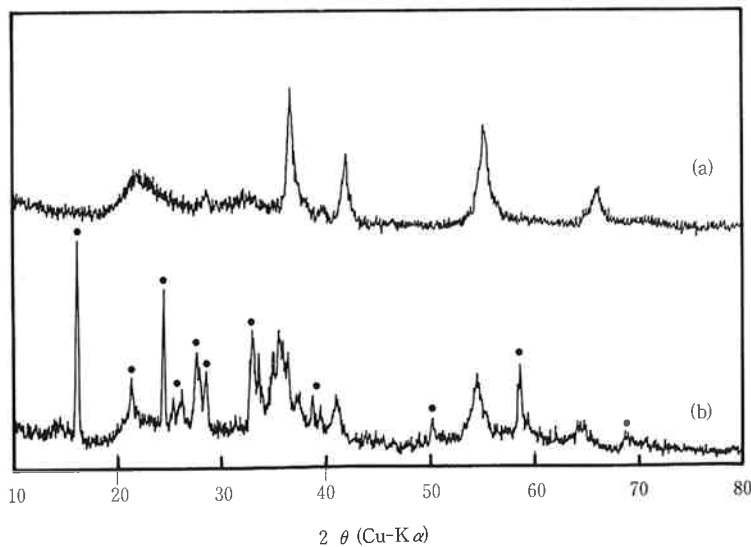


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the cathode mixture in the laboratory cell. (a): before discharge, and (b): after 240 mAh/g discharge. XRD samples were rinsed with distilled water.

●: $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 5H_2O$

水溶液の中和滴定特性と、放電・充電に伴う電池中の電解液の pH 変化がよく対応していることから、電解液の酸塩基反応により塩基性硫酸亜鉛が生成しているものと考えられる。以上のことから、二酸化マンガンの放電反応が、プロトン-電子機構により進行し、電解液中の H^+ が消費された結果、電解液の pH は放電とともに上昇し、負極から溶解した Zn^{2+} が塩基性硫酸亜鉛として正極に析出すると考えられる。放電初期においては、電解液濃度の減少が放電量に対し直線的に減少しており、 H^+ の消費量と塩基性硫酸亜鉛の生成量の関係はほぼ定量的に進行していると考えられるが、放電末期になり電解液中の硫酸亜鉛濃度が 1.2 M をしたまわると電解液の pH 緩衝作用が低下し、放電ともなう pH 変化が急激になるため、より多くの塩基性硫酸亜鉛が析出し、電解液中の硫酸亜鉛の濃度も急激に低下するものと考えられる。

〔2〕 充放電に伴う二酸化マンガンの変化

本系電池は、Fig. 5 に示す様に良好な充放電特性を示す。放電曲線はマンガン乾電池に類似の放電特性を示す。放電を 0 V まで行っても、電池の再充電は可能である。また、充電の際には、1.9~2.0 V に至るまで緩やかな勾配を示しながら上昇し、ガス発生も 1.9 V をこえるまでは特に観察されないことから二酸化マンガンの充電が良好に行われていることがわかる。

実際に、本系電池における二酸化マンガンの放電生成物、及び、充電・放電に伴う変化を調べるために、放電過程、充電過程の正極合剤の粉末 X 線回折をおこなった。測定試料は、正極合剤中に生成する塩基性硫酸亜鉛を除くために、0.03 N 硫酸で洗浄・水洗・室温乾燥して用いた。なお、この様な処理によりマンガン酸化物の粉末

X 線回折パターンには変化がないことをあらかじめ確認した。

放電過程における二酸化マンガンの粉末 X 線回折パターンの変化を Fig. 6 に、充電過程における二酸化マンガンの粉末 X 線回折パターンの変化を Fig. 7 に示す。

いずれの回折パターンも電解二酸化マンガンとほぼ等価なものであり、放電の進行に伴う回折線の低角側への移動と、充電により回折線がもとの位置に戻るといった変化のみが観測された。また、従来、乾電池の放電生成物として報告されている Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ヘテロライト ($ZnMn_2O_4$) などのマンガン酸化物に帰属される回折線は観測されず、その生成は確認されなかった。二酸化マンガンの回折線の移動は、結晶格子の膨脹収縮に対応するものと考えられ、充放電によって可逆的に H^+ の出し入れをおこなっているものと考えられる。

