

Title	STUDIES OM THE ANODIC CHARACTERISTICS OF MANGANESE OXIDES
Author(s)	森田, 昌行
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1743">http://hdl.handle.net/11094/1743</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	もり 森	た 田	まさ 昌	ゆき 行
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	4	9	2
学位授与の日付	昭和55年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	マンガン酸化物の陽極特性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	田村	英雄	
	(副査) 教授	塩川	二郎	教授 岡原 光男
	教授	田中	敏夫	教授 庄野 利之
	教授	永井	利一	教授 三川 禮 教授 艸林 成和

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、工業電解用の新しい陽極材料を開発することを目的として、マンガン酸化物電極の水溶液中における基礎的な陽極特性について研究した結果をまとめたもので、内容は緒論と本文4章および結論からなっている。

緒論では、本研究の意義、目的および内容についての概要を述べている。

第1章では、チタンや白金などを基質として用いた薄膜型のマンガン酸化物電極を作製し、主に陽極酸素発生反応を対象として、触媒活性および速度論について検討し、導電性の基質を有するマンガン酸化物薄膜は酸素発生反応に対して高い触媒活性を示し、新しい陽極材料として有望であることを明らかにし、さらにこの電極上での酸素発生反応の律速過程を決定している。

第2章では、マンガン酸化物電極の本質的な特性についての知見を得るために、塊状のマンガン酸化物を作製し、その陽極特性について研究している。その結果、マンガン酸化物の固相内での酸化還元反応が、水素イオンの拡散を伴うことを見出し、また、マンガン酸化物上での酸素および塩素発生反応には、酸化物表面の3価のマンガンサイトが重要な役割を果たすことを明らかにし、さらに両反応において共通の律速過程を含む新しい反応機構を提案している。

第3章では、塊状のマンガン酸化物にドーピングした微量の貴金属が、塩素過電圧を著しく減少させることを見出し、その機作について、速度論的考察から、酸化物表面の貴金属サイトが塩素発生反応の活性サイトであることを示している。

第4章では、塩素発生反応に対して最も高い触媒活性を示したマンガン-パラジウム混合酸化物系について詳しく検討し、パラジウムをドーピングした塊状のマンガン酸化物では、ドーピング量と触媒活性と

の関係からパラジウムの分散状態を明らかにし、マンガン酸化物が反応中間体のエネルギー状態に影響を与えていること、また薄膜型のマンガナーパラジウム混合酸化物電極は塊状電極とは異なる特性を示すことを見出している。

結論では、以上の結果を総括して述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は水溶液の電気分解用陽極材料としてマンガン酸化物を取上げ、代表的な陽極反応である酸素発生および塩素発生の反応に対するマンガン酸化物の電極触媒の機作を解明し、更に電気分解用陽極としての基礎的諸特性を検討した結果をまとめたもので、以下に述べる新しい知見と結論を得ている。

従来、水溶液の電気分解用陽極としては白金や白金系合金が用いられ、近年金属チタンを基質とし、その表面を貴金属の酸化物で被覆した電極が開発されて電解ソーダ工業に導入されている。

本研究は全く新しい観点に立って卑金属元素であるマンガンの酸化物の特性に注目して、これを同様の目的に使用しようとする新しい研究である。まず白金やチタンを基質とし、熱分解法によりマンガン酸化物薄膜でその表面を被覆した電極で、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ と $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の混合物による被覆が、酸素発生反応に対して陽極触媒として活性であり、安定であることを明らかにし、チタン基質に対しては微量の酸化ルテニウム層を介して、マンガン酸化物を被覆することが密着性に効果のあることを発見している。基本的なマンガン酸化物陽極の特性は熱分解焼結法による塊状マンガン酸化物電極によって検討し、酸素発生、塩素発生の両陽極反応が $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ の酸化と還元サイクルを介して進行するという新しい機構を導いている。

さらにこの電極は、酸素発生に対する過電圧は二酸化イリジウムに次いで低く、塩素発生に関してはや、高い過電圧を示すが、これに少量のパラジウム(2 atm%)をドーピングすることにより、その陽極特性が著しく改良されることを発見し、この場合の活性点はパラジウムで、マンガン酸化物はパラジウムを表面に均一分散させる効果を持つことを明らかにしている。これらの結果からマンガン酸化物が安価で、しかも性能のよい新しい工業用陽極として期待できることを示唆している。

以上の成果は電気化学、無機工業化学の分野において、学術、ならびに工学的応用の両面に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。