

氏名	恵 羅 彰 男 え ら あき お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 173 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	乾電池用電解二酸化マンガに関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢四郎 教授 渡辺信淳 教授 田村幹雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は乾電池用二酸化マンガの電解製造の条件を検討し、それが生成二酸化マンガの物理的、化学的諸特性におよぼす影響を明らかにし、またそれら相互の関係を明確にするとともに、二酸化マンガ電極の放電反応における過電圧特性から、反応機構を明らかにし、乾電池に用いる場合の活性度を支配する主因が何であることを明らかにしたものである。5編16章よりなっている。

第1編緒論には上記の本研究の目的をのべるとともにその経過の概要をのべている。

第2編は二酸化マンガ電極の放電機構について研究したものである。

まず第1章において過去における二酸化マンガ電極の放電機構に関する研究をまとめて通観し、本論文の研究の立場より批判し、第2章において酸性—中性—アルカリ性を通じての一貫した理論を打ち立てる必要を強調し、まず酸性電解液に関する研究を検討、整理している。

ついで、第3章ではアルカリ性電解液を用いた場合を採り上げている。このような電解液を用いた、いわゆるアルカリ・マンガ乾電池は旧くから中性電解液を用いたル克蘭シエ型電池よりも放電特性においてまさると言われていたが、その基本的な理由については明らかにされていなかった。また著者は中性電解液での反応機構を論ずる上にもアルカリ性電解液の場合をまず明らかにする必要があると判断した。すなわちカセイカリ水溶液中で定電流放電を行ない、一定電気量の放電後電流を切断しその後の電位—時間関係を実測し解析した。その結果、アルカリ溶液中での二酸化マンガ電極放電時の律速段階は放電生成物の  $MnOOH$  の電極表面より内部への拡散過程にあると考えている。そしてその拡散は実際にはプロトンの移動により達せられるとし開路後の電位—時間の理論的な関係式を求め、実測値と極めてよい一致が見られることを認めている。またこの解析の結果、二酸化マンガの有効表面積を  $S$ 、プロトンの拡散係数を  $D$  とするとき、二酸化マンガの放電性能の尺度として  $S \cdot \sqrt{D}$  なるパラメーターが利用できることを明らかにしている。

第4章においては中性電解液中の放電過程を論じている。この場合にも電極表面より  $MnOOH$  が消失

する過程が律速段階であり、それに相当して酸性電解液中で生ずる放電生成物  $MnOOH$  と電解液中の水素イオンとの反応により  $Mn^{2+}$  イオンおよび  $MnO_2$  が生じる不均一化反応とアルカリ液中で見られる前記第3章でのべた拡散過程の両過程が並行して起こることを認めている。そして実験的に酸性にては不均一化反応速度が大きく一方  $D$  が小さいので専らこの反応が起こり、アルカリ性では不均一化反応が完全に抑えられる反面、 $D$  が大きくなるために過電圧が小さくなり、また中性電解液ではこの両者が並行することを確認している。さらに  $D$  が  $pH$  に依存する現象に対しては、二酸化マンガン中に含まれる結合水を媒介として分子内分極を起こすとして説明に成功している。

ついで第5章においては電解液中の  $NH_4^+$  イオンおよびアンモニアと共存する  $Zn^{2+}$  イオンなどが放電過電圧を低下せしめる現象を対象として研究し、不均一化反応速度を大にすることを認め、これは  $NH_4^+$  イオンおよび  $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$  イオンがプロトン供給体となり働くとして理解できることを明らかにした。

最後に第6章において種々の条件でつくった電解二酸化マンガンをルクランシエ型乾電池内の条件に近い塩化アンモニウム一塩化亜鉛中性水溶液中で放電せしめた場合、放電過電圧の大きい試料ほど  $Mn^{2+}$  イオン溶出量が多いことを認めている。これに対し上記各章において論じてきた見解より活性度の低い二酸化マンガンは  $S \cdot \sqrt{D}$  が小さくしたがって表面での  $MnOOH$  の蓄積が大きく放電過電圧が大となり、また不均一化反応が起こる割合が増加すると考えている。要するにこの場合にも  $S \cdot \sqrt{D}$  を二酸化マンガンの活性度の尺度として用いるとしている。

