

マンガン電池の回復力について

静岡県立科学技術高等学校

自然科学部 2 年 古永家章悟 笹生汰一 藤田春翔 綿野将

1. 研究動機

私たちは、マンガン電池には使った後に休ませると電圧が回復する性質があることを知った。そこで、実際にどれくらい電圧は回復するのか、なぜ休ませることで電圧は回復するのかということに疑問を持ち、休ませると回復する仕組みを明らかにすることを目的に研究を始めた。

2. マンガン電池について

マンガン電池はアルカリ電池と比べて使用できる時間が短く、最近では使っている人が少ない。しかし、マンガン電池には休ませると電圧が回復する、価格が安いという特徴があるため、リモコンや懐中電灯など小さい電力で休めることが多い機器に向いている。

マンガン乾電池(図 1)は、中心に炭素棒があり、正極活物質に二酸化マンガ、負極活物質に亜鉛を使用し、電解液に塩化亜鉛水溶液を用いている。また一次電池で、充電はできない。正極と負極はショートを防ぐために互いがセパレータによって区分されている。電池本体は絶縁チューブによって覆われ、外装に金属ジャケットを施している。

マンガン電池の反応は図 2 のように、負極では亜鉛が亜鉛イオンとなり電子を放出する酸化反応がおき、正極では二酸化マンガが電子を受け取り水と反応して酸化水酸化マンガと水酸化物イオンになる還元反応がおきる。また、粉末中に含まれる亜鉛イオンと電池内部で発生した水酸化物イオンが反応して水酸化亜鉛が生成している。全体の反応では水が消費されていることが伺える。

3. 実験 1 放電による起電力、内部抵抗の変化

(1) 目的

放電による起電力、内部抵抗の変化を調べる。

(2) 起電力、内部抵抗、端子間電圧の関係

端子間電圧は電池の両端にかかる電圧、起電力は電池の正極と負極間の電位差(電圧)、内部抵抗は電池の内部構造によって生じる抵抗である。図 3 のように接続した回路において、すべり抵抗器の値を変えて端子間電圧、電流を測定する。縦軸が電圧、横軸が電流となるグラフ(図 4)を作ると、傾きが内部抵抗となる。この原理を活用し内部抵抗を求める。グラフの切片は起電力を表しているが、テスターでの測定値との間に違いが生じたため、電位差計という別の方法でも電池の起電力を測定し、2 つの値を評価した。その結果と

マンガン電池の構造

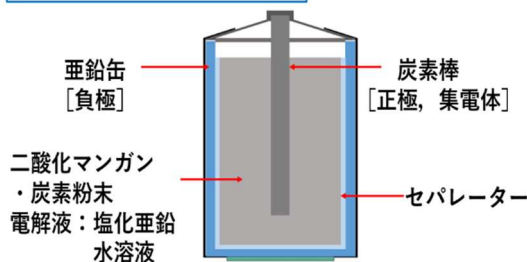
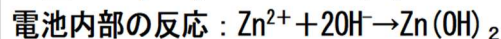
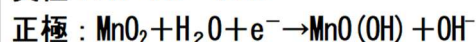
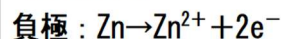


図 1 マンガン電池の内部構造

〈反応式〉



〈全体の反応〉

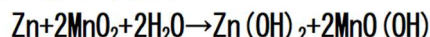


図 2 マンガン電池内部の反応

内部抵抗・起電力・端子間電圧の仕組み

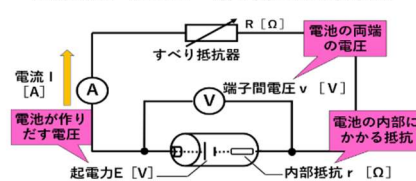


図 3 内部抵抗測定時の回路

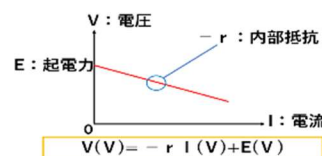


図 4 起電力と内部抵抗の算出方

して、テスターでの測定値の方が正確な値であると判断し、起電力はテスターを使って測定した値を使うことにした。

(3) 方法

- ①Fujitsu のマンガン電池を 4 本用意し、1～4 と番号を振る。
- ②電池の起電力、内部抵抗を求める。
- ③電池 4 本をそれぞれ豆電球に 2 時間接続して放電する。
- ④ 2 時間放電後、②の操作を行い、放電防止のため電池はそれぞれサランラップで包む。
- ⑤原則 1 日休めて②～④の操作を繰り返す(図 5)。

