



Title	酸素およびペルオキシ二硫酸イオンの陽極生成に対するチタン支持酸化物電極のエレクトロカタリシスに関する研究
Author(s)	福田, 健市
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32583
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 ・ (本籍)	ふく だ けん いち 福 田 健 市
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 9 2 3 号
学位授与の日付	昭 和 55 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	酸素およびペルオキシ二硫酸イオンの陽極生成に対するチタン支持酸化物電極のエレクトロカタリシスに関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 田村 英雄 (副査) 教 授 塩川 二郎 教 授 岡原 光男 教 授 三川 禮 教 授 田中 敏夫 教 授 庄野 利之 教 授 舛林 成和 教 授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は最近食塩電解用陽極として開発された寸法安定性陽極 (DSA) のペルオキシ二硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) 電解製造への応用の可能性を調べることを目的として、この電極上での $S_2O_8^{2-}$ 生成およびその並行反応である酸素発生を検討した結果をまとめたものである。内容は緒論、本文 5 章および結論から成り立っている。

緒論ではこの分野の現在までの研究の概要を述べ、本研究の意義および目的を記述している。

第 1 章ではチタン支持二酸化白金電極上での酸素発生反応を検討し、次式で表現される反応機構を提出している。 $(S) + OH^- \rightleftharpoons (S)OH + e^-$, $(S)OH + OH^- \rightleftharpoons (S)O^- + H_2O$, $(S)O^- \rightleftharpoons (S)O + e^-$, $2(S)O \rightleftharpoons 2(S) + O_2$ 。

第 2 章ではチタン支持二酸化ルテニウム電極上での $S_2O_8^{2-}$ 生成反応を検討し、フッ化アンモニウムの添加により $S_2O_8^{2-}$ 生成の電流効率が飛躍的に増大すること、および $S_2O_8^{2-}$ 生成反応の律速過程を決定している。

第 3 章では数種のチタン支持酸化物電極の分極挙動に対する NH_4F の添加効果を比較検討して、添加効果が電極表面への F^- の吸着量によって決定されること、および特にルチル構造を有する電極では添加効果が顕著であることを明らかにしている。

第 4 章ではチタン支持二酸化イリジウム電極上での $S_2O_8^{2-}$ 生成反応について、その反応の機構は、次式で表現され、その第二段階が律速であることを解明している。 $(S) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (S)SO_4^- + e^-$, $(S)SO_4^- + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (S)S_2O_8^{2-} + e^-$, $(S)S_2O_8^{2-} \rightleftharpoons (S) + S_2O_8^{2-}$ 。

さらにこのチタン支持二酸化イリジウム電極は、従来から $S_2O_8^{2-}$ の電解製造に使用されている白金

電極と比較して、より低い過電圧でしかも高い電流効率で $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を製造することができる有望な工業用電極であることを明らかにしている。

第5章ではチタン支持二酸化イリジウム電極の寿命に及ぼすチタン基板の熱処理の効果を検討し、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 生成の電流効率が低下することなく電極寿命が長くなることを示している。

最後の結論においては、本研究によって得られた知見と結果を総合的に列記している。

論文の審査結果の要旨

本論文は水溶液の電気分解における陽極酸化反応について、不溶性の貴金属酸化物よりなる陽極を用いて、その陽極触媒としての機作と陽極反応機構を解明し、さらにこの種の酸化物電極を $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の製造に応用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。

本研究ではアルカリ性水溶液を電解液とし、チタン基板上に熱分解法により PtO_2 薄膜を附着させた電極を陽極として電気分解を行い、陽極での酸素発生反応に関する信頼性の高い反応機構を明らかにした。従来白金陽極上での酸素発生機構については、多くの説が出されて定説と認められるものは無かったが、本研究により白金の表面が PtO_2 もしくはこれが更に高い酸化状態となった被膜に覆われ、その表面において酸素発生反応が進行することを確認していることは注目すべきことである。

また金属チタンを各種の貴金属酸化物で被覆した電極を陽極として、硫酸と硫酸アンモニウムの混合水溶液を電気分解した場合、二酸化ルテニウム、二酸化イリジウムの被覆極ではフッ化アンモンを電解液に添加することにより、酸素発生反応が抑制されて $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の生成が飛躍的に向上することを発見し、その作用機構は電極活性点へのフッ素イオンの強い吸着によると説明づけている。なお、チタン支持二酸化イリジウム電極では従来未決定であった反応活性種が $\text{SO}_4^{\cdot-}$ であることを初めて確認し、特にこの電極が $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の工業的製造用電極として、触媒活性も作用寿命も共に、従来用いられている白金電極より、はるかに優れたものとして期待できることを明らかにしている。

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