

# 新しい二次電池，酸性マンガン電池の提案

柘 原 健 明

(受理 昭和55年 5月31日)

## A PROPOSAL OF NEW SECONDARY CELLS, THE ACIDIC MANGANESE CELLS

Kenmei KUKIHARA

Though the trial manufacture is rough, cells  $Zn|MnSO_4, Al_2(SO_4)_3, H_2SO_4, H_2O|C$  have already equaled Pb cells in A.h. and in e.m.f.. Physical nature of carbon is important, which acts both as the redox electrode and as the adsorber for oxides.

### 1. 序

新しい二次電池を探した結果，酸性マンガン電池を見出したので報告する。雑に試作した段階でも，鉛酸電池の容量に匹敵した。あと少し炭素板にきざみを増すことで鉛電池を越えることは確実であるが，大きく越えさせる為に新しい炭素材を準備中である。

系の構成は  $Zn|MnSO_4, Al_2(SO_4)_3, H_2SO_4, 水|炭素$  であって目新しくはないが，陽極はレドックス反応極の機能と，活物質の吸蔵との両方を行うので単純ではない。性能は炭素極の構造に大きく左右される。

表面積ばかりではない。バルクの質にもよる。通常のマンガン電池は炭素棒と炭素粉末 ( $MnO_2$  と共に) から成るが，この型式では上記のものの性能は上らない。

新電池の提案の他に，この点から逆にルクレンシェ電池の高エネルギー化の可能性が導れることも報告する。

### 2. 蓄電池の開発について

Ni-Zn, Zn- $Cl_2$ , Na-S, 金属-空気, Li 電池等に巨額の投資がなされてきた。しかしながら，予想に反して，新電池又は超電池ともよばれるものが鉛電池にとって代る為には，80年代に更に大きな投資が必要とされ進行中である。未だに，現状はデモンストレーションの時代にすぎないとも言われている。

鉛資源は現状でも液体燃料より先に枯渇する可能性もあって全ての自動車の電動化は不可能とされている。

にもかかわらず，別の方面から，数年先には電池需要が巨大化するであろうことに注意しなければならない。長年の懸案であった太陽電池材料の超低価高速生産のメドが本年ついたとされたからである。現在の電池の10倍の電池でも，液化燃料の蓄エネルギー能の1/10程度であるから自動車用としては大きくはならないであろう。電池需要は揚水発電や高価過ぎる超伝導磁場蓄電の代りと，太陽光発電用の定電圧装置との2つになろう。大体  $1kW/m^2$  の日光から効率5%位で，1日に我国の建物の屋根材が数1000万kWh 以上を発電，そして日光資源国全てでも，という事態がこないとも限らない。

鉛は高騰しよう。ニッケルは来年度から稀小金属として備蓄の対象にもなっている。

家庭用としては，常温，水溶液型でなければならぬ。

### 3. 探 索

短期間に多くの薬品の組合せを試る為に，水は水道水，計量は目分量である。これは，良い性能の電池は不純物や濃度変化に対して安定であるに違いないということと，電圧は大体濃度の対数でしか効かず，その定係数も小さいことによる。事実，鉛電池は雑に作っても抜群に良い。そして，この電池との比較で探してマンガン電池を得たが，鉛電池の様に強く電極表面積

を要求することがない為に、自作の鉛電池の能力をはるかに越えた。電解液の pH はアルカリ、中性、酸性でも蓄電量は大きい。見出してから現在 4 週間位であるので、先ず酸性のものから測定を始めた。亜鉛のデンドライトはメッキの平滑剤によって全く問題がないとされていることと、内部抵抗が低いことがある。が水銀のアマルガムが多目になるのは不利である。

#### 4. 酸性マンガン電池

初充電では正極のみ変化、負極は  $H_2$  を発生する。 $ZnSO_4$  を入れておくと gas は生じない。液は次第に暗赤色に変化する。 $Mn^{++} + \oplus \rightarrow Mn^{+++}$  と推定される。充電の進行と共に  $MnO_4^-$  の色の混入も感じられる。電解液が中性のときは  $MnO_2$  の生成が主体になる。電圧は 2.2~2.3V を生ずる。標準電極電位からは、 $Mn^{+++}$ ,  $MnO_4^-$  のいずれでも 2.27V である。

