電解二酸化マンガンの物理特性（第1報）—粉砕及び摩耗特性の検討—

岸川 勉^{☆1}, 村井 匠^{☆1}, 佐竹 幸治^{☆1}
 竹原 尚夫^{☆1}, 中山 義博^{☆2}, 清水川涼一^{☆2}
 佐藤 恵二^{☆3}, 高橋 恒^{☆3}

^{☆1} 日本重化学工業(株)高岡工業所, 〒933 高岡市吉久1-1-1.

^{☆2} 日本重化学工業(株)金属電材事業部, 〒103 中央区日本橋小網町8-4.

^{☆3} 日本重化学工業(株)筑波研究所, 〒300-26 つくば市東光台5-9-6.

Physical properties of Electrolytic Manganese Dioxide (Part 1) —Study of Properties of Grinding and Wear—

Tsutomu Kishikawa^{☆1}, Takumi Murai^{☆1}, Koji Satake^{☆1}
 Hisao Takehara^{☆1}, Yoshihiro Nakayama^{☆2}, Ryoichi Shimizugawa^{☆2}
 Keiji Sato^{☆3} and Kou Takahashi^{☆3}

^{☆1} Takaoka works, Japan Metals & Chemicals Co., Ltd., 1-1-1 Yoshihisa, Takaoka 933.

^{☆2} Metals & Electro-Materials Div., Japan Metals & Chemicals Co., Ltd., 8-4 Koami-cho Nihonbashi Chuo-ku, Tokyo 103.

^{☆3} Tsukuba Research Institute, Japan Metals & Chemicals Co., Ltd., 5-9-6 Higashikoudai, Tsukuba 300-26.

Received January 5, 1994

Electrolytic Manganese Dioxide (EMD) is in general used for dry-batteries. This paper describes the physical properties of EMD, such as grinding, wear and crystal structures of BET surface area. The results obtained as follows;

- 1) Grinding index increases continuously with increase of BET surface area. Range of work index(Wi) is 14-22 [KWH/T].
- 2) Lattice parameter b increases with increase of BET, accompanied with decrease of crystalline size and increase of distortion.
- 3) Wear index decreases with increase of BET surface area and also with decrease of particle size.

1 緒言

電解二酸化マンガン (EMD) は, 1918年にVan Arsdaleらにより硫酸マンガン水溶液から陽極酸化により電解析出することが報告¹⁾された。日本では1944年静岡県湖西市鷺津で初めて工業的に生産開始された。用途は乾電池用の正極活物質が主体で, マンガンフェライト, 触媒, 酸化剤等としても使用されている。製法は過去に交流電解の報告²⁾もあるが, 現在採用されているのは硫酸マンガン水溶液の直流電気分解法である。電解法については多くの研究報告があり, 筆者らからもサスペンション電解法³⁻⁴⁾, 負荷変動電解法⁵⁾等がある。電気分解反応の機構詳細⁶⁾については不明な点が多い。電極材料についても陽極にチタン材, 陰極にカーボン材を用いるのが主流となっているが, EMDの品質, 生産性の面において最適とは言えず現在なお研究開発中⁷⁾である。

過去に電解条件 (電流密度, 温度, 液組成等) と電流効率, 電気化学的特性及び電池の放電特性の報告⁸⁻¹⁰⁾は多い。電池材料として用いるには粉末化が必要であり, その時の粉砕特性, 及び電池製造時の重要因子となる粉体の物理特性 (流動性, 摩耗性, 充填性, 吸液性, ぬれ性, 成形性等) の研究発表は少ない。本研究はその第一報として, BET比表面積を要因とした粉砕特性, 及び電池製造時に治具の耐久性面で問題となる摩耗特性についての調査及びXRDによる結晶構造の検討をしたので報告する。

2 実験方法

EMDの試料作成は, 硫酸酸性の硫酸マンガン水溶液中で, 陽極板にチタン材, 陰極板にカーボン材を用い直流定電流の電気分解により陽極板表面に電析させた。BET比表面積は電解条件により比較的自由に變

化させることが可能であり、電流密度、温度、硫酸濃度、ある種のサスペンションの添加により操作する報告¹¹⁻¹³⁾が多くある。今回はBET比表面積を変化させるために、電流密度を $0.5\text{--}1.6\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 、温度を $90\sim 97^\circ\text{C}$ 、サスペンション(MnO_2 微粉)添加を有・無の範囲で変化させ、硫酸濃度を $0.45\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 、Mn濃度を $1.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の一定条件とした。

