



Title	二酸化マンガン電極の不可逆性
Author(s)	佐藤, 教男; Sato, Norio
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 331-343
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40747
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_331-344.pdf



二酸化マンガン電極の不可逆性

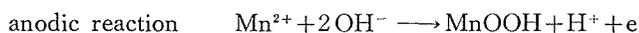
佐藤教男*

Irreversibility of Manganese Dioxide Electrode

Norio SATO*

Abstract

A theoretical study of manganese dioxide electrode has been made to find the thermodynamic basis of establishing the electrode potential in acid solution. The manganese dioxide electrode is considered to be a poly-phase electrode represented by Pt/MnO₂/MnOOH/solution, since the trivalent oxide is formed as an intermediate in the course of cathodic reduction of MnO₂ to Mn²⁺ ion which occurs during the discharge of manganese dioxide electrode. In this poly-phase electrode system two reactions, both of which contribute more or less to establishing the electrode potential of manganese dioxide, can proceed simultaneously even in spontaneous state; these are respectively as follows



Accordingly, the electrode potential is interpreted from the standpoint of view of kinetics as a mixed potential that is determined by the polarization characteristics of both reactions in the manganese dioxide electrode. When the concentrations of Mn²⁺ and OH⁻ ions in solution are such that the affinity of the disproportionation reaction, $2\text{MnOOH} = \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^{-}$, is zero, the equilibrium potentials of the above two electrochemical reactions become equal to one another so that the manganese dioxide electrode appears to be in equilibrium and the electrode potential indicates the equilibrium potential of both reactions. Strictly, however, some difference in the chemical potential of H⁺ ion must be present in the phase of MnOOH by virtue of the co-existence of the two electrochemical reactions in the poly-phase electrode system.

This difference in chemical potential of H⁺ ion in MnOOH phase must be compensated by the chemical potential difference of electron induced in the same phase so that the flow of H⁺ ion may not occur in the case of zero affinity of the disproportionation reaction; this may be understood to be of a kind of quasi-equilibrium state, but not to be of true equilibrium state. It is therefore concluded that the whole system the manganese dioxide electrode can not be in complete equilibrium and it must contain some irreversible parts which may contribute greatly to establishing the electrode potential.

* 北海道大学応用化学科理学第二教室

* Physical Chemistry and Electrochemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

目 次

I 緒 言	2
II Pt/MnO ₂ 電極の電位	3
III Pt/MnO ₂ /MnOOH 電極の不可逆性	5
IV Pt/MnO ₂ /MnOOH 電極電位の解釈	10
V 総括と結論	12
文 献	13

I. 緒 言

二酸化マンガンは乾電池の電極物質として広く実用されているが、その電気化学的活性は天然産ならびに人工二酸化マンガンのいずれについても産地あるいは製造条件などによって大幅に変化する。二酸化マンガンの電気化学的活性は乾電池の性能をきめる極めて重要な因子であるので、古くから数多くの研究者達がこの問題を追求してきたけれども、この電気化学的活性を支配する因子は未だ十分明らかにされていない。二酸化マンガンの電気化学的性質をしらべる際には通常その電極電位の測定を行なうが、水溶液中に浸漬された二酸化マンガンの電極電位の実測値は二酸化マンガンの種類や処理条件によってまちまちであり、その原因もよくわかっていない¹⁾。このような電極電位の实測値の大幅なばらつきを説明するため、従来から二酸化マンガンの電極電位を次の関係式で示そうとする試みが行なわれてきた²⁾。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{mol \% MnO}_2}{\text{mol \% MnOOH}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (1-1)$$

この式は電極電位が二酸化マンガン電極中の MnO₂ と MnOOH との mol 比によって変化することをあらわしており、形式的には次の酸化還元反応を電位決定反応と考えて



反応の可逆平衡電位をあらわす Nernst の理論式の形式だけを借用したものである。二酸化マンガン電極の放電（電解還元）途中での生成物を X 線回折によって調べた結果によると低級酸化物あるいは水酸化物の生成が確認されているので³⁾、(1-2) の反応が電極電位決定反応に関係あると考えることは妥当と思われる。しかしながら、MnO₂ と低級酸化物 MnOOH とは異なった結晶構造を取り、従って一般の不均一系反応の取扱い方からすると、両酸化物の活量は 1 とおかなければならないので、反応 (1-2) の平衡電位を (1-1) 式であらわすことは出来ない。しかるに (1-1) 式はしばしば (1-2) 反応の平衡電位をあらわす式として誤用されている。本報の目的は、二酸化マンガン電極電位の解釈におけるこの種の混乱を整理する意図のもとに、電極電位を熱力学的ならびに動力学的立場から検討し、二酸化マンガン電極に内在する不可逆性を明らかにしようとするものである。

