

氏 名	中 川 修 太
	なか がわ しゅう た
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 402 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	有機溶媒中での電極反応に関する基礎研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

電気化学は、理論面でも実際面でも電解質水溶液を用いる場合を中心に発達してきた。しかし、水溶液の場合には、強い還元性あるいは強い酸化性の物質は取扱えないこと、また水素および酸素の発生反応が常に競争反応として存在し、これらを抑制する手段を採らなければならないことなどの困難な問題に遭遇することが多く、水溶液を用いることの限界が今後の問題として指摘されて来ている。この論文はこれらの点を解決するため、従来基礎的にとくに電気化学的には解明されていなかった有機溶媒中での電極反応に関し研究した結果を主体とし、これに実用的な可能性に対する主張を含めてまとめたもので、緒論、6章からなっている。

上記のような本研究の目的をのべた緒論につづいて第1章においては、プロピレンカーボネート中でのクロルアニルの電解還元反応を例に取り上げ、有機溶媒中での電極反応に適用できる測定法ならびに理論的解析法について検討した結果をのべている。すなわち、回転円板電極を用いる定常法、電位走査法、クロノポテンシオメトリーの三法が十分に応用できることを確かめた。

第2章ではジメチルスルホキシド溶液からの銀の電析反応について検討を加えている。その結果、この反応は小さな電流密度域では表面拡散律速であるが、その速度定数が小さいため大きな電流密度域では、核の発生が起こることがわかった。またジメチルスルホキシド溶液中の銀イオンの拡散係数は、水溶液中でのその約1/5であり、したがって電析反応は拡散支配になりやすく、電析物の形態もあまりよくないことを認めている。

第3章においては、硫酸水溶液中と非水溶液中でのメタノールの電解酸化反応について検討を加えている。前者ではメタノール→ホルムアルデヒド→ギ酸→二酸化炭素の段階反応で進行し、電極上に生成する酸化物被膜が重要な役割りを果していることを認めた。また、後者に関して、酸素原子の供給源のない非水系では、二酸化炭素への完全酸化は起こらず、ホルムアルデヒド、ギ酸メチルが主生成物として得られることを知った。さらに後者の場合中間体としてメトキシラジカル生成の可能性が存在し、この系を有機

化合物のメトキシ化に利用しうることを示している。

第4章では、プロピレンカーボネート中でのクロルアニルの電解還元反応について述べている。すなわち過塩素酸テトラエチルアンモニウムを支持塩として、プロトン供与体が存在しない場合、その還元反応はクロルアニル→アニオンラジカル→ジアニオンの段階反応で進み、第一段は可逆、第二段は非可逆であった。また、プロトン供与体を添加すると、その酸性度によりプロトン付加反応が起こることを確認している。一方アルカリ金属塩を支持塩とし、プロトン供与体が存在しない場合、第一段の反応生成物とアルカリ金属イオンとの間にイオン対が生成することを認め、この反応を応用した $\text{Na} \parallel \text{NaClO}_4$ のプロピレンカーボネート溶液//クロルアニルの構成を有する電池を組み、その充放電特性を測定し、193Whr/Kgの高エネルギー密度を有する二次電池として極めて有望であることを見出している。

第5章においては、プロピレンカーボネート中での臭素-臭素イオン系の電極反応について検討している。その結果、まず白金電極上では、 $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br} + \text{e}$, $\text{Br} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^-$, $\text{Br}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{e}$ の機構で反応が進行することを示している。ついでグラファイト電極上で臭素イオンを電解酸化した場合、液中の臭素イオン濃度が小さいときは Br_{ad} の形でグラファイト上に臭素原子が保持されることを認めた。そして、グラファイトあるいは活性炭の電極に保持された臭素を二次電池の正極活物質に利用することを考え、充放電特性をしらべた結果、その可能性を明らかにできた。

最後に本研究全体をまとめ総括として、水溶液中と有機溶媒中での電極反応の相異、有機溶媒を用いた場合の特徴を論じている。

論文審査の結果の要旨

電気化学はこれまで電解質水溶液を用いる場合を中心に発達してきた。しかし、水溶液の場合には強酸化性および強還元性物質は取扱えないし、また水素および酸素の発生反応が常に競争反応として存在するため、これらの抑制の手段を採らなければならないことなどの困難な問題が多く、水溶液を用いる場合の限界が問題点として指摘されている。この論文はそれらの点を解決するために、有機溶媒中での電極反応に関し基礎的に研究し、その特徴を明らかにしたものである。

まず、有機溶媒中での電極反応に適用できる測定法ならびにその結果の理論的解析の方法について検討し、回転円板電極を用いる定常法、電位走査法、クロノポテンシオメトリーの三法が十分に適用できることを明らかにしている。

ついで、これらの方法を用い、ジメチルスルホキシド溶液からの銀の電析反応について研究し、その結果この反応は、電流密度が小さい領域では、表面拡散律速で進み、その速度が小さいため電流密度が大きくなると核発生が起こることを明らかにしている。また溶液側の拡散支配に移行し易いことを速度定数、拡散係数の測定値を用い速度論的に説明している。

つぎに硫酸水溶液中と非水溶液中でメタノールの電解酸化反応について比較検討し、前者ではメタノール→ホルムアルデヒド→ギ酸→二酸化炭素の段階反応が、また後者では二酸化炭素への完全酸化は起こらず、主としてホルムアルデヒド、ギ酸メチルが生じ、そのことから中間体としてメトキシラジカル生成の可能性を推定し、この系を有機化合物のメトキシ化に利用できるとの主張をのべている。

続いてプロピレンカーボネート中でのクロルアニルの電解還元反応について研究し、プロトン供与体が存在しなければ、クロルアニル→アニオンラジカル→ジアニオンの段階反応が進み、プロトン供与体があればプロトン付加反応が生じることを明らかにしている。また、前者の場合、アルカリ金属イオンがあればイオン対が生じることを見出し、その現象を利用し $\text{Na} \parallel \text{NaClO}_4$ のプロピレンカーボネート溶液//クロルアニルで表わされる電池を試作し、その充放電特性を測定した結果、高エネルギー密度の二次電池として極めて有望なことを示している。

最後にプロピレンカーボネート中での臭素-臭素イオン系の電極反応機構を明らかにし、その結果を用い、グラファイトあるいは活性炭の電極に保持された臭素を二次電池の正極活物質に利用することを考え、その充放電特性の測定結果よりその可能性を示している。

以上要するにこの論文は、有機溶媒中での電極反応に関し、電気化学的な測定ならびに解析法を明らかにし、その方法を用いて電極反応の特徴を把握し、二次電池へ応用づける可能性などを示している。学術に貢献するとともに、実際に資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。