得られたBET比表面積の違う試料について、粉碎性試験として、JIS M 8801の4に従い試料を試験機で粉碎した後、所定の篩で篩分け、篩下の質量より指数付けしたハードグロブ指数HGIを、またJIS M 4002に従い試験用ボールミルを用いたBONDの粉碎仕事指数Wiを測定した。さらに同試料の粉末XRD測定を行い、結晶構造の解析を行った。

また、分級機つきの遠心ローラーミル(レイモンド型)で 50μ 粒子径が $20\sim 50\mu$ の範囲内で、粒子径の違う試料を作成した。Fig. 1のJIS K 7205に準じたプラスチック用摩耗試験機を用い、得られた粉末試料について摩耗試験を行った。試験機は水平に回転する円板とそれに平行に回転する試験片取付板及び研磨材(粉末試料)の落下装置から成り、回転する円板上に粉末試料のスラリーを落下させ、試験片取付板に取付けたステンレス製の試験片3ヶを 340g の荷重で円板に平均に圧着させ、5hr連続運転後の3ヶの試験片の重量減の平均値より粉末試料の摩耗性を測定した。

Fig. 1 Schematic illustration of the wear test machine of the EMD powders.

3 結果と考察

Fig. 2 にそれぞれ試料のBET比表面積と粉碎特性であるハードグロブ指数HGIとBONDの粉碎仕事指数Wiの関係を示した。BET比表面積の増加に従いHGIは増加、Wiは減少傾向が直線的勾配になっている。BET比表面積が増加すると粉碎能が高く、脆いと考えられる。電解条件の電流密度による差はHGI、Wiに影響せず、BET比表面積の要因だけが大

きく影響している。HGIは粉碎能であり、Wiは粉碎抵抗を意味し、両者は逆比例の関係にあり、(1)式がほぼ成立する。

$$Wi = \frac{107}{HGI^{0.422}} \times 1.1 [\text{KWH/T}] \quad (1)$$

また、Wiは(2)式¹⁴⁾でも表される。

$$Wi \propto (\sigma_{st}^{1.5} / \rho)^{0.82} \quad (2)$$

σ_{st} は便宜上、圧縮強度、 ρ は真密度であり、同じ化学組成のEMDにおいても電解条件の操作により、BET比表面積を変化させ、物理的強度または真密度を自由にコントロールできる可能性を示している。Wiの大きいものは閃緑岩 ($Wi = 20.90 [\text{KWH/T}]$) 小さいものはケイ砂 ($Wi = 14.10 [\text{KWH/T}]$) に相当する幅がある。

次にEMDのBET比表面積について結晶構造レベルから解析を行った。Fig. 3に同粉末試料のXRD測

Fig. 2 Relation between BET surface area of the EMD and hardgrove index(HGI), work index (Wi).

(Deposition Conditions of EMD samples)

Current density : $0.5\text{--}1.6\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$
 Temperature : $90\sim 97^\circ\text{C}$
 Suspension : $\square$ add, $\blacksquare$ non
 Sulfuric acid : $0.45\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
 Manganese : $1.20\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Fig.3 XRD patterns of the EMD powders, having different kinds of BET surface area.

定結果を示した。またEMDの結晶をFig.4の斜方晶(Ramsdellite類似)と仮定¹⁵⁾し、ミラー指数(110), (130), (021), (200), (121), (221), (002)の7本のピークを使用し、最小二乗法により格子定数を算出した。XRDパターンはBET比表面積の増加に従い、(110)面のピークがブロードになり、(130)面のピークが小さくなる。これは、これらの面に垂直方向の結晶子径が小さくなっていくためと考えられる。また結晶格子a, b, c軸の軸長とBET比表面積の相関は、b, c軸長に見られ、中でもb軸長に強い関係が見られる。結晶格子歪みの表現方法としては、b, c軸長から算出されるJahr-Teller歪みを用いた報告¹⁶⁾があるが、本研究では、Fig.5にBET比表面積と格子定数b軸長との関係を示した。今回の試料の範囲内では、BET比表面積の増加に従い格子定数b軸長が長くなる傾向がある。次にXRDパターンのピークのピーク位置及び半価幅を用い、Scherrerの式¹⁷⁾より(110), (021)面に垂直方向の結晶子径を概算し、Table 1に示した。BET比表面積の増加につれ、結晶子径が小さくなり、歪んだ結晶子形になると考えられる。この現象は大変興味深いものであり、今後調査予定である。

Fig.6に粉末試料の摩耗試験における摩耗質量と50%平均粒子径、BET比表面積の関係を示した。50%平均粒子径の増加につれ、摩耗質量も増加傾向にあり、40μ以上でその傾向がより強くなっている。またBET比表面積の増加につれ摩耗質量は減少傾向にある。但し25μ以下では、その傾向が小さく、40μ以上では大きく影響することが分かる。電池製造時の治具の摩耗耐久性については、引っかけ摩耗特性の見地からはEMDのBET比表面積よりも、粒度構成の因子が大きく影響しており、この場合、粒径が小さいと有利になると考えられる。

Fig.4 Schematic illustration of crystal structures of the EMD (Synthetic Ramsdellite).

