

氏名	一瀬光之尉 いちせ みつのじょう
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第2031号
学位授与の日付	昭和62年3月23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	溶融塩ボルタンメトリーに関する基礎的研究

論文調査委員 (主査) 教授 小島次雄 教授 神野博 教授 竹原善一郎

論文内容の要旨

溶融塩系における反応の測定法の一つとして溶融塩ボルタンメトリーの重要性が増してきているが、系が高温であり、かつ固体指示電極を用いざるを得ないため、水銀滴下電極を用いて行われる水溶液系のボルタンメトリーに比べると精度、正確さにおいて著しく劣るのが普通である。本論文はこのような問題点を克服するため、ボルタンメトリーの基本操作、測定、制御法等について実験のおよび理論的検討を加え、定量的解析に耐え得るデータの取得を可能にするための測定条件を明らかにすることを目的として行った研究の成果をまとめたもので、5章より構成されている。

第1章は緒論で、溶融塩ボルタンメトリーの重要性を説き、本研究の目的、特徴について述べている。

第2章では、ボルタンメトリーの基本操作法について検討した結果について述べている。電解セルについては耐熱性、気密性、操作性を十分に考慮し、広い測定条件の下で使用可能なセルを作製している。照合電極については、挿入型の塩素電極を作製し、電位の再現性、安定性、平衡特性と分極特性、電流容量などを明らかにしている。固体指示電極については、最適の形状、材質、溶封用ガラスの溶封法、成形法を検討し、残余電流特性を明らかにした。溶融塩浴については浴のバックグラウンド特性を指標にして検討を加え、ごく短時間に脱水することができる方法を示している。

第3章はボルタンメトリーの測定・制御法に関するものである。固体分極指示極を用いる従来のボルタンメトリーにおける問題点を指摘し、これらを解決する方法として高速掃引電解法を提案し、この方法を実施するための測定装置を設計、試作した。ついで、高速電解の制御条件を定量的に解析するためには制御理論を電気化学計測の分野に導入することが必要であることを指摘し、化学反応を含む電極過程を伝達関数で表現する方法を示した。また、電極過程をうちに含む電解セルとしての伝達関数およびその制御帯域を与える式を導いた。

第4章では、固体指示極上での物質移動について論じている。まず、固体指示極を用いる溶融塩ボルタンメトリーでは高速単掃引法を採用し拡散を規制してもなお、析出金属の活量変化を一義的に規制できないという問題が残ることを説明し、定量機能の研究のための指標としてこれに影響されず溶液内の拡散の

みを反映し得るパラメータとしてクロノポテンシオメトリーの遷移時間定数のあることを指摘した。自然対流、電極のエッジ効果、残余電流、二重層容量、電極表面アラサなどの因子の遷移時間に及ぼす影響を解析し、これを分極速度の関数として表す式を導くことによって定量分析のための線型拡散を生じさせる分極速度の範囲を明らかにした。

第5章では定性機能について論じている。ボルタモグラムの波形そのものを定性情報としてとらえ、これを決定する要因を物質移動と無関係に研究する手法を明らかにしている。まず非正常線型拡散を模擬するシミュレーターを作製し、実測したボルタモグラムのこれに入力することによって波形を解析し、復極過程には従来いわれてきたヘイロフスキー・イルコビッチ型とコルトフ・リンゲン型のほかに、金属の析出が自発的核生成に基づいて行われる場合および漸進的核生成に基づいて行われる場合が考えられ、合わせて4つの型があることを指摘し、これら4つの型の理論ボルタモグラムの式を分極条件をパラメーターにして導いた。この波形と種々の条件で測定したボルタモグラムを比較し、それぞれが何れの型に属するかを推測し、定性機能の観点から論じている。

総括では、各章で得られた主要な研究成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

高温で測定が行われる熔融塩ボルタンメトリーでは、分極指示電極として再現性のよい結果を与える水銀滴下電極を用いることができず、微小固体電極を用いるため、得られるデータの精度、正確さは劣らざるを得ない。本論文は固体電極の採用によって生ずる問題を実験的、理論的に解析し、質的に高い情報を得るために有効な測定法、装置、測定条件、データ解析法について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. ボルタンメトリーの操作性のよさを維持しながら、耐熱性、気密性にすぐれた熔融塩用電解セルを開発し、固体指示電極、照合電極の作製法、溶媒の脱水法等について検討を加え、バックグラウンドの低減に成功した。また固体指示電極に適した電解法として高速単掃引電解法を提案し、これを実施するための測定装置を設計、試作した。
2. 高速掃引を熔融塩系で実施するには、制御理論を用いて電解制御を行うことが必要なことを指摘し、拡散と溶液内化学反応を含む電極過程をはじめて伝達関数で表現した。復極過程をうちに含む電解セルのブロック線図を明らかにし、電解セルとしての全伝達関数およびその通過帯域を与える式を導いた。また制御の要・不要を実験条件から判定するための式を導いた。
3. 低い分極速度において固体指示電極上に生ずる自然対流について解析し、この現象の影響をうけないでボルタンメトリーの測定を行うに必要な分極速度の下限値を明らかにした。ついで固体指示電極のエッジ部における拡散層の様子を有限階差法を用いて明らかにし、この解析結果に基づいてエッジ部の存在の遷移時間定数におよぼす影響を定量的に評価できる式を導いた。
4. 線型拡散の生ずる中間的分極速度において、残余電流が遷移時間定数におよぼす影響を定量的に評価する式を導いた。また高い分極速度において遷移時間定数におよぼす電気二重層、電極の表面あらさ、装置の制御帯域等の諸因子の影響を解析し、これらの影響を定量的に評価する式を導いた。

5. ボルタンメトリーにおいて電極表面過程を拡散過程とは独立に解析するため、非定常線型拡散を模擬するシミュレーターを作製し、これを用いて実測したボルタモグラムを解析して析出金属の活量の変化曲線を求めた。その結果、従来のヘイロフスキー・イルコビッチ型とコルトフ・リングン型の2つに加えて、金属の析出が自発的核生成によってはじまる型と漸進的核生成によってはじまる型の2つがあり、合計4つの型が存在し得ることが明らかになった。

6. 上記の4つの型の理論ボルタモグラムをシミュレーターで取得し、実測したボルタモグラムと比較することによってこれらの型を推定し、定性分析を行えるコルトフ・リングン型ボルタモグラムを得るために必要な測定条件を明らかにした。

以上要するに本論文は、溶融塩ボルタンメトリーの実験装置、操作条件、測定法に検討を加え、従来法より定性機能と定量機能においてすぐれた方法を開拓したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、昭和62年2月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。