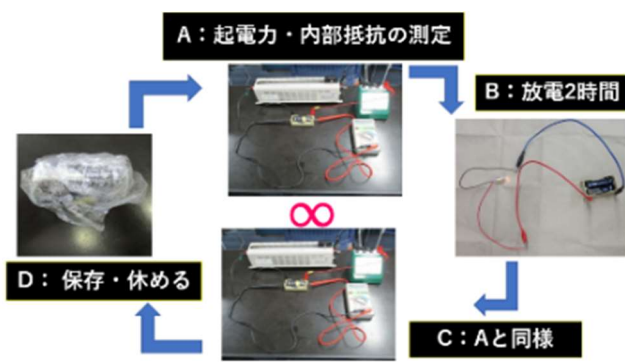


図 5 実験手順

(4) 結果

図 6 に起電力(左軸)と内部抵抗(右軸)を放電時間ごとに示した。値は電池 4 本の平均値を使用した。グラフは折れ線で示してあるので、2 時間放電後から休ませた際の起電力の回復量が見てとれる。図 7、8 に図 6 の特徴をまとめた。上部の点をつないだ線は放電前の起電力を示している。放電時間が 18 時間までは回復量は約 0.1V と等しく、回復時の起電力も約 1.4V となっているが、その後は回復時の起電力も下がるが放電による起電力低下が激しくなるため、回復量自体は増加しているように見える。一方、内部抵抗は放電時間 24 時間までは少しずつ大きくなっていくが、そこからは一気に増加し、その増加の仕方は不均一である。

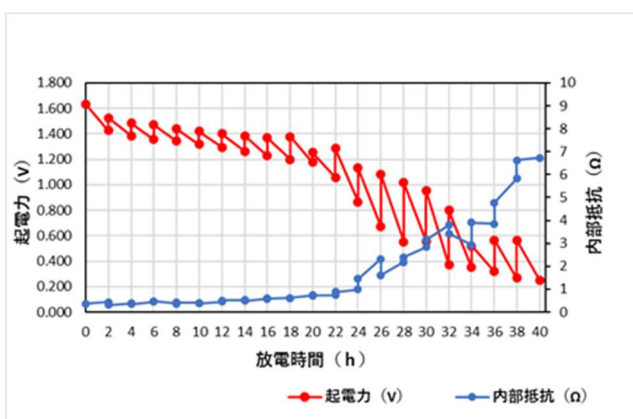


図 6 起電力と内部抵抗の平均

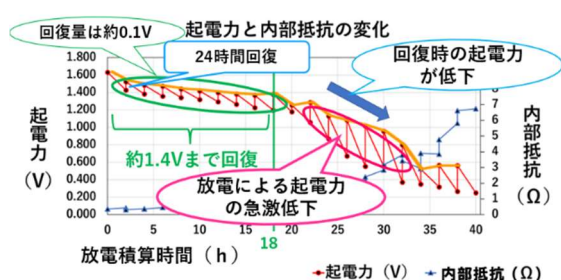


図 7 起電力の変化の特徴

結果

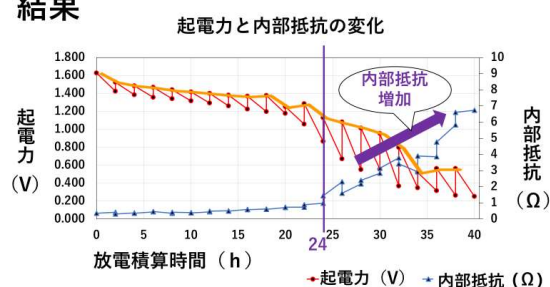


図 8 内部抵抗の変化の特徴

4. 実験 2 マンガン電池の内部粉末の様子

内部粉末の様子は、未使用のもの(図 9 左)では湿っていて柔らかかったが 24 時間放電すると(図 9 右)形が簡単に崩れないほど乾燥して硬くなっていた。特に外側の亜鉛缶付近ほど硬くなっていた。亜鉛缶の様子では、40 時間以上放電したものは分解するとボロボロになっていた(図 10)。又、質量を測定し、使用前後を比較してみても(表 1)、亜鉛が減っていることが分かった。

