

氏 名	うし 漆 ばた 畑 ひろ 広 あき 明
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 ( 博士課程 ) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	熔融塩系における金属酸化物電極の研究
指 導 教 官	東北大学教授 外島 忍
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 岡部泰二郎 東北大学教授 玉井 康勝

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

熔融塩は、イオン結晶の熔融状態として定義され、完全なイオン融体であり、電気伝導度が高いなどの特徴を持っている。この様な性質を利用して、熔融塩を電解質とした電気化学デバイスは、金属の電解浴，熔融塩二次電池，熔融塩燃料電池などがあげられる。これらの電気化学デバイスは二枚の電極と電解質（熔融塩）によって構成され、共に、最も合目的な機能を要求される機能性材料である。「電極」と「電解質」の接触により「界面」が形成されるが、この界面での電流の流れは、電極が電子伝導性、電解質がイオン伝導性であるという点において不連続である。しかし、界面において起きる「電極反応」によって連続化されている。したがって、「電極」，「界面」，「電解質」，「電極反応」という四つの要素によって構成される電気化学システムは、電気化学デバイスの基本となっている。

本研究では、電解質として熔融塩を使い、電極として金属酸化物を利用し、熔融塩系の電気化学システムに対して新しい知見を得ようとするものである。熔融塩系における電極材料は、従来、白金などの貴金属、または、炭素質の電極材料に限定されていた。電気化学の研究において、電極は注目する電気化学現象を検出するための道具であり、このために、最も適確な情報を与えてくれる機能を持つ事が要求される。この様な観点に立った時、熱的、化学的安定性を有する金属酸化物を電極として利用する事は、金属酸化物の持つ高い触媒作用と、半導体的性質という二つの機能を利

用できる点において有効である。熔融塩系においては、先にも述べた様に、電極材料に制限があった。このために、電極の触媒能を必要とする反応、すなわち、塩素電極反応の様な電気化学触媒反応に対し、具体的、系統的研究が為された例はなかった。この種の反応に対し、種々の金属酸化物の持つ触媒能は有効であり、熔融塩系での新しい電極材料としての可能性がある。一方、金属酸化物の持つ半導体的性質は、電気化学現象を、電解質（熔融塩）側からではなく、電極側から観察する事を可能にする。その一つは、金属酸化物-熔融塩界面の状態について、半導体電極の容量-電圧特性から検討できる事であり、もう一つは、電極反応を空間電荷層を通しての電子トンネリング過程として観察できることである。

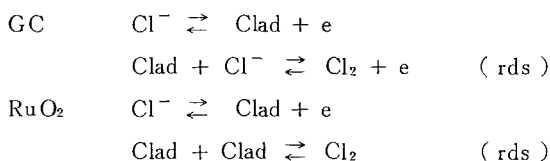
そこで、第2章では、電気化学システムの「電極」、「電極反応」という点について、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系（175℃）での塩素電極反応、硝酸塩（250℃）、炭酸塩（500℃）中での  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンの電解酸化反応を対象とし、金属酸化物の持つ電気化学触媒能を利用して検討を行う。第3章では、熔融塩-金属酸化物の「界面」について、半導体電極である酸化スズ、酸化チタン電極を使って検討する。第4章では、熔融塩系における単純な「電極反応」の活性化過程について、半導体電極である酸化スズ電極を利用し、再配列エネルギーの実験的決定という点を通して検討を行う。

## 第2章 電極材料としての金属酸化物とその電気化学触媒作用

熔融塩系における新しい電極材料としての金属酸化物の有効性と電気化学触媒作用を、塩化物系であり、酸性に分類される  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  熔融塩系での塩素電極反応を中心に、塩基性の硝酸塩、炭酸塩中での  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンの電解酸化反応について検討した。

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (175℃) 系の塩素電極反応に対し、 $\text{LaNiO}_3$  に代表されるペロブスカイト型酸化物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  などルチル型酸化物を含む15種類の金属酸化物のうち、M-Cl結合の弱い貴金属酸化物の活性が高く、特に、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化ロジウムの三種類の電極は、塩素電極反応に対する触媒活性と安定性の両面で優れた特性を示した。

