

氏名	金 谷 泰 宏 かな や やす ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第686号
学位授与の日付	昭和49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	Theoretical Study on Anode Effect in Chloride Melts (熔融塩化物中の陽極効果の理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 渡辺信淳 教授 吉沢四郎 教授 功刀雅長

論 文 内 容 の 要 旨

炭素陽極を使用した熔融ハロゲン塩の電解における陽極効果現象はエネルギーおよび陽極の消耗，操業の不安定および槽の破壊に関連するので重要な問題であるが，高温操作と瞬間的に起る現象なので，その研究には多くの困難があり理論的にも余り解明されていない。本論文は熔融塩化物中の陽極効果発生メカニズムの定量的な解明に理論的メスを入れたもので，7章からなっている。

熔融塩化物中での陽極効果が炭素陽極表面での不活性な（表面エネルギーの低い）塩素化炭素の生成による界面張力の変化により生ずるものであり，陽極効果の起り易さは塩素化炭素の電気化学的生成反応および化学的分解反応との間の動力学的なバランスにより決定される。この考えに基づいて陽極効果の基本式を導き，コンピューターを使用して電位走査法，定電位法および定電流法の場合につき解析を行なっている。

第1章では，Tafel型 I-V および Langmuir 吸着条件の場合を例として，臨界電流密度 I_c と臨界電位 V_c を数式による表示で示している。また，電位走査法，定電位法および定電流法で得られる特性曲線とこれら臨界値との関係を検討している。

第2章では線型 I-V および Langmuir 吸着条件において導かれた陽極効果の基礎式（常微分方程式）の解析解および Runge-Kutta-Gill 法による数値解を求めている。電位走査法の条件では，I-V 曲線上で電流密度は極大値およびそれに対応する電位 V_p を示し，次いで限界電流密度 I_l に近づく。 I_p および V_p は走査速度 ν の増加と共に増加するが， I_l の値は走査速度には依存せず一定である。電位走査法の条件では，分解反応速度 $k_2 \approx 0$ の場合の $\log I_p \sim \log \nu$ および $\log V_p \sim \nu$ 曲線の勾配は 1/2 であるが， $k_2 \neq 0$ では勾配は 1/2 より小さい。また，定電位法の条件では，電流密度 I は時間と共に減少し，ついには有限確定値 I_∞ に収斂する。さらに，定電流法の条件では，陽極電位 V は時間と共に増加し，設定電流密度 I が臨界値より大であるか否かによって，無限大または有限確定値に近づくことを明らかにしている。

第3章では，Tafel型 I-V および Langmuir 吸着の条件における基礎式を電位走査法の場合について解き，次式を求めてこれを解析している。

$$K \cdot d\theta/dt = k_1(1-\theta) \exp\{(V-V_1)/b_1\} - k_2\theta$$

$$I \approx k_0(1+\theta) \exp\{(V-V_0)/b_0\}$$

(1) $b_0 \cong b_1$ (b : Tafel の係数) の条件によって, $V-I$ 曲線は 3つの場合に分れる。(2) 分解速度定数 k_2 の増加と共に I_p , V_p および I_l の値は増加する。(3) $\log I_p \sim \log v$ 曲線の勾配は b_1/b_0 および k_2 の値によって決定され, k_2 が大きくなると I_p の v への依存性が小さくなる。(4) v が小さくなると I_p は臨界電流密度 I_c に収斂する。(5) 限界電流密度 I_l は走査速度 v に依存しない, などを結論している。

第 4 章では前章で得られた式を定電位法および定電流法の条件で解き, 次のことを明らかにしている。

(1) 定電位法の条件では, 分解反応速度定数 $k_2 \approx 0$ において, $\log I \sim t$ プロットは直線関係を示す。(2) 定電流法の条件では, $V-t$ 曲線は $b_1 \cong b_0$ の関係に対応して 3つの場合に分けられ, $b_0 > b_1$ での定電位法の条件では, $I > I_c$ の場合陽極電位 V は時間と共に増加し, 初め上に凸, 次いで下に凸の曲線を示しついには無限大になるが, 一方 $I < I_c$ の場合 V は時間と共に増加し, 終始上に凸の曲線を示し有限確定値に収斂する。この挙動は線型 $I-V$ の場合と異なる点である。(3) 定電流の条件では, $I^{b_0/b_1} \cdot t$ の値は $k_2=0$ では一定であるが, $k_2 \neq 0$ では I の増加と共に減少する。

第 5 章では, $b_1 < b_0$ の場合について, Tafel 型 $I-V$ および Temkin 吸着の条件における基礎式を解き, 次のことを求めている。(1) 電位走査法の条件では, $\theta-V$ 曲線に直線領域が表われる。(2) $I_p \approx$ 一定での電位走査法の条件では, V_p および θ_p の値は Temkin の係数 f の増加と共に増加する。(3) $k_2=0$ での定電位法の条件では, $I \sim \log t$ は直線関係を示す。これは Langmuir 吸着の場合と異なる点である。 $\log I_p \sim \log v$ および $I^{b_0/b_1} \cdot t \sim I$ の関係は Langmuir 吸着の場合と同様である。