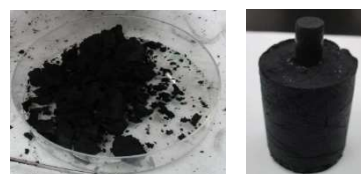


図 9 電池の内部粉末の様子
(左：未使用 右：24 時間放電後)



図 10 亜鉛缶の様子
(左:40 時間放電、右:新品)

表 1 放電前後の亜鉛缶の質量

番号	Zn缶の質量(g)	番号	Zn缶の質量(g)
放電前①	18.1211	放電後①	6.0586
放電前②	18.2145	放電後②	5.9168
放電前③	18.2323	放電後③	5.1793
放電前④	18.2510	放電後④	6.1659
平均値(g)	18.2047	平均値(g)	5.8302

5. 実験 3 内部粉末の水分量測定

(1) 目的

内部粉末の水分含有量の変化量を測定する。

(2) 方法 〈シリカゲル乾燥法〉

- ①新品の電池と 24 時間放電後の電池をそれぞれ 4 本ずつ用意する。計 8 本の電池を分解して内部粉末を取り出し、電子天秤を用いて質量を測定する。
- ②プラスチック容器を 4 個用意し、シリカゲルを均等な質量でそれぞれに敷き詰める。
- ③1 個の容器に 2 個のシャーレを設置し(図 11)、1 日 1 回の質量の測定を行う。測定は質量変化がなくなるまで、3 日間行う。



図 11 シリカゲルによる乾燥

(3) 結果と考察

シリカゲル乾燥法による結果を表 2 に示す。電池 1 本分の内部粉末の質量を放電前に測定すると 53.77 g となるので、放電前の水分含有量が 24.87%であることから、もとの水分量は 13.37 g (ア)となる。

表 2 乾燥機による測定結果(平均)

100℃乾燥機 による乾燥	乾燥前の MnO ₂ 粉末[g]	乾燥後の MnO ₂ 粉末[g]	質量差[g]	水分含有量 (%)
放電前の電池	24.41	20.37	4.04	16.54
放電後の電池	23.68	19.36	4.32	18.25

一方で、放電後の電池 1 本分の内部粉末の質量は測定しなかった。そこで電池は密閉されており、放電前後の質量変化がないと考え計算により質量を推定する。放電によって Zn は Zn^{2+} となって粉末中に入り込むので、粉末の質量は Zn^{2+} の分だけ増加する。そのため、Zn 缶が 12.37g 減っている(表 1)ことから、放電後の電池 1 本分の内部粉末は 66.14 g となる。この値を使って放電前と同様に計算すると、放電後の水分量は 8.87 g (イ)となる。

したがって、(ア)、(イ)より放電により減少した電池 1 本分の水分量は 4.5 g となり、約 0.25 mol の水が使われていることが確認できた。

6. 実験 4 模型電池の作成

(1) 目的

電池内で起きる化学反応を視覚的に観察するため、断面が見える電池を作る。

(2) 作成方法

- ①単一のマンガン電池と同じ大きさの模型電池を作成するため、新品の単一のマンガン電池を分解し亜鉛缶、炭素棒、内部粉末を取り出す。
- ②亜鉛缶を金属ばさみを使って半分に切斷する(図 12)。
- ③吸水性のある和紙をセパレーターの代わりに使用し、亜鉛缶の内側に貼る。
- ④和紙の内側に内部粉末を詰め、炭素棒を亜鉛缶から等距離の位置に置く。図 13 が完成した模型電池である。電流が流れて豆電球が点灯した。起電力は 1.493V だった。



図 12 切斷



図 13 模型電池

7. 実験5 サーモカメラによる電池の温度変化の測定

(1) 目的

電池内で反応が活発に起きている部分がどこかを調べる。

(2) 方法

①作製した半分電池に豆電球をつけて放電させる。

②サーモカメラ(図 14)により温度測定を行う。

※エアコンの風や蛍光灯による赤外線の影響防止のため、蓋をする(図 15)。

(3) 結果

図 16 は普通の写真モードでとった写真で、図 17 がサーモカメラにしてとった時の写真である。反応が活発なのは炭素棒周辺と予想していたが、結果は予想とは異なり、炭素棒周辺よりも亜鉛缶表面の温度の方が高くなっていた。内部の温度はほぼ一様で大きな温度上昇はみられなかった。



