

Title	電解塩素発生反応に関する触媒論的研究
Author(s)	有門, 経敏
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32044">https://hdl.handle.net/11094/32044</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	有 門 經 敏
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 2 5 6 号
学位授与の日付	昭和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	電解塩素発生反応に関する触媒論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄 (副査) 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二郎 教授 庄野 利之 教授 吉川 彰一 教授 永井 利一 教授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は食塩電解用陽極材料として貴金属合金と酸化物を選定し、各材料の物性と塩素発生反応速度および反応機構の関係を検討した結果をまとめたもので、緒論と本文 4 章および結論とからなっている。

緒論では本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第 1 章では、白金およびそれを主成分とした数種類の合金電極上での塩素発生反応速度を測定し、この種の材料の有する触媒能を支配する因子として、各材料の d 帯域空孔 (d-band vacancy) と塩化物における金属-塩素間結合の解離エネルギーとが重要であることを明らかにしている。

第 2 章では、近年開発された熱分解酸化物を用いた寸法安定性陽極 (DSA) の基礎的な電気化学特性を検討し、プロトン (H<sup>+</sup>) の固相内拡散を伴った電極構成種の酸化還元反応が起こること、およびこの反応に関与するのは、残余水和水を有する不完全酸化組織であることを確認している。

第 3 章では、酸化物電極上での塩素発生反応を検討している。その結果、電極表面の活性点は金属カチオンであり、電解浴中の塩素イオンは放電に先立って酸化物表面の水素基と置換して活性点を占める。すなわち特異吸着することおよびこの特異吸着が原因となって反応速度が溶液の pH に依存することを見出している。また活性点を占めた塩素イオンは中心金属の配位座を満たすので、電極表面を一種の錯体と見なして反応機構を検討した結果、結晶場安定化エネルギーが反応機構を決定する重要な因子であり、結晶場安定化エネルギーの小さい材料が一般に高い触媒能を有することを見出している。

第 4 章では、耐食性を有する酸化物およびグラファイト上での塩素発生反応速度について詳細に

検討し、電極表面に吸着した反応中間体のエネルギー準位、すなわち電極表面の表面準位が反応過程において重要となり、反応の活性化エネルギーは電極のフェルミ準位と表面準位との間のエネルギー差に対して直線的な関係となることを実験的に立証している。

結論においては、以上の結果を総合的にまとめて記述している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は塩素の電解発生反応に対する電極触媒の機作を、電極の量子化学的考察と反応動力学的解析によって検討した結果をまとめたもので、以下に述べる新しい知見と結論を得ている。

従来白金や白金系合金のような貴金属が、化学的に安定であることからこうした系の陽極材料として使用されているが、この場合金属電極は陽極酸化により表面が酸化物で被覆され、この酸化物膜を介して塩素の電解発生が進行すると考えられていたが、本研究によりこれらの金属では酸素の被覆率の小さなものほど塩素発生反応が低電位で進行し、その反応速度も大きく、しかもこの酸素の被覆率は電極材料金属のd帯域空孔の小さなものほど低くなっていることから、d帯域空孔の小さい金属が電解塩素発生用の電極触媒として適していることを見出し、さらに電極材料金属と塩素との結合力も塩素発生の反応速度に密接な関係にあり、その塩化物の解離エネルギーの小さな金属の電極での塩素発生速度が大きいことも見出ししている。

さらに最近陽極材料として注目されている電気伝導性の酸化物電極について、これを触媒電極として検討し、これら金属酸化物電極における電解塩素発生反応は、酸化物中の金属カチオンが活性点となって進行する。この場合電解浴中の塩素イオンがまず活性点に特異吸着し、その金属の配位座を満たし、そこに錯体と同様の結晶場安定化エネルギーを考えることが可能となることに着目し、各種金属酸化物についてその塩素発生電極反応における反応中間体の結晶場安定化エネルギーを求め、そのエネルギー値の小さな電極ではVolmer-Tafel機構によって塩素発生が進行し、これが電極触媒として優れていることを見出ししている。

以上の成果は電気化学、無機工業化学の分野において、学術的ならびに工学的応用面において貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。