さらに、充放電繰り返しによる正極の変化を調べるために、86 回目充電後の電池について同様の測定を行い、Fig. 8 に示すように二酸化マンガンの回折パターンには変化がないことを確認した。

以上の結果から、二酸化マンガンの放電生成物を明確に同定することは難しいが、乾電池の放電生成物として従来報告されている Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ヘテロライト ($ZnMn_2O_4$) などは生成しないとされる。また、化学分析の結果から二酸化マンガンの酸化度 (MnO_x の x の値) は放電時に 1.6 程度まで低下し、充電時には 1.9 程度まで戻っており、回折パターンの変化ともよく対応していることから、二酸化マンガンは硫酸亜鉛水溶液中でその骨格構造を維持したまま可逆的に充放電が可能であると考えられる。

〔3〕 ヘテロライトの生成反応

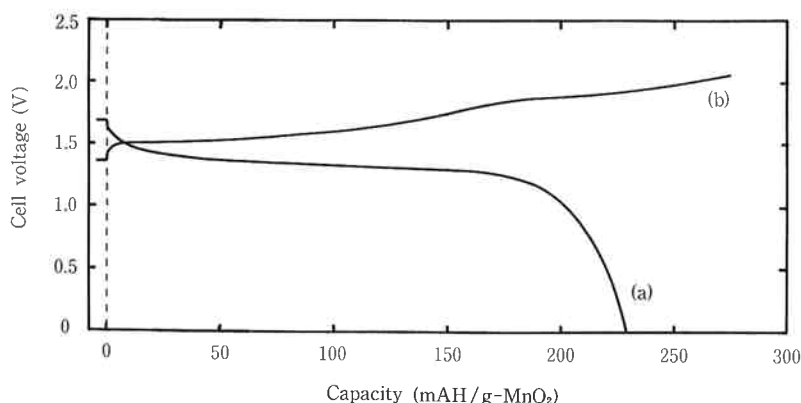


Fig. 5 Charge-discharge curve of $Zn/ZnSO_4$ (2M)/ MnO_2 (1.0 g) laboratory cell. (a): during 50 mA continuous discharge, and (b): during 10 mA charging after discharged.

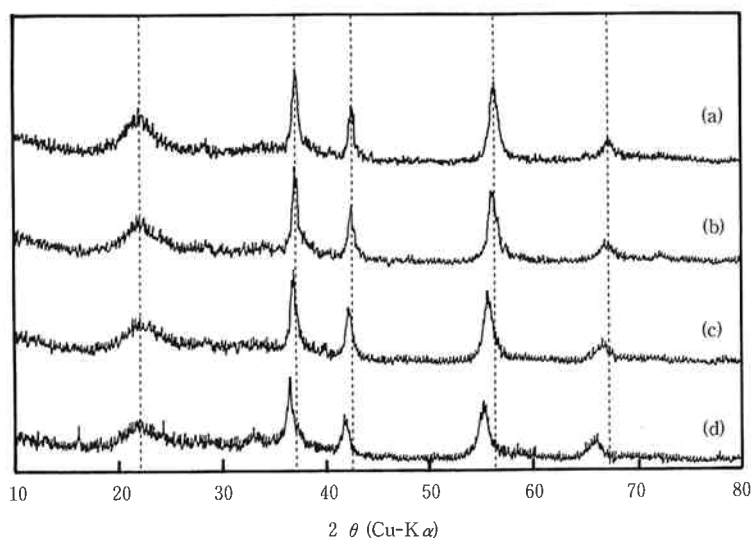


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of EMD (1.0 g) in the laboratory cell during 50 mA continuous discharge, (a) before discharge, (b) 80 mAH/g discharged, (c) 160 mAH/g discharged, and (d) 240 mAH/g discharged. XRD samples were rinsed with 0.03 N sulfuric acid to remove $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