図 14 サーモカメラ



図 15 実験の様子



図 16 半分電池

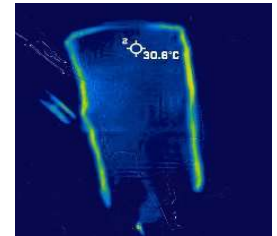


図 17 半分電池の
温度変化(サーモ
カメラ)

8. 実験6 放電後の起電力の経時変化

(1) 目的

使用後の電池の起電力が時間と共にどのように変化するかを調べる。

(2) 方法

電池を2時間豆電球に接続して放電を行った後、一定時間おきにテスターを使い起電力を測る。0～30分は3分間隔、30～60分は6分間隔で測定をする。その後は2時間ごとに1回測定し、開始から10時間以降は1時間毎に測定した。

(3) 結果

図 18 を見ると、休めた直後の起電力回復の変化が最も大きく、50 分程で最大時の約 7 割程度まで起電力は回復した。180 分以降は傾きが緩やかになり、600 分以降はほとんど回復が完了していた。内部の様子は見た目には大きな変化は見られなかった。

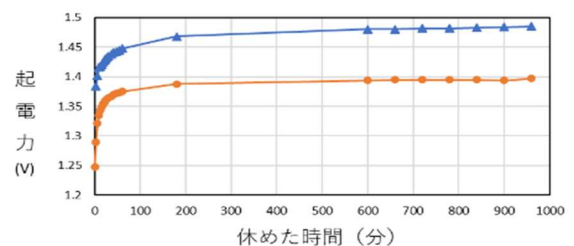


図 18 休めることによる起電力変化

9. 実験7 水酸化亜鉛による電池内部の変化

(1) 目的

二酸化マンガンを硬くなった原因が水酸化亜鉛によるものかどうかを調べる。

(2) 方法

①塩化亜鉛 ZnCl_2 6.82g (5.0×10^{-2} mol) を脱イオン水 50mL に溶かす。

②①の溶液に 2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 25mL を駒込ピペットで少しずつ滴下し、沈殿した水酸化亜鉛をろ過して取り出す。※溶液をガラス棒を用いてよくかき混ぜながら行う。

③ゲル状の水酸化亜鉛を未使用の内部粉末(図 19 左)と 24 時間放電後の内部粉末(図 19 右)に垂らして数日乾燥させ、変化を観察する。



図 19 水酸化亜鉛を内部粉末に混ぜた
(左：未使用 右：24 時間放電後)

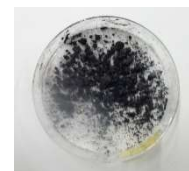


図 20 数日乾燥させた内部粉末の様子
(左：未使用 右：24 時間放電後)

(3) 結果

未使用の内部粉末は水酸化亜鉛を加えて混ぜても柔らかかったが、24 時間放電後の内部粉末は硬くなった。(図 20)

10. 全体考察

実験 1 の結果では、放電積算時間が 18 時間になる時を境に起電力の変化の仕方に差があるため、考察では 18 時間より前を「領域 A」、18 時間より後を「領域 B」として考え、内部の変化について考察する(図 21)。

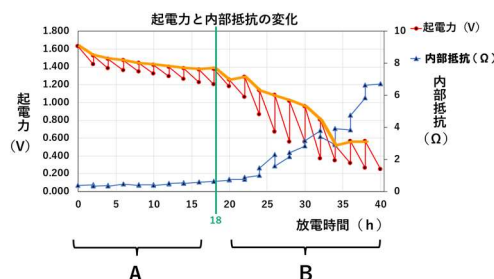


図 21 起電力と内部抵抗の変化

(1) マンガン電池の標準電極電位

電池の起電力は、正極活物質と負極活物質の標準電極電位(図 22)の差から求めることができる。そのためマンガン電池では、正極活物質の MnO_2 から $\text{MnO}(\text{OH})$ の反応の 0.15V と、負極活物質の Zn から $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の反応の -1.23V の差による 1.38V と計算から求めることができる。しかし、実際は電解質の種類や濃度が関係しているため、標準電極電位の計算値よりも 0.3V 程度上回る値が実測値になる場合もあると言われている。使い始めの電池は内部の粉末に含まれる物質濃度が高いため、使い始めの起電力である初期電圧は 1.6V、通常使用する時の代表的な起電力である公称電圧は 1.5V と定められている。