二酸化マンガン電極は、金属（導電体）、二酸化マンガン、低級酸化物および溶液の各相か

ら成るいわゆる多相電極系を形成する。この種の多相電極系は、金属/溶液系のような单相電極系と異なり、いくつかの相境界をもっており、これら各相境界における反応ならびに各相内における反応がすべて電極電位決定に関与してくる^{4)~6)}。本報では二酸化マンガン電極を多相電極系として取扱い、その電極電位の内容を検討した。なおここでは2価の酸化物 $Mn(OH)_2$ の形成されないような酸性溶液中での二酸化マンガン電極のみを取上げた。

II. Pt/MnO₂ 電極の電位

電極導体として白金，電解質溶液には特殊な酸化剤や還元剤を含まない単純な酸性水溶液を考える。この電極の配列を第1図に示す。この電極系で白金の内部電位 ϕ_I と，溶液の内部電位 ϕ_V との差 ($\phi_I - \phi_V$) は，Pt/MnO₂ 相境界のガルバー電位差 (内部電位の差)

$g_{I/II}$ ，MnO₂ 内の電位差 E_{II} および MnO₂/溶液相境界のガルバー電位差 $g_{II/V}$ の和であらわされる。

Pt/MnO₂ 相境界での反応は，白金内の自由電子が MnO₂ の電導帯へ移動するか，あるいは充満帯内の電子空孔と結合するかのいずれかである。いずれにしても Pt と MnO₂ との間の電子の移動反応であるので次のようにあらわされる。

I/II 相境界



$$Fg_a = \mu_{e(I)} - \mu_{e(II_a)} \quad (2-1)$$

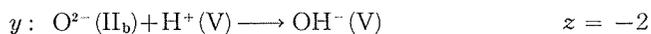
ここで z は反応の荷電数で相境界を白金極から溶液の方向へ移動する荷電数を示す。 g_a は反応 a の平衡ガルバー電位， F はファラデー定数， μ_e は電子の化学ポテンシャルを示す。

今，MnO₂/溶液の相境界で，次の2つの反応が存在すると考えてみよう。

II/V 相境界

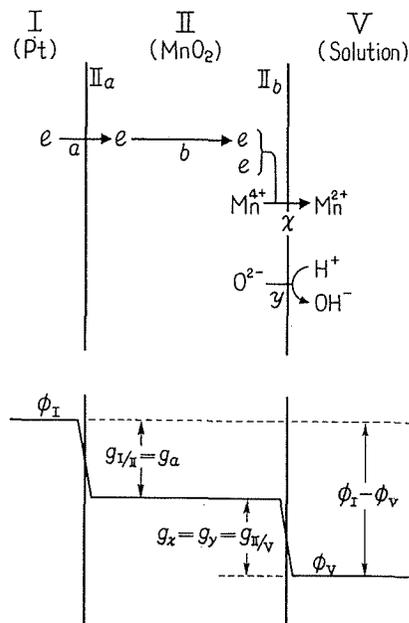


$$2Fg_x = -\mu_{Mn^{4+}(II_b)} - 2\mu_{e(II_b)} + \mu_{Mn^{2+}(V)} \quad (2-2)$$



$$2Fg_y = \mu_{O^{2-}(II_b)} + \mu_{H^+(V)} - \mu_{OH^-(V)} \quad (2-3)$$

ここで μ は各位置における各化学種の化学ポテンシャルをあらわす。



第1図 Pt/MnO₂ 電極の相配列と各相内における内部電位

MnO₂ 相内では電子の移動が行なわれる。



ここで E_{II} は、何等から理由によって、相 II 内に電子の化学ポテンシャルの不均一が生ずる場合にあらわれる相内の不可逆的電位差を示す。

この電極系において、I/II 相境界では反応 a が平衡状態にあり、II/V 相境界では反応 x と反応 y とが共に平衡状態にあるとしよう。このような状態では各相境界のガルバニー電位差が各反応の平衡ガルバニー電位によってあらわされる。

$$g_{\text{I/II}} = g_a \quad (2-5)$$

$$g_{\text{II/V}} = g_x = g_y \quad (2-6)$$

白金と溶液との間の内部電位の差は

$$\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}} = g_{\text{I/II}} + E_{\text{II}} + g_{\text{II/V}} = g_a + E_{\text{II}} + g_x$$

$$= \{ \mu_{e(\text{I})} - 2\mu_{e(\text{II}_b)} - \frac{1}{2}\mu_{\text{Mn}^{4+}(\text{II}_b)} + \frac{1}{2}\mu_{\text{Mn}^{2+}(\text{V})} \} / F \quad (2-7)$$

