

氏名	保 田 昌 樹 やす だ まさ き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 533 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 7 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	食塩電解における黒鉛電極での塩素電極反応および電解酸化 消耗に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 渡 辺 信 淳

論 文 内 容 の 要 旨

わが国の食塩電解工業は現在、苛性ソーダ年間生産高約300万トンに達しており、世界で第2位を占めているが、今後の生産量増強に対応して、電解槽容量の Scale-up が要求されている。これは電解槽の幾何形状の拡大と、電解電流密度の増大によって達成することができる。その目的に向っては、プロセス各部の詳細な基礎研究により、拡大限界の可能性を検討し、プロセス全般に亘る均衡のとれた関係が必要である。その意味では陽極として用いる黒鉛材料は、その特性が複雑であるがゆえに、その表面で起こる電気化学反応の詳細はほとんど明らかにされておらず、経験の積み重ねが技術を構成し、それだけに構成された技術的枠に閉ぢこもりがちであった。それが技術進展の阻害条件と一つになっていたと考えられる。

著者は、これらの点を考え合せ解析し、食塩電解条件のうち、特に電流密度を重視し、黒鉛電極上で起こる塩素電極反応および黒鉛の電解酸化反応に関して基礎的研究を行ない、その結果を8章にまとめて論述している。

第1章は緒論で、黒鉛電極の消耗が電解操作におよぼす影響について述べると共に、電気化学の立場から眺めた黒鉛電極/溶液界面の諸現象および問題点を指摘している。

第2章では、塩化物水溶液電解工業に使用される黒鉛電極の消耗に影響する要因、例えば Cl^- 濃度、pH、電流密度、電解温度、 SO_4^{2-} などの不純物、含浸処理の程度および黒鉛化度などについて総括し、さらに要因に加えるべき炭素の表面酸化物に関して考察し、今後に残された問題点を指摘している。

第3章では、ガラス状カーボンおよび Pyrolytic graphite 電極を用い、Potential sweep 法および Gavanostatic cathodic transient 法を使用して、主に 1M HClO_4 溶液中、 50°C における炭素酸化物の定性かつ定量的検討を行ない、その結果、炭素原子と吸着酸素間の結合力の強い Higher oxide (C-O_H) および結合力の比較的弱い Lower oxide (C-O_L) が生成することを認めている。電位が1.3ボルト（飽和甘汞電極基準）より貴となると、すべての表面酸化物が非可逆的に (C-O_H) となり、この生成を経て電極が酸化消耗することおよび溶液中に Cl^- が存在すると、炭素酸化物の生成量が減少することを見出し

ている。

第4章では、ガラス状カーボン、Pyrolytic graphite および黒鉛陽極の $\text{HClO}_4\text{-NaCl}$ の混合溶液中における分極曲線を、定常法および Galvanostatic anodic transient 法を適用して求め、検討している。低電流密度域では塩素電極反応が起こるが、高電流密度では、ガラス状カーボンおよび Pyrolytic graphite 陽極の場合、 O_2 、 CO および CO_2 ガスの発生を伴う酸素電極反応へ移行することを認めている。また (C-O_H) の生成が顕著になる電位領域では、定常法で測定した塩素電極反応の分極曲線が Tafel 関係から著しくはずれていることを明らかにしている。

第5章では、黒鉛電極の消耗速度を pH および遊離塩素濃度の関数として実測し、従来定説であった H_2O あるいは OH^- による消耗の他に、 HClO あるいは ClO^- による消耗があることを明らかにし、後者によるものは電気化学的酸化反応によることを強調している。

第6章では、黒鉛消耗に対する SO_4^{2-} および ClO_3^- の効果を検討している。すなわち、消耗の原因として、直接酸化、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 ClO_4^- による酸化、膨潤による崩壊、水分子放電に伴う酸化などを仮定して、解析し、 SO_4^{2-} の吸着による水分子放電による酸化が大きいことを明らかにしている。また ClO_3^- の影響は非常に小さいものとしている。

第7章は黒鉛上の塩素電極反応の機構について検討したものである。炭素の表面酸化物が生成しない電位域では、塩素発生反応のみが起こるとし、 $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Clad} + \text{e}$ 、 $\text{Clad} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{e}$ (律速段階) の機構を支持している。 (C-O_H) の生成が顕著になる電位域では、陽分極方向の Tafel 勾配が $2\text{RT}/\text{F}$ よりも大きくなることを認め、これに対し、酸化物生成による吸着塩素原子の被覆率の低下、および吸着種間の相互作用による塩素電極反応の活性化エネルギーの増加を考慮した Temkin パラメータの導入の立場から説明している。

第8章は、以上の研究を総括し結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は、食塩電解工業の Scale-up に対し、重要な因子である、黒鉛電極上での塩素電極反応および黒鉛の電解酸化反応に関して基礎的な研究を行ない、とくに電流密度の影響を重視した研究の結果をまとめたものである。

まず、黒鉛陽極の消耗が電解操作におよぼす影響を検討し、種々の問題点を指摘している。すなわち消耗に関係のある要因として Cl^- 濃度、pH、電流密度、電解温度、 SO_4^{2-} などの不純物、含浸処理の程度、黒鉛化度などが挙げられるが、著者は炭素の表面酸化物の生成を通じて、これらの要因を解析する立場をとっている。

ついで、ガラス状カーボンおよび Pyrolytic graphite を電極に用い、Potential sweep 法、Galvanostatic transient 法により実験し、その結果 1MHClO_4 溶液中、 50°C で、炭素原子と吸着酸素間の結合力の強い炭素の Higher oxide (C-O_H) および結合力の比較的弱い Lower oxide (C-O_L) が、生成することを認め、電位が 1.3ボルト (飽和甘汞電極基準) より貴になると、すべての表面酸化物が非可逆的に (C-O_H) へ変化し、この生成を経て酸化消耗が起こるという重要な事実を見出している。またこのような酸化物の

生成は Cl^- の存在により減少するとしている。さらに上記材料の他に黒鉛陽極を用い、 $\text{HClO}_4\text{-NaCl}$ 混合水溶液中での分極曲線を定常法、Galvanostatic anodic transient 法を用いて求め、検討している。その結果、低電流密度では塩素電極反応が起こるが、高電流密度では次第に O_2 、 CO および CO_2 ガスの発生を伴う酸素電極反応へ移行し、分極曲線が Tafel 関係からはずれることを明らかにしている。

次に黒鉛の消耗速度を pH および遊離塩素濃度の関数として実測し、従来の説明に加えて新たに HClO 、 ClO^- の電解酸化に基づくものがあることを示している。また、不純物イオンとしての SO_4^{2-} は、その吸着により水分子放電が促進される結果、黒鉛消耗が増加するものと考えている。

最後に黒鉛電極上の塩素電極反応を検討しているが、とくに新しい点として、 (C-O_H) の生成が顕著になる電位域では Tafel 勾配が増大することを認め、これは吸着塩素原子の被覆率の低下、吸着種間の相互作用を考慮に入れた Temkin 型の吸着を考え説明できることが指摘できる。

これを要するにこの論文は、黒鉛電極上での塩素電極反応および黒鉛の電解消耗に関して基礎的に研究し、とくに表面の炭素酸化物の生成を認めて、その生成を通じて結果を解析するという新しい立場をとることにより、食塩電解工業の技術改良のための多くの資料を得たものである。学術上はもちろん、工業上にも貢献するところが大きい。

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。