第7章は本論を総括したものである。

第3編では二酸化マンガンの電解製造の条件を検討するとともに従来提案されてきた各種評価法を批判したものである。

第1章には緒言として上記の本編研究の目的をのべ、第2章において二酸化マンガンの電解製造時の諸条件すなわち電流密度、電解液温度および組成、電極材質などが電流効率、浴電圧など製造原価に関係ある因子におよぼす影響を統計的方法により詳細にしらべている。その結果 (i) 電流密度が高いほど電流効率は低下し、浴電圧は上昇する、(ii) 電解液温度を上げると電流効率は上昇し、浴電圧は低くなる、(iii) 鉛陽極の場合は炭素よりも浴電圧が高くなり、電流効率には両者の差が現われない、(iv) 電解液組成は電流効率の面から見れば、 $Mn^{2+} 20g/l$  が最適で、 $H_2SO_4/Mn^{2+}$  比が3ないしそれ以下がよく、高すぎると悪い、(v) 酸化剤とくに  $KMnO_4$  の電解液への添加は浴電圧の上昇を招く、(vi) 陰極/陽極面積比を小さくすると電流効率が低くなるなど電解操作上の基本的な因子を明確に把握している。

ついで第3章では電解製造の条件が二酸化マンガンの品質特性におよぼす影響を検討している。すなわち化学分析値、等酸点、結晶構造、加熱減量、膨潤度、アンモニア・ヒドラジン活性度、電極電位、放電容量、放電過電圧などを採り、また一部の試料については BET 表面積を測定している。これらの特性値と電解製造諸条件との関係を統計的に求めて総合的に (i) 電流密度は低い方がよい、(ii) 電解液温度は高い方がよい、(iii) 電解液中  $Mn^{2+}$  濃度はあまり効果をもたないが、わずかに高い方がすぐれている、(iv) 電解液中の遊離  $H_2SO_4$  濃度も高目の方がよい、(v) 鉛陽極の方が炭素よりもよい、(vi) 電解時は長い方がよいことなどを明らかにしている。

さらに第4章では種々の評価法にもとづく特性値相互の関係を統計的にしらべ、第2編において研究した放電機構の立場から評価値の意味を考慮している。電極電位、放電容量、放電過電圧は直接に活性度を表わす数値であることは言うまでもないが、それに対応する種々の評価値を検討した結果 (i) 化学分析値のうち  $\text{MnO}_2$  %は品質特性上殆んど意味はなく、 $\text{SO}_4$  %の高いものは放電性能がすぐれている、(ii) 等酸点と放電容量との相関性は認められるが特にすぐれたものとは言えない、(iii) アンモニア・ヒドラジン法は感度・精度わるく、評価法として適当でない、(iv) 熱分析では  $110\sim 500^\circ\text{C}$  の低温領域にみられる重量減の大小は放電容量の大小とよい相関を示す、(V) X線回折における $\gamma(110)$ 面の回折像ピークが高く、半価幅の狭いものほど活性度が高い、(vi) BET 表面積は、常識に反しむしろ、それが小さいほど活性に富むものであると言えることなどを明らかにしている。

第5章は本編を総括したものである。

第4編では二酸化マンガ山中不純物とくに鉛の自己放電に及ぼす影響を論じている。

まず第1章では電解製造に際し用いて基地材料の混入の影響とくに懸念される鉛のそれについて明確な結論があたえられていない現状よりみてその研究の重要性についてのべている。

この問題に関し、第2章にて二酸化マンガ自体の劣化についてルクランシエ型乾電池の環境の中で電極電位および放電容量の経時変化をしらべた結果をまとめている。すなわち鉛陽極にて製造される二酸化マンガでは普通0.1%前後の鉛が含有されるが、この程度では全く影響がない。また意識的に大量の鉛を混入せしめた場合にはかえって自己放電が抑制されることを認めている。

ついで第3章では二酸化マンガから鉛が溶出した場合に相手の亜鉛負極にあたる影響をしらべている。その結果普通に含有する可能性のある0.1%前後ではルクランシエ型乾電池の電解液中には殆んど溶出しませんが、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンとして溶出した場合を想定してこれが亜鉛の腐食におよぼす影響を実験したところむしろこれを抑制することを確認した。また  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  などのイオンが溶出しても  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが共存するとこれらのイオンの腐食促進の作用を抑制する効果も認められた。第2、3両章を総合して少量の鉛含有は電池の保存性には悪影響なく却って高める可能性さえあるとのべている。