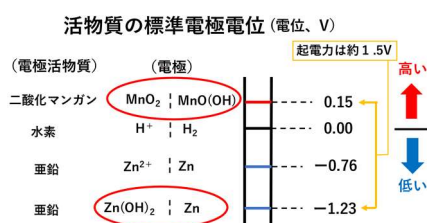


図 22 活物質の標準電極電位とマンガン電池の起電力

(2) 領域 A と領域 B での起電力の低下

領域 A と B ではどちらも放電することで起電力が低下する。私たちはその原因を電池内部の粉末中の様子に着目して次のように考察した。

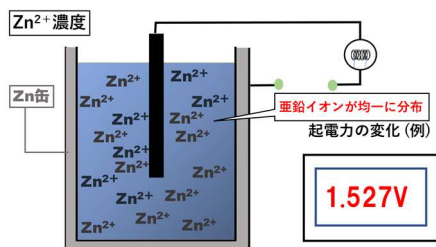


図 23 放電による Zn^{2+} 濃度の変化①

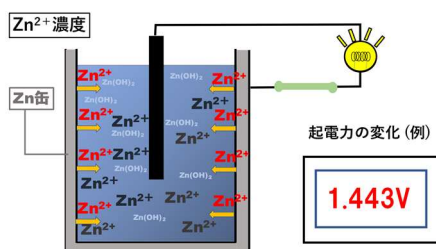


図 24 放電による Zn^{2+} 濃度の変化②

粉末中には電解液として塩化亜鉛水溶液が存在するため、電池を放電する前の内部は図 23 のように、電離によって生じた Zn^{2+} が均一に分布している。

図 24 は、放電を始めた時の様子を示している。負極の亜鉛缶の表面からは Zn^{2+} が溶け出す酸化反応が起こり、同時に正極の還元反応により生じた OH^- と反応して、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成する。この時、粉末中に元から存在する Zn^{2+} は反応が進むにつれて減少するが、同じ比率で缶から Zn^{2+} が溶け出しているため、内部の Zn^{2+} の数は変化しないと考えられる。

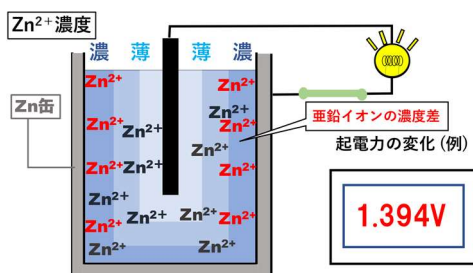


図 25 放電による Zn^{2+} 濃度の変化③

このとき、缶付近では Zn^{2+} 濃度が大きくなると考えられ、ルシャトリエの原理(※1)によって Zn^{2+} の数を減らそうと逆反応の反応速度が大きくなり、見かけの反応速度(※2)が小さくなる。つまり、Zn が Zn^{2+} になる負極活物質の反応が起こりにくくなる(図 26)。



図 26 反応平衡

2 時間放電をし続けた状態で起電力が低下しているのは、こうした過程を経て負極活物質の反応が起こりづらくなるためであると考えた。

※1 ルシャトリエの原理…平衡状態において、外から受けた影響をやわらげる方向に平衡が移動するという原理

※2 見かけの反応速度…正反応の反応速度と逆反応の反応速度の差

(3) 領域 A と領域 B での起電力の回復

実験 4 の結果から 2 時間放電後の電池を休ませると、起電力が回復し、回復のペースは休めて数分が一番激しく、50 分間で約 7 割回復する。この現象について以下のように解釈した。

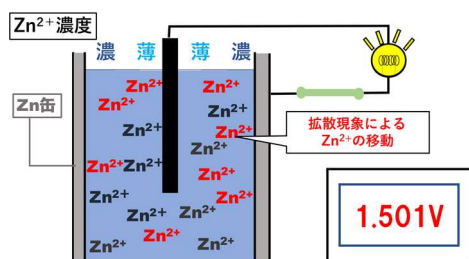


図 27 放電による Zn^{2+} 濃度の変化④

休めると粉末中の不均一に分布している Zn^{2+} が拡散現象(※3)によって移動し、均一になろうとする(図 27)。そのため、缶付近の Zn^{2+} 濃度が低下し、負極活物質の反応の起こりやすさが放電前の状態に近づくために起電力の回復が起こると考えた。