第 6 章では前章までの理論を 850°C での熔融 NaCl 中の陽極反応について実験結果に適用して, Tafel 型 $I-V$ および Temkin 吸着の条件での理論が適合することを見出している。(1) 三種の電気化学的方法により得られた実験データは, Tafel 型 $I-V$ および Langmuir 又は Temkin 吸着の条件において導かれた理論 ($b_1 < b_0$ の場合) と非常に良好な定性的一致を示す。(2) Tafel 型 $I-V$ および Temkin 吸着の条件において, 定常状態および $k_2 \approx 0$ の状態に対応した電位走査法の解析解およびコンピューター計算による数値解により, 基礎方程式中の全てのパラメーターをうまく決定することが出来る。(3) 定電位法 $I \sim \log t$ が直線関係を示すことは Temkin 型吸着条件を示唆するものである。(4) 実験データと理論は定量的に一致することを示している。

第 7 章では, 種々の熔融塩化物系中の臨界電流密度の温度依存性の問題を取扱い, 塩素化炭素の生成および分解反応の温度依存性のデータに基づき, 臨界電流密度の温度依存性を説明している。すなわち, (1) 活性炭と塩素との化学反応により得られた塩素化炭素中の塩素含量は $550 \sim 600^\circ\text{C}$ で極大を示し, 原料活性炭と比較して水に対するヌレが悪く電気抵抗も大きい。(2) 塩素化炭素の分解反応速度の温度依存性を 2つの独立した方法 - 限界電流密度法および熱天秤法で求めている。(3) 塩素化炭素の分解反応速度は加熱重量変化曲線上約 550°C で極大を示す, などを明らかにしている。

以上のように, 本研究は炭素電極表面での表面エネルギーの低い化合物の生成, 成長によって陽極効果が生ずるものであるとの仮定にたち, Temkin 型吸着の場合に得られた基礎方程式の電位走査法, 定電位法および定電流法の条件における解が実験データと良好な定量的一致を示すことを明らかにしている。ま

た、陽極効果の起る臨界電流密度の温度依存性を、塩素化炭素の生成および分解反応の温度依存性と対応させて説明している。

論文審査の結果の要旨

本論文は熔融塩化物中の陽極効果発生の機構を定量的に解明しようとしたものである。熔融塩化物中の陽極効果は炭素陽極表面に表面エネルギーの低い塩素化炭素が生成し、陽極/熔融塩化物間の界面張力が著しく変化することより生ずるものであり、また、陽極効果の起り易さは塩素化炭素の電気化学的生成反応と化学的分解反応との間の動力学的なバランスにより決定される。著者はこの考えに基づいて陽極効果の基本式を導き、電位走査法、定電位法および定電流法の場合につき数値解析を行い、実験結果と比較検討したもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 電流～電位曲線について線型の Langmuir 吸着、Tafel 型の Langmuir 吸着および Temkin 吸着の3つのモデルについて、特に塩素化炭素の分解反応速度に注目して理論計算を行い検討した。

2. 線型の Langmuir 吸着の場合には定電流法での陽極電位～時間曲線の形が、また、Tafel 型の Langmuir 吸着の場合には定電位法での電流密度～時間曲線の形が実験データと異なる。しかし、Tafel 型の Temkin のモデルのみが実験データと定量的に一致することを明らかにした。

3. Tafel 型の Temkin 吸着の場合の理論計算の結果は次のようである。

(a) 電位走査法の電位～電流密度曲線上では、電流密度はピーク値を示し、次いで減少して限界電流密度に近づく。ピーク電流密度は電位走査速度と共に増加するが、限界電流密度は電位走査速度に関係なく一定で、塩素化炭素の分解速度定数に対応する。

(b) 定電位法の条件では、時間の対数と電流密度とは直線関係を示す。

(c) 定電流法の条件では、設定電流密度が臨界電流密度より大きいか否かにより、陽極電位～時間曲線が異った挙動を示す。

4. 従来経験的指標でしかなかった陽極効果発生の臨界電流密度および臨界電位の物理的意味を明らかにすると共に、電位走査法、定電位法および定電流法から求められる各臨界値の相互関係を明らかにした。

5. 炭素と塩素から化学的に合成した固体状塩素化炭素は、原料炭素と比較して、水に対する接触角が著しく大きく、著者の仮定の妥当性を示唆するものといえよう。理論計算の結果得られた知見に基づいて、この塩素化炭素の生成および分解反応の温度依存性と、種々の熔融塩化物中の臨界電流密度の温度依存性とを対応づけて明快に説明し、陽極効果の本質を明らかにした。

以上を要するに、この論文は従来定量的な解析が困難であった陽極効果の本質について、電気化学過程と化学反応過程を組合せた理論式を誘導し、これを2,3の電極反応と吸着モデルについて数値解析して実験結果と比較検討し、その内容を明らかにしたもので、学術上はもとより工学上にも寄与するところが少くない。

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。