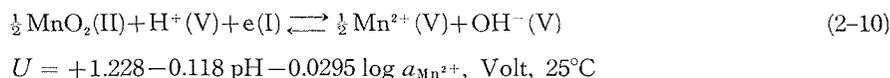
であらわされる。一方 (2-6) 式に (2-2) および (2-3) 式を代入して

$$2\mu_{e(\text{II}_b)} = -\mu_{\text{Mn}^{4+}(\text{II}_b)} - \mu_{\text{O}^{2-}(\text{II}_b)} - \mu_{\text{H}^+(\text{V})} + \mu_{\text{Mn}^{2+}(\text{V})} + \mu_{\text{OH}^-(\text{V})} \quad (2-8)$$

を得る。これを (2-7) 式に代入すると

$$F(\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}}) = \mu_{e(\text{I})} + \frac{1}{2}\mu_{\text{MnO}_2(\text{II}_b)} + \mu_{\text{H}^+(\text{V})} - \frac{1}{2}\mu_{\text{Mn}^{2+}(\text{V})} - \mu_{\text{OH}^-(\text{V})} \quad (2-9)$$

となる。従ってこの電極を標準水素電極に照合した場合の電極電位は、次の反応の平衡電位 U であることがわかる。



ここで $a_{\text{Mn}^{2+}}$ は溶液相 V 内の Mn^{2+} イオンの活量を示す。

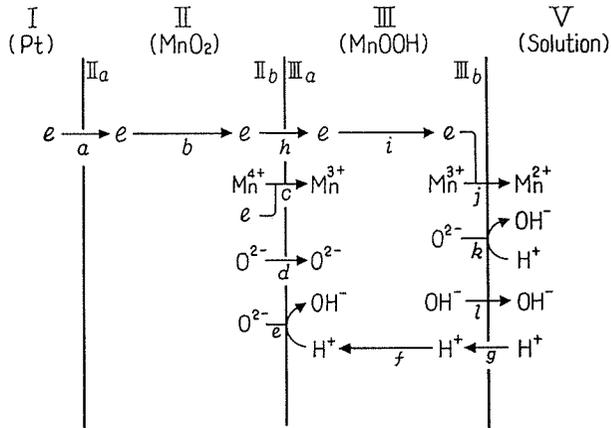
ここで相 II 内の電位差 E_{II} について考えよう。II_b 位置における電子の化学ポテンシャルは (2-8) 式からわかるように溶液の pH および Mn^{2+} イオンの活量が一定であればある一定値を取る。これに対して II_a 位置での電子の化学ポテンシャルは、(2-1) および (2-5) 式の関係で白金内電子の化学ポテンシャルとの差 (接触電位差) が規定されるだけで、その値自体は何等の平約も受けていない。従って相 II 内で電子が平衡状態にある限り、相 II 内に不可逆的電位差は存在しない。

$$E_{\text{II}} = 0 \quad (2-11)$$

第 1 図には、この電極電位の内容を模式的に示してある。この図でガルバニー電位差の大きさと方向は任意にきめたものである。

III. Pt/MnO₂/MnOOH 電極の不可逆性

二酸化マンガン電極の放電途中における生成物は、溶液内への Mn²⁺ イオンの溶解のみならず、中間生成物として α-MnO₂ の場合は γ-Mn₂O₃, β-MnO₂ の場合は MnOOH がそれぞれ生ずることが確認されている³⁾。従って、MnO₂ の表面では前項で述べたような反応 *x* が進行す

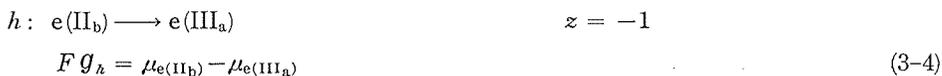
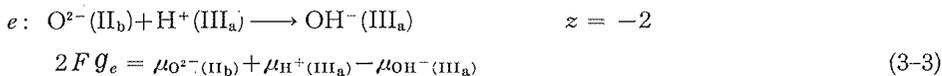
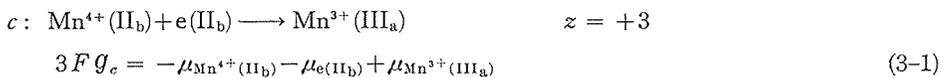


第2図 Pt/MnO₂/MnOOH 電極系の相配列と反応

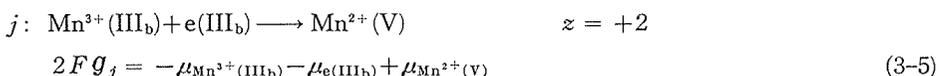
るのではなく、中間体として MnO₂ と溶液との間は3価の酸化物、たとえば MnOOH が生成する。第2図にはこのような低級酸化物の生成を考慮に入れた場合の電極構成要素の配列を示した。