※3 拡散現象…分子やイオンは常に熱運動をしているため、容器内に濃度差があるときはその熱運動によって時間経過と共に濃度差が解消され、均一な状態になる現象

(4) 領域 B (放電積算時間 18h 以降) での回復時の起電力低下

領域 A は回復時の起電力が約 1.4V とほぼ等しく、低下時の起電力もほとんど一定になっている。しかし領域 B では領域 A とは明らかに異なる傾向を示しており、回復時の起電力は 1.4V 以下で、使用時間が増えるにつれてどんどん起電力は下がり、30 時間以降では約 0.9V までしか起電力は回復しなかった。また、放電を始めると起電力はすぐに低下し、豆電球はほんの短い時間しか点灯しなかった。

これらは、反応が進むにつれて MnO_2 が減少することが関わっていると考えた。負極活物質の反応が活発に起こっているため、缶付近の方が Zn^{2+} 濃度が大きくなっていることや、電池内の反

応はほぼ同時に起きている（図 28）ことを合わせると、 MnO_2 が消費される正極活物質の反応も缶付近で活発に起きていると考えられる。缶付近で反応が活発に起こっていることは、サーモカメラの実験で缶付近の方が温度上昇していることから示唆される。

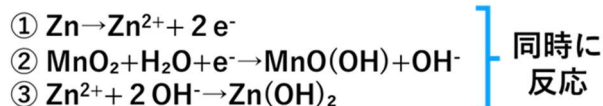


図 28 マンガン電池内の反応

よって、缶付近では中心部より先に MnO_2 がなくなる。このことは MnO_2 は固体であり、イオンのように拡散せず動かないことから推察される（図 29）。

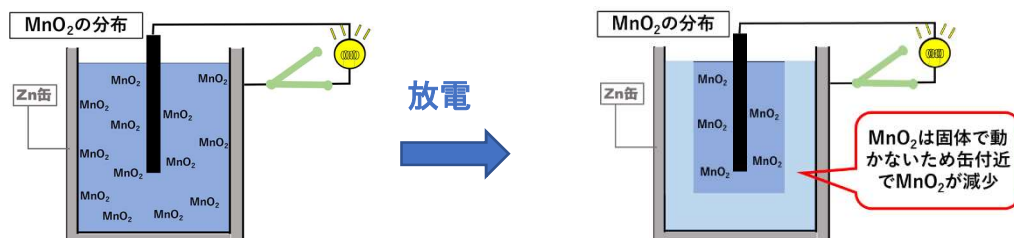


図 29 放電による MnO_2 の分布の変化

したがって、缶付近で MnO_2 が先になくなると缶付近では MnO_2 の反応によって生成していた OH^- が供給されず、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ができなくなる。つまり、今まで缶付近で起こっていた Zn^{2+} と OH^- が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ になる反応が起こらなくなり、 Zn が Zn^{2+} になる反応で終了することになる。

その結果、負極活物質の標準電極電位が図 30 のように変化して起電力が下がる。この起電力の値は計算すると、 0.91V となる。この値は、マンガン電池が使えなくなる目安の電圧である終止電圧の 0.9V とほぼ等しい。

活物質の標準電極電位（電位、V）



図 30 活物質の標準電極電位

そのため、領域 B での回復時の起電力が下がる理由は、標準電極電位の変化であり、放電によって起電力がすぐに低下する理由は、放電すると缶付近に MnO_2 がないので正極で起こる反応が停止し、缶付近で Zn^{2+} の濃度がすぐに飽和するためであると考えた。

(5) 領域 B で内部抵抗が増加する理由

内部抵抗は、豆電球が点灯しなくなった放電 24 時間で急激に増加した。これは 24 時間放電した電池の内部の粉末が、乾燥して硬くなっていたことが関係すると考えた。

内部粉末は缶付近ほど硬くなっていたので、この硬さの原因を $\text{Zn}(\text{OH})_2$ によるものと考えた。なぜなら、缶付近ほど反応が活発に起きていることより、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ も缶付近ほど多く生成していると考えられるからである。また、これは実験 6 よりゲル状の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を内部の粉末に垂らして数日乾燥させた際、硬

