

Title	マンガン塩類の熱分解および分解生成酸化マンガンの有効利用に関する研究
Author(s)	古賀, 秀人
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33815
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	古 賀 秀 人
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 3 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 2 月 27 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	マンガン塩類の熱分解および分解生成酸化マンガンの有効利用に 関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 幸塚 善作 教 授 荻野 和巳 教 授 近江 宗一 教 授 塩川 二郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はマンガン塩類の熱分解反応についての平衡論的および動力学的研究を行うとともに、分解生成物から乾電池用活性二酸化マンガンを生成させるための研究の結果をまとめたもので5編からなっている。

第1編は緒論であり、本研究の背景および目的と意義について述べている。

第2編では二酸化マンガン、硫酸マンガンおよび炭酸マンガンの熱分解反応に関するポテンシャル平衡状態図を作成し、減圧下および大気中での熱分解反応を平衡論的に考察している。

第3編ではマンガン塩類の熱分解反応の動力学的研究について述べている。まず熱分解反応の各素過程についての単独および混合律速式を導入し、これらの律速式を用い、合成二酸化マンガン、 β 型二酸化マンガン鉱石、硫酸マンガンおよび炭酸マンガンの熱分解反応を動力学的に解析している。その結果によると単独律速式を用いて解析した合成二酸化マンガンでは拡散過程が、硫酸マンガンおよび炭酸マンガンでは化学反応過程が総括反応速度を律速することを明らかにしている。また混合律速式を用いて解析した β 型二酸化マンガン鉱石では減圧下での分解反応に比べ、大気中では気境膜拡散過程が総括反応速度に大きく影響することを明らかにしている。

第4編では β 型二酸化マンガン鉱石より電池的に活性な二酸化マンガンを生成させるための条件について検討し最適条件を提示している。また、この処理で副生する硫酸マンガン溶液およびこれより合成された種々のマンガン塩類を用い、湿式法および熱分解法により電池的に高活性な二酸化マンガンを合成する条件について検討している。湿式法で合成された二酸化マンガンは一般的に β 型二酸化マンガン鉱石を熱分解・硫酸処理して活性化した二酸化マンガンと同程度あるいはそれ以下の電池的活性しか示

さないのに対して熱分解法から得られた二酸化マンガンは、いずれの塩類を用いても電解マンガンと同等の高活性を示すが、嵩密度が小さいので実用面で問題があることを明らかにしている。ただ硫酸マンガンの熱分解法で脱水硫酸マンガンの粒度を粗くした場合のみ高密度の大きい実用的に満足できる高活性の二酸化マンガンを合成することができることを示している。さらにこれらの種々の方法で作製された二酸化マンガンの代表的なものについて結晶相の分類による物理的評価および湿式電池法による放電試験を行い電気化学的評価を行っている。

第5編では本研究によって得られた成果を総括している。

論文の審査結果の要旨

金属塩類の熱分解反応は金属あるいはその酸化物を製造する場合の素反応として重要である。本論文はマンガン塩類の熱分解反応について物理化学的に研究し、さらにその反応によって生ずる二酸化マンガン乾電池の減極剤として利用するための問題点について研究したもので、主たる研究成果はつぎのように要約される。

- (1) マンガン—酸素、マンガン—硫黄—酸素、マンガン—炭素—酸素系ポテンシャル状態図を作成し、二酸化マンガン、硫酸マンガンの熱分解反応を平衡論的に考察するための基礎的知見を与えている。
- (2) これらマンガン塩類の熱分解反応について、熱天秤法を用いて研究し、合成二酸化マンガンの生成酸素ガスの拡散過程、硫酸マンガンの界面化学反応、 β 型二酸化マンガンの鉱石では混合律速によってそれぞれの総括反応速度が説明できることを明らかにしている。
- (3) β 型二酸化マンガンの鉱石より電池的に活性な γ 型二酸化マンガン生成のための熱処理、酸およびアルカリ処理の条件について検討し、最適製造条件を確立している。さらにこの処理で副生する硫酸マンガンの活性二酸化マンガン製造することができることを示している。
- (4) このように熱分解反応を用いて生成された高活性二酸化マンガンは、現在電池に使用されている電解二酸化マンガンと同程度の高活性を有するが一般的に嵩密度が小さいので実用的に難点がある。ただ粒度の粗い脱水硫酸マンガンを熱分解させた場合のみ比較的高密度、活性ともに優れた性質を示すことを確認している。

このように本論文はマンガン塩類の熱分解反応を平衡論的および動力学的に解明し、これら反応によって生ずる二酸化マンガン乾電池の減極剤として使用するための問題点について研究し、多くの新しい知見を与えている。これらの研究成果は学術的にも工業的にも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。