第4章は本編の結果を総括したものである。

最後に第5編に本研究全部を総括し結論をのべている。

## 論文審査の結果の要旨

ルクランシエ型乾電池（以下単に乾電池と略称する）に用いる二酸化マンガには天然産、化学処理品、電解製品などがあるが、電解二酸化マンガは活性度、放電容量の点で優れ注目されている。最近乾電池に要求される性能は次第にきびしいものとなり、電解二酸化マンガの使用が多くなった。しかしその製造条件により性能が異なり、如何なる条件が適するのかが明確でなく、一方その性能を判断する試験法も種々提案されているが、どれが真の電池性能と対応するものかも明らかでなかった。著者はこの点に着目して、まず電池の放電に際し二酸化マンガが起こす反応の機構を解明し、その見地から電解製造条件と得られる二酸化マンガの性能との関係を適確に掴み工業的生産の基礎にしようと考え、この研究を行なったものである。

まず第1編において本研究の目的と概要をのべ、第2編において二酸化マンガン電極の放電機構を明らかにしている。従来酸性電解液中での研究はあり、この際には放電生成物  $\text{MnOOH}$  が酸性電解液と反応して  $\text{Mn}^{2+}$  イオンと  $\text{MnO}_2$  となる不均一化反応により、極表面から消失する過程が律速段階とされていた。

しかし普通に用いられる中性電解液中の反応はこれのみにては理解できない。著者はこれを説明するために、まず、アルカリ性電解液中の反応を対象とし研究し、 $\text{MnOOH}$  の消失過程には不均一化反応は関係しないで、極表面から内部への  $\text{MnOOH}$  の拡散により消失すると考えた。そしてこの拡散はプロトンの移動により起こるとして理論的に一定電気量放電後の開路電位-時間関係を計算し実測値との極めてよい一致を確かめている。さらにその計算結果より  $\text{MnOOH}$  消失速度すなわち二酸化マンガンの活性度はパラメーターとして  $S \cdot \sqrt{D}$  ( $S$ :有効表面積,  $D$ :固相内のプロトンの拡散係数) を用いて表わされることを示している。そして  $D$  がアルカリ性が強いほど大きくなることを実験的に認め、二酸化マンガン中に含まれる結合水を媒介として分子内分極を起こすことによるものと考えて説明している。

中性電解液の場合については、以上の酸性、アルカリ性の場合を併せ考えて、放電生成物  $\text{MnOOH}$  の消失が、不均一化反応とプロトンの固相拡散の二つの過程によって生ずることを実験的に確かめ、その内、固相拡散の占める割合が大きいとしている。したがって中性電解液中で用いる二酸化マンガンの活性度はアルカリ性の場合と同様に  $S \cdot \sqrt{D}$  のパラメーターで表わされることを確認している。

またさらにこの立場より実際の乾電池に用いられる電解液中の  $\text{NH}_4^+$  イオンおよび  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  イオンの作用を説明している。

ついで、第3編において電解製造条件の検討を行なっている。まず、電解製造に際し電流効率および浴電圧に及ぼす影響を電流密度、電解液の組成および温度を因子として統計的方法により詳細に検討し、工業的に製造する場合の経済的に適正な条件の因子を明らかにしている。さらにこれに基礎を置き得られる二酸化マンガンの品質と電解条件の関係を同様に統計的に明らかにした。そして品質をあらわす特性値として化学分析値、等酸点、結晶構造、加熱減量、膨潤度、アンモニア・ヒドラジン活性度、電極電位、放電容量、放電過電圧を測定して上記の放電機構の見地より相互に比較している。その結果、電極電位、放電容量、放電過電圧の数値は直接に二酸化マンガンの活性度を表わすものであるが、これに対しその他の間接的な特性値のうち、X線回折による結晶構造の解析以外は明瞭な相関関係を有するとは言えないと結論している。

第4編は二酸化マンガン中不純物とくに電解製造の際混入する恐れのある鉛が、乾電池の自己放電におよぼす作用について実験的に検討したものである。その結果、正極に対しては全く影響なく、負極に対しても、むしろ亜鉛の腐食すなわち自己放電を抑制し、さらに  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  などの有害イオンの作用を抑える有効な作用の方が認められることを明らかにし、従来の重要な懸念を解決している。

第5編は以上の研究を総括し結論としたものである。

以上要するに、この論文は乾電池に用いられる二酸化マンガンの放電反応の機構を明らかにし、その見地に立って電解二酸化マンガンの製造条件と乾電池に用いる場合の性能との関係を明確にしたもので、学術上にもまた工業上にも貢献するところがすくなくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。