

【208】

氏 名	蜷 木 俊 二 にな き しゅん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 222 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 24 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	乾電池用二酸化マンガンの研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 田 村 幹 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は乾電池の正極活物質として用いられている二酸化マンガンの結晶相について研究し、その結晶構造の相互変換の過程を通じて、経晶の安定性、変化の傾向を知るとともに減極能の優れた二酸化マンガンを見出し、また特に微細粒子の形状の変化を追跡し、形状による結晶相と減極能とを判断する基準を得ようとし、さらに加えて二酸化マンガן電極の放電曲線を解析し固相内諸因子のうち放電反応速度に影響する因子を見出し、乾電池改良の指針を得ようとし行なった結果をまとめたものである。4編14章からなっている。

第1編は緒論であって従来の研究を要約し上記のような研究の目的をのべている。

第2編は二酸化マンガンの結晶相とそれらの変換につき研究した結果をまとめている。

まず第1章で文献中に見られる二酸化マンガンの各種の結晶相と名称を構造上の観点から整理し本編研究における分類の方針を定め、それら各結晶相についての知識を概観している。

第2章には乾電池用として興味のある二酸化マンガンの各結晶相を合成し、X線および電子線回折結果の比較、電子顕微鏡下の粒子の形状の観察を行ない、以後の実験に使用する資料を選択し、また人造二酸化マンガןについて得られた知識を天然二酸化マンガןに適用して検討している。

第3章では不安定型構造である γ - MnO_2 および δ - MnO_2 試料の加熱時の諸変化—重量、マンガן酸化度、結晶相、粒子の形状、放電時の性質の変化—を追跡し、試料の性格を明らかにした。

第4章は結晶相の変換を目的として従来行なわれてきたよりも強い条件であるオートクレーブ処理を行ない、処理条件と生成物との関係を明らかにしたのである。

第5章では二酸化マンガンの活性化処理として、加熱還元後の酸処理法を見出し、処理条件と生成物との関係を検討し、また天然 β - MnO_2 の本活性化処理物は、乾電池活物質として優れたものであることを確認している。

第6章において、本編の諸実験結果と考察を総括的に眺め各種の処理における二酸化マンガן結晶相の

変化の動向、結晶相相互の関係、電子回折および粒子形態の特徴などについての判断を記述している。すなわち反応性の観点からは不安定型が望ましいがそのまま行なう諸処理ではほとんど安定型へ変化する。しかし低級酸化物を経て二酸化マンガンを生成する間接的方法、すなわち加熱還元後の酸処理によって $\beta\text{-MnO}_2$ を不安定型である $\gamma\text{-MnO}_2$ に変えることができることなどを確認している。

第3編は二酸化マンガン結晶相の放電特性におよぼす諸因子について研究した結果をまとめたものである。

まず第1章において従来の放電反応に関する研究の方向を概観し本編研究の目的を説明している。

ついで第2章では放電反応速度に関連する因子と考えられる二酸化マンガンの表面積および表面構造の知識を得るために、従来行なわれてきた窒素吸着法に加えて水蒸気吸脱着等温線を測定した結果をのべている。

第3章は放電生成物の固相内拡散を半無限拡散として解いた理論式を定電流放電曲線へ適用することを試みた結果をのべている。すなわち、厳密な意味では仮定と実状との差異のため問題はあるが、種々の二酸化マンガンについて放電反応面積、放電生成物の固相拡散係数が概算でき、放電反応速度の判断に役立つことを明らかにしている。

第4章では電解二酸化マンガンを用いた電極の定電位放電曲線を、放電生成物の固相内半無限拡散を律速過程とする理論式にもとづいて検討し、放電反応速度におよぼす結晶子界面の影響を見出している。すなわち結晶子界面において放電生成物の拡散速度が遅くなり、全体の速度に大きな影響をあたえる。

第5章では加熱処理した電解二酸化マンガンの定電位放電曲線を前章と同様の理論式を用いて検討し、加熱時の変化と放電反応速度との関連を明らかにしている。

第6章では放電時に溶出する Mn^{2+} イオンの量を二酸化マンガン電極の電位との関連において把握し、放電反応面に生成する低級酸化相が一般に $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ であり、また電解二酸化マンガンの結晶子界面や加熱処理した電解二酸化マンガンの結晶子内には Mn_2O_3 相を形成する $\beta\text{-MnO}_2$ 類似相が存在するであろうと推論している。

第7章では前記各章で考察した結果を総合的に眺めて放電曲線により二酸化マンガンの優劣を支配する因子を指摘している。すなわち最も大きな因子は反応表面積と放電生成物の固相内への拡散速度であり、そしてこの両者の総合的な影響を評価する方法として適当な電位で一定時間放電し、その時の放電電気量を比較することが望ましいとしている。さらにこのような判断の結果、乾電池として電解二酸化マンガンが特に優れ、しかも結晶子の大きいものほどよく、活性化処理した $\beta\text{-MnO}_2$ は電解二酸化マンガンにすぐ優れた活性を示すことを明らかにしている。

第8章は本第3編の内容を総括したものである。

最後に第4編に本研究全体を総括して結論している。

論文審査の結果の要旨

二酸化マンガンは乾電池の正極活物質として用いられているが、多くの結晶相を有しその性質と乾電池適性との関係は複雑なものとされ、その判断は経験に頼ることが多かった。しかし、これが体系化は乾電

池性能向上の要求に応ずるために極めて重要なこととされている。

著者はこの問題解決のため、まず二酸化マンガンの結晶相とそれらの変換について研究しその知識をもとにし放電曲線に対して理論的考察を加えその指針を得ようとしたものである。

前半の結晶相に関しては、種々の型の二酸化マンガンを作成しこれらに対し種々の物理的・化学的処理を加え、結晶相互の変換を検討し、その系列を明らかにしている。乾電池用としての二酸化マンガンは、特はその反応性の観点からは電解二酸化マンガンのような不安定型(γ - MnO_2)が望ましい。直接にそのまま行なう加熱処理水熱処理などでは一般に安定型に移行し反応性の点では好ましくない。しかし著者は低級酸化物を経て、二酸化マンガンを生ずる間接的方法、すなわち加熱還元後の酸処理によって β - MnO_2 を不安定型である γ - MnO_2 に変えうることを明らかにしている。

ついで後半の放電特性に関しては、まず窒素および水蒸気吸着表面積の測定により二酸化マンガン表面の細孔構造を明らかにし、それと放電反応表面積との関係を論じている。そしてこの知見をもとにし放電生成物の固相内拡散が律速過程であるとし放電曲線を理論的に求め、その見地から放電曲線を検討し、放電反応面積および固相拡散係数を概算し、この両者が総合されて二酸化マンガンの活性度が定まってくるなどを明らかにしている。さらに進んでこれらの総合的な影響を評価する方法として、理論的基礎をもって定電位放電における一定時間の放電電量の比較が望ましいことを示し、この方法を用いた結果、電解二酸化マンガンが特に優れ、しかも結晶子の大きいものがよく、活性化処理した β - MnO_2 が電解二酸化マンガンにつぐ活性度を有することなど実地的な結論を得ている。

以上要するにこの論文は乾電池の正極活物質として用いられる二酸化マンガンの性状を結晶相とその変換を研究することにより明らかにし、これを基礎にして放電特性を基礎にして放電特性を理論的に確実に説明することに成功し、さらにすすんで乾電池活物質としての適性をもつ二酸化マンガンの評価法を示したものである。

このように本論文の内容は学術上ならびに實際上貢献するところが少なくない。よって本論文は学位論文として価値あるものと認める。