正極はレドックス反応も行う。これは第三電極として新しい炭素又は白金電極を液につけたとき 2.1V 以上を生ずることからわかる。但し、充電後に付加した電極は大きな電気量は与えない。炭素板の電極に吸蔵された酸化物が容量を担っている。レドックスではあるが、隔膜を必要としない。偶然、陰極還元が十分に小さいのであろう。3 日間の放置では自己放電は、問題にならなかった。放電後放置のものは 2 週間後でも、何回放電しても、2V 以上に回復する。自己放電の逆であり、他のマンガン電池に似ている。

容量は約 120g の電池で、豆電球による 0.2A 放電は 5 時間程度 2V を保つ。大体 10Ah/kg を得ている。1.8V 程度からは電圧の低下が速くなる。

炭素板は理科の実験用のものである。出力増の為にカッターできざみを入れたところ、容量も増大することがわかった。上記の試作品は炭素板が容積の 8 割位を占めている。

表面積の増の為に、ルクランシェ電池やアルカリマンガン電池の様に炭素粉末（活性炭粒子、グラファイト粉末など導電性のあるもの）を試みたが、電圧があまりに下がる。2V 以上から、1.5V 位までダラダラと低下し、フラットな特性を失ってしまう。

#### 5. ルクランシェ電池の高エネルギー化の可能性

この方向の研究からアルカリマンガン電池の発見が

あり、二次電池としての機能も見つかったとされている。前節の終りで述べたことから、炭素粉末は電圧低下の原因となるのではと考え、粉末なしのルクランシェ電池を試作したところ、2V 発生のものでした。

電池性能の数字で、有効数字が 2 桁以上のものは電圧であるから、このことは電気化学に反している様であるが、そうではない。標準電極電位からすると 1.99V になる筈である。

試作品には、原子発光分析用の細い炭素棒を用いた電池用  $MnO_2$  製造過程にならって、90°C 位で陽極酸化により  $MnO_2$  を付着させ、水洗の後、ルクランシェ電池を構成した。分子の大きさからみると粉末でも固形でも炭素極は巨大な筈であるが、固形の炭素極のみが有効な吸蔵を行い、好ましい電気量と電圧とを与える。但し、 $MnO_2$  の付着状況によっては、2V 発生に必ずしも成功はしなかった。通常の電圧 1.6V 程度が主になった例もある。1 つの可能性として報告しておく。

我々の二次電池は、Mn 酸化物製造の工程と電池の製造工程とを 1 つにまとめたものともみなせる。

#### 6. 結 語

この 20 年位の「電気化学」誌には、新型電池の提案は稀である。その中で、炭素ファイバーを両極とし、塩の溶液に入れただけというものが目立つ。自己放電はあるが、鉛電池程度の容量とされている。ルクランシェにとっても粉末よりファイバーの方が有望なことを感じさせる。我々の二次電池にも有望かと考えて、カーボンペーパーなる製品を取寄せた。試用してみると、電圧は 2V 以上になるが、この製品の電気抵抗が、テスターを押当てて数オームあって使用に不適である。ファイバー同志の接触抵抗が大きいのかも知れない。次には、このファイバーの圧縮焼結、及び多孔質焼結炭素を試みることを計画している。表面積は数千、数万倍、炭素重量は 1/10~1/100 になろうかと考える。

$Al_2(SO_4)_3$  の添加は、亜鉛の平滑を目的としたが、この塩の溶液のみでも、かなりの充放電の能力を持つことがわかったので入れてある。但し、この塩のみでは陽極の充電電流効率はいずれも余り良くない。Al 塩は添加しなくてもよいかも知れないが試していない。

炭素に吸蔵される酸化物は  $MnO_2$  とは限らないが不明である。又、陰イオンは  $SO_4^{--}$  でなくとも類似

の充放電の能力がある。

及んだとき測定を依頼した他，忙しい中，鉛材の入手等，助力を頂いた。ここに感謝致します。

謝 辞

当研究室助手小原幸三氏には，放電が数時間深夜に

---