くなっていたことから考えられる。そのため、反応が進むにつれて $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が増えて塊ができ、水やイオンが通りにくくなると考えられる。さらに水はイオンの移動を媒

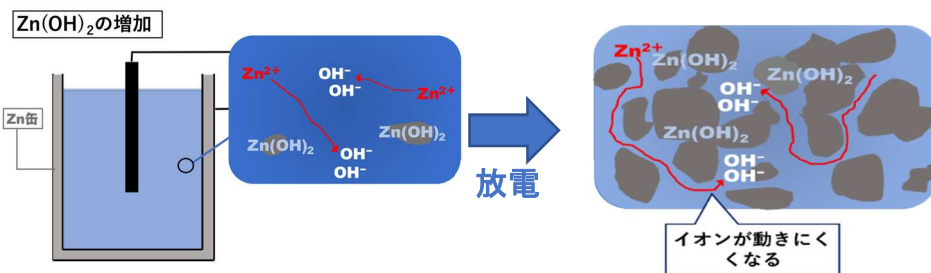


図 31 放電による $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の増加

介するものであるため、放電によって粉末中の水分量が減少したことでイオンが動きにくくなり、さらに内部抵抗が増加すると考えた（図 31）。

11. まとめ

私たちはマンガン電池が休ませると回復する原因は何か、又、どれくらい回復するのかを明らかにするため研究を始めた。そこでマンガン電池を放電して休ませる操作を繰り返すことでどのような起電力の変化が起こるかを実験で確かめた。グラフからは起電力の変化の仕方で大きく 2 つの領域に分けられることが分かった。このような起電力の低下、回復の変化が生じる理由を解明するため、電池を分解して観察したり、電池を半分にした状態を再現した模型電池を作って水分量や温度の変化を調べたりする実験を行った。

実験結果をもとにマンガン電池の起電力低下と回復の様子を見ると、大きく 2 つの異なる傾向がみられた。そこに領域 A・B と名付けてその傾向の原因を電池内部の反応の起こりやすさに着目して考察した。電池の起電力低下は、放電して内部の反応が進むことで活物質が減少するほかに、活物質の反応が起こりにくくなることが影響している。このことはマンガン電池の構造が関係していると考えた。粉末中の Zn^{2+} は Zn 缶からしか供給されないということが重要な点である。この構造により 2 時間の放電だけで、缶付近では Zn^{2+} の数が増え、缶から離れたところは Zn^{2+} の数が減るといった Zn^{2+} の濃度差が生まれて反応が起こりづらい状態になって起電力が低下する。そして、休めることで Zn^{2+} の濃度差が解消されて起電力が回復する。さらに放電積算時間が大きくなって領域 B の状態になると、缶付近の MnO_2 がなくなって OH^- が生成されなくなる。このことにより、Zn が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ になる反応が起こらなくなって、 Zn^{2+} が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ になる反応が起こりづらくなり、起電力が急激に低下すると考えた。また、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による硬化、水分量が減ることでイオンが動きにくくなることが内部抵抗の増加を引き起こしていると推察した。

このように、マンガン電池の特性である電池が回復するという性質は、放電によって生まれた Zn^{2+} 濃度差が拡散によって解消されることが原因である。そして、休ませることによる回復は放電を休ませてすぐに起こり、50 分で 7 割が回復するというように、電池の性能が保てている間は数分休ませるだけで放電前の状態に近づくことが分かった。

また、電池の性能が落ちていくのは、正極活物質である二酸化マンガンの缶付近での減少により、缶付近で水酸化物イオンが生成されないため、標準電極電位による起電力が低下し、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による粉末の硬化により、内部抵抗が増加することが関係していると考えた。

12. 今後の課題

私たちは電池内部の缶付近の Zn^{2+} 濃度の変化に着目して考察を進めた。そこで、 Zn^{2+} 濃度の変化を測る方法を考えて考察の裏付けをしていきたい。また、今回はマンガン電池が休めると電圧が大きく回復する性質があるためにマンガン電池のみに着目をしていたが、アルカリマンガン電池も休めると電圧は少し回復するそうなので、マンガン電池とアルカリマンガン電池を比較する実験もしていきたい。

13. 参考文献

「電池が一番わかる」京極一樹（技術評論社）

「電池のすべてが一番わかる」福田京平（技術評論社）