Fig.5 Relation between BET surface area and lattice parameter b of the EMD powders.

Table 1 Crystalline size for (110), (021) of the EMD powders defferent kinds of BET surface area.

BET surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	Crystallite size (nm)	
		(110)	(021)
44	1.6	3.9	9.3
34	1.0	4.4	9.6
26	0.5	4.4	10.3
22	1.0	5.1	10.0
12	1.6	6.6	10.3

Fig.6 Relation between Wear weight and 50% particle diameter (D_{50}), BET surface area of the EMD powders.

粉碎性・摩耗性の点から見ると電解条件の電流密度、温度、サスペンション (MnO_2 微粉) 濃度については特に傾向はなく、単純にBET比表面積と粒度が影響するようである。そしてBET比表面積が大きく、粒度の小さいものが有利となるが、実際面ではそれにより弊害も生じる。特にアルカリマンガン乾電池においては、乾電池内に充填されるEMDの容積には限度があり、できるだけ多くのEMDを高密度に充填することが要求されている。BET比表面積が大きい、または粒度が小さいものは、いずれも嵩高くなり、充填性が悪くなる問題が生じてくる。実際にあたっては、各電池メーカーの設備、材料配合にあうように、作り分けしているのが実情である。

4 結 言

本研究ではEMDの粉碎性・摩耗性を中心に検討した結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) EMDのBET比表面積が増加すると、粉碎能が上がる。また粉碎仕事指数 W_i は14-22 [KWH/T] の幅がある。
 - (2) BET比表面積は、結晶の格子定数 (b 軸) の長さ、結晶子形の歪みに影響を受ける。
 - (3) 摩耗性は、BET比表面積及び粒度構成の影響を受けるが粒度による影響が大きい。
- しかし、EMDは乾電池の正極活物質という用途上、

電気化学的活性度、保液性、ぬれ性、成形性等の因子が複雑にからんでおり、全てを満足する必要がある。そのためには、電気化学的な電解条件と機械的な粉碎・分級条件を有機的に結合しコントロールする必要がある。それらの物理特性についての基礎研究も進行中であり第2報で一部報告予定である。

謝 辞

粉碎性試験のハードグロープ指数 HGI 、BOND粉碎仕事指数 W_i の測定に協力頂いた(株)栗本鉄工所の森田順三・駒田弘明両氏に感謝し、御礼申し上げます。

文 献

- 1) G.D. Van Arsdale, C.G. Maier, Trans. Electrochem. Soc. (1918) 109.
- 2) 工業化学雑誌, 帝国発明協会の豊田研究彙報第2集 (1932).
- 3) M. Misawa, K. Matsuura and T. Okuda, Jap. Pat. 57-42 (1982) 711.
- 4) E. Preisler, JOURNAL of Applied Electrochemistry 19, (1984) 540.
- 5) 村井 匠, 電気化学協会創立60年目記念北陸支部秋期大会講演要旨集, (1993) 43.
- 6) M. Fleischman, H.R. Thirsk, and I.M. Tordesillas, Trans. Faraday Soc. 58, (1962) 1865.
- 7) リッグス, オレンロニー (カーマギーケミカル) PCT/VS87/02999.
- 8) 村木, 学位論文, 電解二酸化マンガンの製造に関する研究, 名古屋大学, (1961).
- 9) 小川, 天野, 安藤, National Tech. Report 6, (1960) 364.
- 10) 村木, J. Chem. Soc. of Japan. Ind. Chem. Sect. 63, (1960) 2089.
- 11) 恵羅, 竹原, 吉沢, 電気化学 35, (1967) 334.
- 12) 小沢, 金田, 高橋, Paper presented before the Primary Battery Committee, Sept, 1961, Electrochem. Soc. of Japan.
- 13) E. Preisler, in 'The 2nd Battery Material Symposium' (Eds. K. Kordesch and A. Kozawa) 2, Graz (1985). IBA, Cleveland, Paper 17 (1986).
- 14) 田中達夫: 粉体'78入門 (改訂版), 工学図書, (1981) 210.
- 15) 小槻 勉, 西谷隆男; 第34回電池討論会講演要旨集, 電気化学協会電池技術委員会, (1993) 319.
- 16) T.N. Anderson: Progress in Batteries & Battery Materials, 11, ITE-JEC Press Inc., (1992) 115.
- 17) 松村源太郎訳: 新版X線回折要論, 77, (1980) 94.