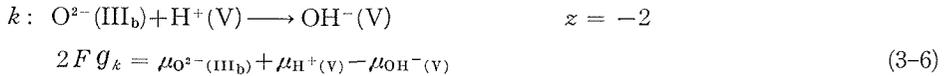
この電極の電位は前項で述べたと同様の方法で解釈される。I/II 相境界と II 相内では、Pt/MnO₂ 電極系の場合と同様に反応 *a* および反応 *b* が各々存在する。このほか、II/III 相境界、III/V 相境界および III 相内で、各々次の各反応を考慮に入れなければならない。

II/III 相境界



III/V 相境界





III 相内



以上の反応をまとめると第1表に示すように、A、BおよびCの3つのグループに分けられる。Aグループは電子だけの反応、BグループはMnO₂/MnOOH相境界の反応に関与するもの、CグループはMnOOH/溶液相境界での反応である。ここで電子の移動過程はすべて平衡状態に

第1表 Pt/MnO₂/MnOOH 電極系の各相境界および相内における反応の分類

反 応	位			置	
	Pt/MnO ₂ 相 境 界	MnO ₂ 相内	MnO ₂ /MnOOH 相 境 界	MnOOH 相内	MnOOH/溶液 相 境 界
A グループ	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	
B グループ			<i>c, d, e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
C グループ				<i>j, k, l</i>	

あると考えられるので、以下の考察では電子の移動を示すAグループの反応は平衡状態にあると仮定する。

若し、Bグループの反応が平衡状態にあるならば、各相境界のガルバニー電位差は各々次のようにあたえられる。

$$g_{\text{I/II}} = g_a \quad (3-10)$$

$$g_{\text{II/III}} = g_h = g_c = g_d = g_e \quad (3-11)$$

$$g_{\text{III/V}} = g_g \quad (3-12)$$

従って、この場合の電極の電位 ($\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}}$) は

$$\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}} = g_{\text{I/II}} + E_{\text{II}} + g_{\text{II/III}} + E_{\text{III}} + g_{\text{III/V}} = g_a + E_{\text{II}} + g_c + E_{\text{III}} + g_g \quad (3-13)$$

であらわされる。ここで相II内の不可逆的電位差 E_{II} は前項で述べたと同じ理由で零となり、相II内の電子の化学ポテンシャルは(3-1)、(3-2)および(3-11)式から次のように与えられる。

$$\mu_{e(\text{II}_b)} = \mu_{Mn^{3+}(\text{III}_a)} + \frac{3}{2}\mu_{O^{2-}(\text{III}_a)} - \mu_{Mn^{4+}(\text{II}_b)} - \frac{1}{2}\mu_{O^{2-}(\text{II}_b)} \quad (3-14)$$

次に相III内の不可逆的電位差 $E_{\text{III}} = (\mu_{e(\text{III}_a)} - \mu_{e(\text{III}_b)})/F$ について考えよう。 $\mu_{e(\text{III}_a)}$ の値は(3-1)、(3-3)、(3-4)および(3-11)式から次のように与えられ、

$$\begin{aligned}\mu_{e(\text{III}_a)} &= \mu_{\text{Mn}^{3+}(\text{III}_a)} + \mu_{\text{O}^{2-}(\text{III}_a)} - \mu_{\text{OH}^-(\text{III}_a)} - \mu_{\text{Mn}^{4+}(\text{II}_b)} - 2\mu_{\text{O}^{2-}(\text{II}_b)} - \mu_{\text{H}^+(\text{III}_a)} \\ &= \mu_{\text{MnOOH}(\text{III}_a)} - \mu_{\text{MnO}_2(\text{II}_b)} - \mu_{\text{P}^+(\text{III}_a)}\end{aligned}\quad (3-15)$$

MnOOH, MnO₂ および H⁺(III_a) の化学ポテンシャルで規定されたある一定値を取る。一方 $\mu_{e(\text{III}_b)}$ をきめるものは, III/V 相境界における C グループ反応の反応状態である。若し C グループの反応 *j* が非平衡状態にあつて, その反応抵抗が極めて大きく反応がほとんど進行しないとみなし得る状態にあるならば, III_b 位置における電子は III/V 相境界の反応で何等の影響も受けないので $\mu_{e(\text{III}_b)}$ は $\mu_{e(\text{III}_a)}$ と同じ値を取る。従つてこの場合には $E_{\text{III}}=0$ である。次に相 III 内の H⁺ の化学ポテンシャルは, B グループの反応 *d*, *e* および *f* が平衡状態にあるとして、(3-2), (3-4) および (3-11) 式から導かれる次の一定値を取る。

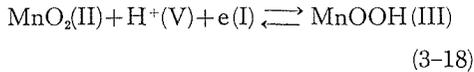
$$\mu_{\text{H}^+(\text{III})} = \mu_{\text{H}^+(\text{III}_a)} = \mu_{\text{H}^+(\text{III}_b)} - \mu_{\text{OH}^-(\text{III}_a)} - \mu_{\text{O}^{2-}(\text{III}_a)}\quad (3-16)$$