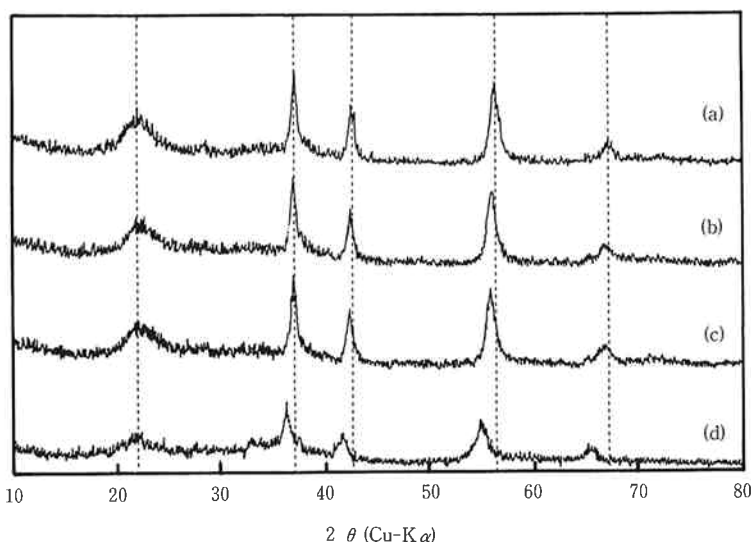


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of EMD (1.0 g) in the laboratory cell during 10 mA charge after 240 mAH/g discharge, (a) before discharge, (b) 300 mAH/g charged, (c) 140 mAH/g charged, and, (d) 70 mAH/g charged. XRD samples were rinsed with 0.03 N sulfuric acid to remove $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

硫酸亜鉛水溶液中での二酸化マンガンの放電変化は、粉末X線回折的には結晶格子の膨脹のみが観測され、ヘテロライトなどのマンガン酸化物の生成は確認されなかった。一方、塩化亜鉛水溶液中では二酸化マンガンの放電生成物としてヘテロライトが報告されており、その生成反応については、放電反応（電気化学的反応）により直接生成するという説と放電後の化学反応（非電気化学

的反応）により生成するという二つの説がある^{8~13}。そこで、硫酸亜鉛水溶液中での放電反応後の化学反応について検討するために、放電後の正極合剤について種々の条件下で保存試験を行った。

放電後の正極合剤 (240 mAH/g- MnO_2) を、室温下、及び、70°C 下で7日間保存することにより得られた試料の粉末X線回折パターンを Fig 9 に示す。室温で保

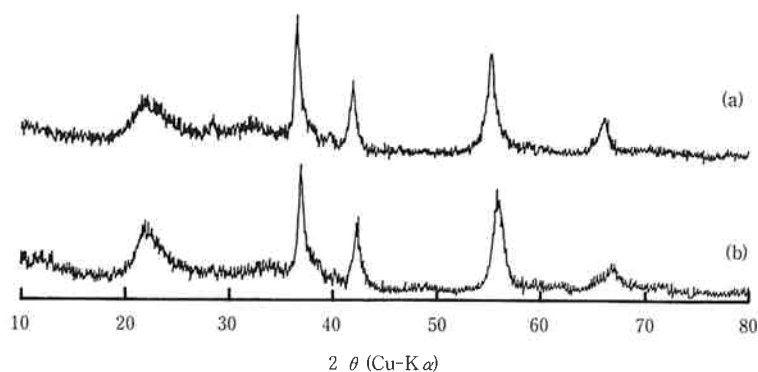


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of (a): EMD and (b): cathode mixture in the laboratory cell after 86th charge. XRD samples were rinsed with distilled water.

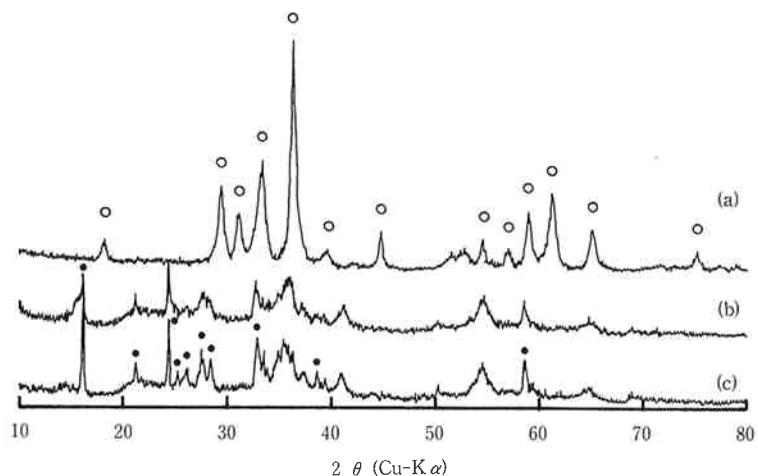


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of (a): discharged cathode mixture held at 70 for 7 days, (b): discharged cathode mixture held at room temperature for 7 days, and (c): discharged cathode mixture. XRD samples were rinsed with distilled water.

