

氏名（本籍） ^{やま}山 ^だ田 ^{のぶ}修 ^{すけ}輔（京都府）

学位の種類 工 学 博 士

学位記番号 博 甲 第 4 5 8 号

学位授与年月日 昭 和 62 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第 5 条第 1 項該当

審査研究科 工学研究科

学位論文題目 酸化マンガン中の微細組織について

主 査 筑波大学教授 工学博士 若 槻 雅 男

副 査 筑波大学教授 工学博士 大 塚 和 弘

副 査 筑波大学教授 理学博士 寿 栄 松 宏 仁

副 査 筑波大学助教授 理学博士 大 政 正 明

副 査 筑波大学助教授 理学博士 末 野 重 穂

論 文 の 要 旨

この研究は、従来十分な解明が行われず不明な点が多かった二酸化マンガンにおける構造不整を、X線回折法、高分解能電子顕微鏡観察等により明らかにしたものである。

マンガン酸化物は工業的に重要な原料であり、その用途は電池、酸化材、マンガン塩の原料等多岐にわたる。特に Leclanche' (1864) が電池に用いて以来、二酸化マンガンは一次電池に於ける陽極活物質として極めて重要である。この様な理由から二酸化マンガンについての研究はこれまでに数多くなされており、かつては十数種類の相の存在が報告されたが、現在ではその多くのものの存在が否定され、 β 、 γ 、 ϵ 、ramsdellite の四種類が MnO_2 の組成を持った独立な相と考えられている。電池に用いられるのはこのうちの γ 相である。 γ 相は一般に結晶度が悪く粉末しか得られないために、構造の研究も粉末 X 線回折法により行われて来たが、回折 X 線のピークの幅の広がりや正規位置からのずれが特徴的に見られる。de Wolff (1959) はこの現象を、結晶中に一次元の積層不整を考え定性的に説明した。

著者は天然に産する単結晶の β 相中に γ 相が互いに方向をそろえて共生していることを見出した。この現象は普遍的であり、全く異なった地域から産出した試料総てに見られる。これらの γ

相は著しい散漫散乱を示し、その強度分布はいずれも異なるが大別すると2種類に分類される。これら2種の散漫散乱はいずれも構造中に一次元の積層不整を有することを示しているが、一方がde Wolffの方法で取り扱うことが可能であるのに対し、他方は不可能である。そこで両者を統一的に定量的に解析する為にde Wolffの方法も含めた γ -MnO₂の積層不整構造の解析法の一般化を行った。

一次元の積層不整構造による散乱X線の強度は、

$$I = \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} (N - |m|) \text{tr} V F P^m \exp(-2\pi i m \zeta)$$

と表される。ここでNは結晶中に存在する基本層の数、Vは基本層の層構造因子より作られる行列、Fは基本層の存在確立より作られる行列、Pは層のつながりより作られる行列で、trは行列の対角要素の和を表す。また ζ は積層不整の起きている方向の逆格子空間の座標で、ここでは b^* 方向の座標である。X線回折像から γ -MnO₂は β 相(MnO₆8面体の一重鎖より成る構造)とramsdellite(MnO₆8面体の二重鎖より成る構造)の混合した中間的な構造を有すると考えられる。この様な構造はいわゆる層状構造ではないので、上の散乱強度式における基本層を導くのが困難である。そこで積層不整の無い理想化構造を考え、基本層は理想化構造を導くことのできる最小の単位と考えることにより、12種類の独立な基本層を求めることができた。この基本層を用いてP行列を組み立てることにより、強度分布の計算値を求め実測値との比較から一重鎖と二重鎖の存在確立を求めることができる。この過程を試行錯誤で行う場合には膨大な数の組み合わせについて計算しなければならない。そこで二重鎖と二重鎖がつながる確立、 α_1 と、一重鎖と二重鎖が交互につながる確立 α_2 を導き、それから二重鎖の多寡に係る量 $\alpha_1 + \alpha_2$ および二重鎖と一重鎖のつながりの多寡に係る量 α_2 / α_1 と、散漫散乱の強度分布との関連を求めることにより、実測強度に合う α_1 と α_2 を求めた。その結果、前記の散漫散乱強度分布の違いは一重鎖と二重鎖の存在確立の違い(例えばWoody-Woody 鉱山産ではそれぞれ52%と48% Malaysia産では81%と19%)によることが明らかになった。さらに散漫散乱強度の実験値と計算値の間の小さな誤差を説明するため、Mn原子位置のシフトによる強度フィッティングを試みた。その結果、良い一致を得るには原子のシフトが大きすぎ、他の原子(O)のシフトも考慮する必要があることを指摘した。

X線回折に用いた試料と同じ試料を用い微細組織の研究を行うために高分解能電子顕微鏡による観察を行った。その結果、 β 相のb軸に垂直に厚さが14内至21Åのラメラが80内至90Åの間隔で存在することが観察された。ラメラの厚みは二重鎖と一重鎖を組み合わせた長さに対応するので、この β 相とラメラより成る微細組織は、 γ 相の積層不整に対応すると考えられた。この部分の制限視野回折には、X線で観察された散漫散乱と同様な散乱が観察され、電顕像をもとに計算した強度分布と一致した。これにより積層不整の結晶内部での分布の様相が明らかになった。ま

た電池活性の高い電解二酸化マンガン (γ 相) の電顕観察を行った。電解二酸化マンガンでは、天然の試料と比較してラメラの密度が高く形状も不規則であり、そのためか結晶が非常にもろく微粉末しか得られない。

天然の試料では電顕像にラメラと重なって小さい空孔 (径が $10-100 \text{ \AA}$ 程度) が多数存在することが認められた。空孔の体積の見積りからこの結晶が Mn の酸化水酸化物 ($\gamma\text{-MnOOH}$) の脱水により生じたことを示唆する。またラメラと空孔も脱水に際して生じたものと考えられる。

審 査 の 要 旨

この研究は工業的に多用される二酸化マンガンを対象とし、特に γ 相の結晶構造の欠陥について、X線回折に於ける散漫散乱と電子顕微鏡像の詳細な観察及びそれらに対する解析を試みている。主要な結果は以下の通りである。(ア) β 相中の γ 相の存在形態について産地に依らない一定の形態を見出した。(イ) 常に多くの欠陥を伴う γ 相の構造については、従来の解析法ではそれに由来する回折図形を説明し得なかったが、著者は従来の解析法を包含しかつ一般性のある解析法を提案し、それによってこの物質に見られる構造欠陥を統一的に説明し得ることを示した。(ウ) またX線回折図形の解析から得られた結果と電顕像との対応も説明され、 $\gamma\text{-MnO}_2$ に対する理解を一段と深めたと言える。(エ) 前記の解析法は層状構造をなさない物質の散漫散乱を積層不整によるとして解析する場合に、他物質にも応用し得るものであり、X線構造解析手法の発展への寄与としても評価される。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。