以上の考察から, B グループの反応が平衡状態にあり, C グループの反応の反応抵抗が極めて大きく反応自体の存在を無視出来るような場合の, この電極系の電極電位を求めると,

(2-1), (2-4), (3-14) および (3-16) 式から

$$\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}} = g_a + g_e + g_g = (\mu_{e(\text{I})} + \mu_{\text{MnO}_2(\text{III}_a)} + \mu_{\text{H}^+(\text{V})} - \mu_{\text{MnOOH}(\text{III}_a)})/F\quad (3-17)$$

であたえられる。この電極電位を標準水素電極に照合すると, 次の反応の可逆平衡電位になる。



$$U_B = +1.014 - 0.0591 \text{ pH}, \text{ Volt}, 25^\circ\text{C}\quad (3-19)$$

第3図に, この場合の各相内の内部電位および各相境界でのガルバニー電位差を模式的に示した。

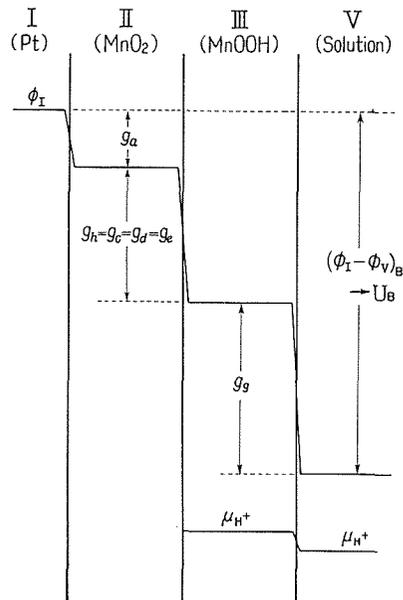
次に, C グループの反応が平衡状態にある場合について考えよう。この場合には, 各相境界のガルバニー電位差が各々次のようにあたえられる。

$$g_{\text{I/II}} = g_a\quad (3-20)$$

$$g_{\text{II/III}} = g'_h\quad (3-21)$$

$$g_{\text{III/V}} = g_j = g_k = g_l\quad (3-22)$$

ここで $g_{\text{II/III}}$ の値 g'_h は, 後に述べるように B グループの反応状態によって変化し, B グループ反応が平衡状態にある場合のほかは (3-11) 式で示される g_h と等しくならない。この場合の電極電位は前と同様に各相境界のガルバニー電位差と各相内の電位差との和であ



第3図 Pt/MnO₂/MnOOH 電極系において, III/V 相境界における C グループの反応の反応抵抗が極めて大きく, II/III 相境界と III/V 相境界とにおける B グループの反応が平衡状態にある場合に導かれる各相内の内部電位と H⁺ の化学ポテンシャル

反応が非平衡にあり、その反応抵抗が極めて大きく反応の存在が無視出来るような場合には、 $g_{II/III}$ は B グループの反応とは無関係な MnO と $MnOOH$ 間の単なる接触電位差となる。又相 III 内の III_b 位置における電子の化学ポテンシャル $\mu_{e(III_b)}$ は (3-25) 式によって規定される値を取るが、 III_a 位置における電子の化学ポテンシャル $\mu_{e(III_a)}$ は、II/III 相境界での反応が無視出来るので、この相境界の接触条件によって制限を受けることなく、 $\mu_{e(III_b)}$ と同じ値を取り、結局 $E_{III}=0$ である。第 4 図にはこの場合の各相内の内部電位と各相境界のガルバニー電位差を模式的に示した。

最後に、C グループの反応が平衡状態にあつて、更に B グループ反応中 II/III 相境界ならびに III/V 相境界での反応 c , d , e および g が平衡状態にある場合について考えよう。C グループの反応が平衡状態にあると、B グループの反応状態がとうであつても、電極電位は (3-26) 式であらわされ、反応 (3-27) の可逆平衡電位となることはすでに述べた。ここで相 III 内の電子の化学ポテンシャルについてみると、II/III 相境界での B グループ反応 c , d および e の平衡状態の成立から III_a 位置における電子の化学ポテンシャル $\mu_{e(III_a)}$ は (3-15) 式であたえられるのに対し、 III_b 位置での電子のポテンシャル $\mu_{e(III_b)}$ は C グループ反応の平衡条件から (3-25) 式であたえられる値を取ることで、両者は必ずしも等しくならず、相 III 内に不可逆的電位差 E_{III} が生ずることになる。

$$F E_{III} = \mu_{e(III_a)} - \mu_{e(III_b)} \quad (3-29)$$

相 III 内の H^+ の化学ポテンシャルについても同様なことが云える。すなわち、 III_a 位置における H^+ の化学ポテンシャルは、反応 d および e の平衡条件 (3-2), (3-3) および (3-11) 式から

$$\mu_{H^+(III_a)} = \mu_{OH^-(III_a)} - \mu_{O^{2-}(III_a)} \quad (3-20)$$

となる。一方 III_b 位置における H^+ の化学ポテンシャルは C グループ反応の平衡条件 (3-8) および (3-12) から

$$\begin{aligned} \mu_{H^+(III_b)} &= \mu_{H^+(V)} + \mu_{OH^-(V)} - \mu_{OH^-(III_b)} \\ &= \mu_{H_2O(V)} - \mu_{OH^-(III_b)} \end{aligned} \quad (3-21)$$