●: $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ○: ZnMn_2O_4

存した試料はほとんど変化がみられなかったが、70°Cで保存した試料では塩基性硫酸亜鉛の回折線強度が減少し、かわってヘテロライトの回折線が観察される。これらの結果は、加温により化学反応の速度が促進されたためと考えられる。このことは、ヘテロライトの生成が、放電反応によるためではなく、後続する化学反応によるものであることを示している。

〔4〕ヘテロライトの充放電挙動

硫酸亜鉛水溶液中で二酸化マンガンは可逆的に充放電可能であることがわかった。しかし、放電生成物は化学反応によりヘテロライトまで変化する可能性があること、ヘテロライトの電気化学的挙動についての報告がほとんど無いことから、ヘテロライトの充電活性とその充電変化についても検討を行った。

ヘテロライト 1.0 g を正極活物質として用いて、前記の試料電池と同様の電池を作成し、硫酸亜鉛溶液中でのヘテロライトの充放電実験を行った。ヘテロライトの充放電曲線を Fig. 10 に示す。

この電池は、作成後ただちに放電 (50 mA 定電流放電) することは出来なかった (曲線(a))。これは、ヘテロライトを構成するマンガンの酸化状態が三価であるために、放電能力に乏しいためと考えられる。次に、この電池を 10 mA の定電流で 160 mAh 充電し、再び 50 mA の定電流放電を行ったところ約 140 mAh の放電が可能であった。このことは、ヘテロライトが電気化学的に酸化 (充電) が可能であり、充電によりヘテロライト中のマンガンの酸化状態が三価から四価へ酸化されたことを示している。

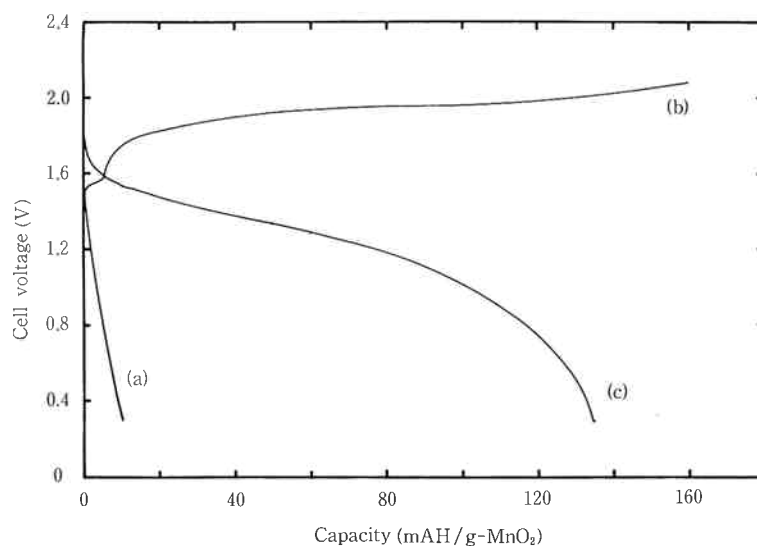


Fig. 10 Charge-discharge curve of Zn/ZnSO₄ (2M)/ZnMn₂O₄ (1.0 g) laboratory cell.; (a) during 50 mA discharge before charging, (b) during 10 mA charge, (c) during 50 mA discharge after charging. XRD samples were rinsed distilled water.

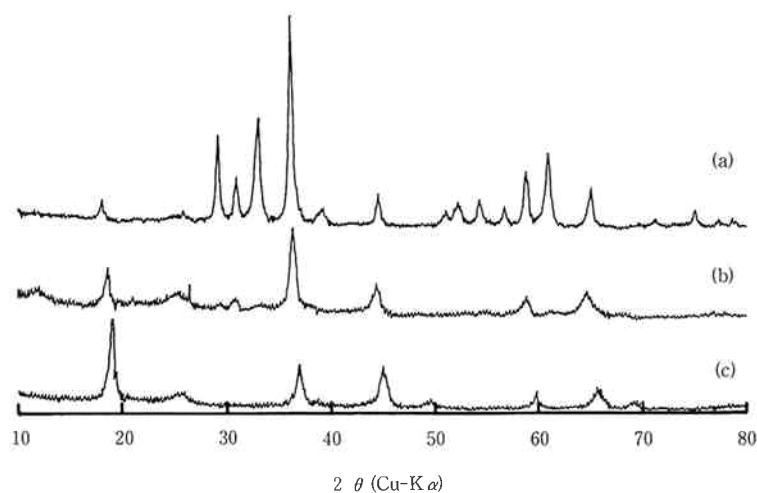


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of (a):ZnMn₂O₄, (b) after charged ZnMn₂O₄ in ZnSO₄ solution, and (c) spinel-related manganese dioxide; acid-treated ZnMn₂O₄ (0.5 N H₂SO₄).