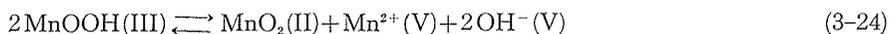
であたえられる。この両者は必ずしも等しくないで、相 III 内に H^+ イオンの化学ポテンシャルの不均一が生ずることになる。

$$\Delta\mu_{H^+(III)} = \mu_{H^+(III_a)} - \mu_{H^+(III_b)} \quad (3-22)$$

相 III 内の不可逆的電位差 E_{III} は (3-29) 式に (3-15) および (3-25) 式を代入して

$$\begin{aligned} F E_{III} &= \mu_{e(III_a)} - \mu_{e(III_b)} \\ &= (2\mu_{MnOOH(III)} - \mu_{MnO_2(II)} - \mu_{Mn^{2+}(V)} - 2\mu_{OH^-(V)}) - (\mu_{H^+(III_a)} - \mu_{H^+(III_b)}) \\ &= A_D - \Delta\mu_{H^+(III)} \end{aligned} \quad (3-23)$$

であらわされる。ここで A_D は次の disproportionation 反応の親和力に等しいことがわかる。



相 III 内の H^+ の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu_{H^+}^{(III)}$ は (3-20) と (3-21) 式とから, $\mu_{O^{2-}}^{(III)}$ と $\mu_{OH^-}^{(III)}$ とが相 III 内で一定とすると,

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{H^+}^{(III)} &= \mu_{H^+}^{(IIIa)} - \mu_{H^+}^{(IIIb)} \\ &= 2\mu_{OH^-}^{(III)} - \mu_{O^{2-}}^{(III)} - \mu_{H^+}^{(V)} - \mu_{OH^-}^{(V)} \\ &= 2\mu_{OH^-}^{(III)} - \mu_{O^{2-}}^{(III)} - \mu_{H_2O}^{(V)}\end{aligned}\quad (3-25)$$

となり, 溶液の pH 値に依存せず, $MnOOH$ の性質によってきまる一定値を取る。

$\Delta\mu_{H^+}^{(III)}$ は相 III 内の H^+ イオンの不可逆的な化学ポテンシャル差をあらわし, FE_{III} は同様に相 III 内の電子の不可逆的な化学ポテンシャルの差をあらわす。両者の和は結局相 III 内に生ずる不可逆的なポテンシャル差を示すことになり, これは (3-23) 式から disproportionation 反応 (3-24) の親和力に等しいことがわかる。

$$A_D = FE_{III} + \Delta\mu_{H^+}^{(III)}\quad (3-26)$$

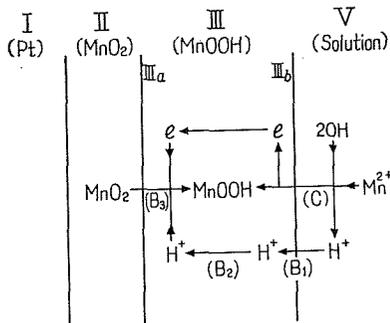
この disproportionation 反応の親和力 A_D の値

$$A_D = 2\mu_{MnOOH}^{(III)} - \mu_{MnO_2}^{(II)} - \mu_{Mn^{2+}}^{(V)} - 2\mu_{OH^-}^{(V)}\quad (3-27)$$

は溶液中の Mn^{2+} および OH^- イオン活量によって変化し, ある特定条件, すなわち両イオンの活量が次の条件

$$a_{Mn^{2+}} \times a_{OH^-}^2 = \exp\left[\frac{1}{RT}\left(2\mu_{MnOOH}^{(III)} - \mu_{MnO_2}^{(II)} - \mu_{Mn^{2+}}^{(V)} - 2\mu_{OH^-}^{(V)}\right)\right]\quad (3-28)$$

を満足すると, $A_D=0$ となる。ここで $\mu_{Mn^{2+}}^0$ および $\mu_{OH^-}^0$ は Mn^{2+} および OH^- イオン活量が