粉末X線回折法により、ヘテロライトの充電生成物の同定を試みた。この充電後の正極活物質のX線回折パターンを Fig. 11 に示す。

充電で得られたこの物質は、ヘテロライトを強酸と反応させた際に得られるスピネル系二酸化マンガン¹⁴⁾とX線回折パターンがよく一致した。スピネル系二酸化マンガンは、ヘテロライトの構造を維持したまま、酸との反応により亜鉛イオンが抜け出し、電荷補償のために三価のマンガンが四価のマンガンに変化したものと考えられている¹⁴⁾。また、化学分析の結果においても充電の前

後では、ヘテロライト中の亜鉛量が50分の1以下に減少していることが確認できた。

以上のことから、ヘテロライトは、硫酸亜鉛水溶液中で充電可能であり、充電により構造中の亜鉛イオンが抜け、放電可能なスピネル系二酸化マンガンになることが明らかになった。

5. ま と め

硫酸亜鉛を電解質とする二酸化マンガン-亜鉛電池において、二酸化マンガンの充放電反応について研究を行

った。その結果、二酸化マンガンは硫酸亜鉛水溶液中で、骨格構造を維持した状態で充電・放電の繰り返しが可能であることが明らかになった。また、塩化亜鉛系電池において報告されているヘテロライトの生成については、本電池系においては放電反応により直接生成することはなく、放電後の化学反応によるものであることが明らかになった。硫酸亜鉛系電池におけるヘテロライトの生成反応速度は非常に遅く、また、一旦、ヘテロライトが生成しても硫酸亜鉛電解液中で充電することにより、放電可能なスピネル系二酸化マンガンに変化することが分かった。これらの結果はいずれも硫酸亜鉛を電解質とする二酸化マンガン-亜鉛系電池が充電可能な二次電池であること示している。

文 献

- 1) A. Kozawa and R. A. Powers; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 870 (1966)
- 2) 植谷慶雄, 都甲隆之, 池端碌郎; “電気化学”, **52**, 509 (1984)
- 3) W. S. Herbert; *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 190c, (1952)
- 4) J. Watanabe and A. Nakashima; *National Technical Report*, **13**, 139 (1967)
- 5) T. Yamamoto, T. Shoji; *Inorg. Chim. Acta.*, **117**, L27 (1986)
- 6) T. Shoji, M. Hishinuma, T. Yamamoto; *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 521 (1988)
- 7) I. J. Bear, I. E. Grey, I. E. Newnham and L. J. Rogers; *Aust. J. Chem.* **40**, 539 (1987)
- 8) L. C. Copeland and F. S. Griffith; *Trans. Electrochem. Soc.*, **89**, 495 (1946)
- 9) A. Kozawa; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1193 (1976)
- 10) 植谷慶雄, 笹間 拓, 石川八谷, 岩丸二康; “電気化学”, **53**, 239 (1985)
- 11) 植谷慶雄, 笹間 拓, 岩丸二康; “電気化学”, **53**, 457 (1985)
- 12) 田辺伊佐雄, 宮本信明, 永浦 享, 林 範行; “電気化学”, **56**, 974 (1988)
- 13) 加納源太郎, 高島正之, 大久保秀勇, 新田芳明, 村上 元; “電気化学”, **52**, 683 (1984)
- 14) T. Ohzuku, M. Kitagawa, R. Ohsita, K. Sawai, and T. Hirai, *Chemistry Express*, **4**, 487 (1989)



著 者

氏名 市 田 正 典
Masanori ICHIDA
入社 昭和63年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室



著 者

氏名 庄 司 孝 之
Takayuki SHOJI
入社 平成1年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第1研究室



著 者

氏名 高 橋 健 一
Ken-ichi TAKAHASHI
入社 昭和61年7月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第一研究室
主任研究員