第6図 二酸化マンガン電極における disproportionation の逆反応の反応図

単位値を取る際の化学ポテンシャルをそれぞれあらわす。25°C において上の条件は $a_{Mn^{2+}}/a_{H^+} = 10^{9.717}$ であらわされる。この条件が満足されると,

$$FE_{III} + \Delta\mu_{H^+}^{(III)} = 0\quad (3-29)$$

となって, 見掛上は不可逆的なポテンシャル差が全体として零になる。しかしながら $\Delta\mu_{H^+}^{(III)}$ は (3-25) 式でわかるように $MnOOH$ の性質によってきまる一定値を取るので

$$\Delta\mu_{H^+}^{(III)} \neq 0\quad (3-30)$$

となり, 従って相 III 内の静電的電位差も零にはならない。

相 III 内に零でない $\Delta\mu_{H^+}^{(III)}$ が必ず存在することは Pt/ MnO_2 / $MnOOH$ 電極系が本質的に不可逆的な要素を内蔵していることを意味するもので, 本報文での重要な結論である。

IV. Pt/ MnO_2 / $MnOOH$ 電極電位の解釈

前項での考察から, Pt/ MnO_2 / $MnOOH$ 電極は, たとえ各相境界での反応が平衡状態にあっても, $MnOOH$ 相内に H^+ イオンの化学ポテンシャルの差 (H^+ イオンの活量の差) が生じ, こ

の電極系全体としてみると決して完全な平衡状態を取り得ない系であることがわかった。

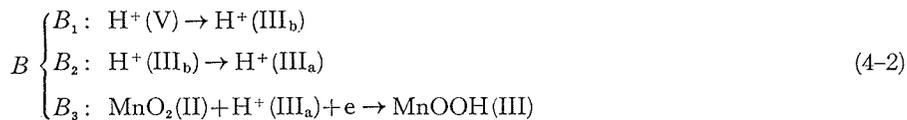
ここで、溶液の組成が $A_D=0$ の条件を満足する場合には、相 III 内には不可逆的な H^+ イオンの化学ポテンシャル差を打消す方向に電子の化学ポテンシャル差（静電的電位差）が生じ、その大きさは

$$E_{III} = -\Delta\mu_{H^+(III)}/F \quad (4-1)$$

であたえられる。この場合には電極系は準平衡の状態をとり、電極系内では何等の物質移動や反応の進行は見掛上おきない。然しながら、これは完全な平衡状態でないことは相 III 内に不可逆的な H^+ イオンの化学ポテンシャル差が存在することから明らかである。さて、この場合の電極電位を考えると、前項での考察から簡単な計算によって、この電極の標準水素電極に照合した電位 U が反応 (3-27) の平衡電位 U_C であらわされることがわかる。又 $A_D=0$ の条件からこの電位は反応 (3-18) の平衡電位 U_D に等しくなる。

これに対して、 $A_D \neq 0$ の場合には、上に述べた準平衡状態がやぶれ、 A_D に相当する熱力学ポテンシャル差が電極系内に生じ、このため電極系内で物質移動や反応が自然に進行する。ここで進行する反応は、全反応が (3-24) 式であらわされる disproportionation の逆反応であって、実際に電極においてこの反応が進行するときには、次に示すアノード反応とカソード反応との 2 つにわかれて進行するので、いわゆる coupled reactions と考えるべきものである。

カソード反応



アノード反応



この coupled reactions の見掛けの原動力は A_D であるが、実際の原動力すなわち有効に働いている原動力は $(A_D - \Delta\mu_{H^+(III)})$ である。これは $\Delta\mu_{H^+(III)}$ がこの電極系に本質に内蔵されている不可逆的エネルギーであって、反応を進行させる能力のない無効なエネルギーであるからである。この有効な反応の原動力 $(A_D - \Delta\mu_{H^+(III)})$ は、II/III 相境界と III/V 相境界での各反応がほぼ平衡状態にあると、上に述べたように、相 III 内の H^+ イオンの化学ポテンシャル差の変化と静電的ポテンシャル差によって分担される。

$$(A_D - \Delta\mu_{H^+(III)}) = (\Delta\mu_{H^+}^{\times(III)} - \Delta\mu_{H^+(III)}) + E_{III}^{\times} \quad (4-4)$$

ここで $\Delta\mu_{H^+}^{\times(III)}$ および E_{III}^{\times} は上の coupled reactions が進行している状態での相 III 内の H^+ イオン化学ポテンシャル差と静電的電位差を各々示す。若し II/III 相境界と III/V 相境界での各反応も非平衡状態にあるならば、この原動力は (4-2) および (4-3) 式で示した B および C グループの各反応の不可逆的分極によって分担されることになる。すなわち、反応が進行してい

る状態における II/III 相境界と III/V 相境界のガルバニ—電位差を各々 $g_{II/III}^{\times}$ および $g_{III/V}^{\times}$ であらわすと,

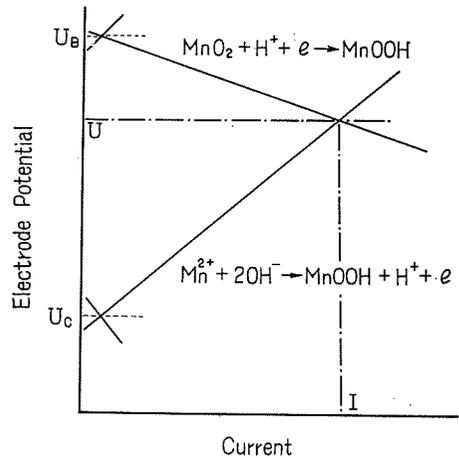
$$(A_D - \Delta\mu_{H^+}^{(III)}) = F(g_{III/V}^{\times} - g_{B_1}) + (\Delta\mu_{H^+}^{(III)} - \Delta\mu_{H^+}^{(II)}) \\ + F(g_{II/III}^{\times} - g_{B_2}) + E_{II}^{\times} + F(g_{III/V}^{\times} - g_C) \quad (4-5)$$

の式で, 反応の有効原動力が各部分の反応の不可逆的分極によって分担される事情を理解することが出来る。ここで g_{B_1} , g_{B_2} および g_C は各々 (4-2) および (4-3) 式の各反応 B_1 , B_2 および C の可逆ガルバニ—平衡電位差を示す。

この場合, この電極系の電極電位は当然

$$\phi_I - \phi_V = g_{I/II} + g_{II/III}^{\times} + E_{II}^{\times} + g_{III/V}^{\times}$$

であらわされる。この電極を水素電極に照合すると, 反応 B すなわち反応 (3-18) の平衡電位 U_B と反応 C すなわち反応 (3-27) の平衡電位 U_C との中間の電位を示すことは容易に理解出来る。これは反応 B と反応 C とが組合された非平衡電極系のいわゆる混合電位である。これを良く知られている分極図方式であらわすと第 7 図に示すように, この電極系は B グループの反応速度と C グループの反応速度とが相等しくなる電位において非平衡の定常状態をを保持することになる。この図からわかるように, 二酸化マンガ電極の電位はアノード反応 (C グループ反応) とカソード反応 (B グループ反応) との各反応の分極抵抗によって変化する。従って, 電極電位は, 二酸化マンガ中の活性酸素の活量などに関連する平衡電位として解釈することは妥当ではなく, むしろ反応速度に関する二酸化マンガの動力学的性質によって規定されると考えるべきである。



U : Electrode potential of manganese dioxide

I : Rate of disproportionation reaction

第 7 図 電位—電流曲線 (分極曲線) による
二酸化マンガ電極の動力学的解釈

V. 総括と結論

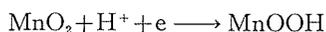
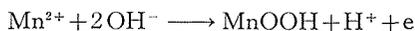
酸性溶液中の二酸化マンガ電極は, 普通 MnO_2 と溶液との中間に反応生成物あるいはその中間体として 3 種の酸化物が生じ, $Pt/MnO_2/MnOOH$ /溶液の配列をとる相電極系を作る。この 3 相電極系の電極電位の内容を熱力学的ならびに動力学的立場から検討した結果, 次の結論を得た。

二酸化マンガ電極は, 電極系全体が完全な平衡状態を取ることが出来ず, 従って本質的には二酸化マンガ電極の平衡電位は存在しない。溶液の組成が, disproportionation 反応



の親和力が零になるような Mn^{2+} および OH^- イオン濃度を有する場合だけは、この電極系は準平衡の状態を保持することが出来るけれど、この場合においてもなおこの電極系は不可逆的要素を内蔵している。

溶液の組成が上の条件を満足しない場合には、電極系内で上の disproportionation の逆反応が自然に進行し、電極電位は次の2つの反応の混合電位を示す。



混合電位は平衡電位のように、熱力学的に規定された値を取るとは限らず、アノードおよびカソード反応の動力的状態すなわち分極抵抗の大小でさまるものであるから、二酸化マンガンの種類によるこの電極電位の相違あるいはこの電極電位の時間的変化等を解釈するには上に示した各反応の動力的知見を明らかにする必要がある。

文 献

- 1) W. C. Vosburgh: J. Electrochem. Soc., **106**, 839 (1959).
- 2) R. S. Johnson and W. C. Vosburgh: J. Electrochem. Soc., **100**, 471 (1953).
- 3) J. Brenet: Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynamics and Kinetics, 8th Meeting Madrid (1956). c. f. ref. (2).
- 4) E. Lange and K. Nagel: Z. physik. Chem., Abt. A. **181**, 1 (1937).
- 5) H. Göhr u. E. Lange: Z. Elektrochem., **61**, 1291 (1957); Z. physik. Chem., N. F., **7**, 100 (1958).
- 6) 岡本剛・佐藤教男: 金属学会誌 **24**, 179, 183 (1960).