グラッシーカーボン(GCと略す)電極と安定で最も活性の高い酸化物であった酸化ルテニウム電極上における塩素電極反応機構を、Tafel 勾配、化学量数、反応次数の測定から決定した。



ここで、吸着塩素原子(Clad)はAcfivafed-Temkin型吸着等温式に従う。

熔融塩中における電極の触媒能の有用性を調べるために、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、GCの三種類の電極について、その触媒能の温度効果を検討した。塩素電極反応に対し、175℃では、確かに三種類の電極は異なった活性を示したが、400℃以上の温度において、各電極の触媒活性の差は消失してしまった。したがって、塩素電極反応に対して、高温系では、電極の触媒能はあまり重要ではない事が示唆される。

一方、塩基性の硝酸塩、炭酸塩中においては、 $\text{CO}_3^{2-}$  の電解酸化反応に対する、金属酸化物の触

媒活性を検討し、M-O結合の強い酸化物の触媒活性が高い事がわかった。この反応において、特徴的な事は、500℃の高温系においても、なお、電極の触媒能は重要な要素となっている事がわかった。したがって、従来言われていた、高温熔融塩系における電極の触媒能は重要でないとする認識は、反応の種類によっては必ずしも正しくないと言える。

### 第3章 酸化スズ、酸化チタン電極と熔融塩の界面状態

本章では、電極反応の起きる場所として重要な意味を持つ、金属酸化物-熔融塩の界面の性質を知る事を目的とした。その方法として、酸化スズ、酸化チタンの二種類の半導体電極を用い、先に述べた様に電極側から界面状態について検討を加えた。特に注目した点は、金属酸化物表面へのCl<sup>-</sup>イオンの特異吸着の有無である。

最初、酸化スズ、酸化チタン電極の半導体としての基本的挙動を把握するために、LiCl-KCl (450℃)、AlCl<sub>3</sub>-NaCl (175℃)、NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> (250℃)、LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> (175℃)、KHSO<sub>4</sub>-NaHSO<sub>4</sub> (250℃)の五種類の熔融塩中において、界面容量を測定し、フラットバンド電位を決定した。

従来考えられていた塩化物系でのCl<sup>-</sup>イオンの酸化スズ、酸化チタン電極表面への特異吸着について再検討するため、Cl<sup>-</sup>イオンに対してブランクの状態が得られる硝酸塩中で、フラットバンド電位に対するCl<sup>-</sup>イオン添加の効果が調べられた。Cl<sup>-</sup>イオンの存在は、フラットバンド電位に全く影響せず、Cl<sup>-</sup>イオンの酸化物表面への特異吸着に否定的結果が得られた。

酸化チタン電極界面の特異性が、光電解酸化反応および界面容量に現われている事を示した。その特異性を検討するために、AlCl<sub>3</sub>-NaCl 熔融塩中において、界面容量の周波数分散と酸化チタン電極上での塩素電極反応を  $pCl (= -\log a_{Cl^-})$  の関数として測定した。フラットバンド電位からアノード側約 1.3 V の領域に表面準位が分布し、この表面準位は、還元反応に対し、電子移動を促進する働きのある事が明らかになった。この表面準位の存在によって、光電解酸化反応および Mott-Schottky プロットの特異性を説明できた。そして、この表面準位は Cl<sup>-</sup>イオンの特異吸着によるものではないことが結論された。

以上の結果は、熔融塩系における絶対電位を利用したヘルムホルツ層電圧降下の推算によって総合的にまとめられた。そして、Cl<sup>-</sup>イオンの特異吸着のない事、酸化チタン電極に表面準位が存在する事が確認された。また AlCl<sub>3</sub>-NaCl 系で酸化スズ電極のヘルムホルツ層電圧降下が正である事から、フラットバンド電位の pCl による変化を Cl<sup>-</sup>の特異吸着では説明できない事を示し、電極表面での酸塩基平衡に基づく、解離二重層理論によって新しいモデルが提出された。

### 第4章 熔融塩系における電極反応の活性化過程

熔融塩系における単純な電極反応の活性化のメカニズムを検討するために、酸化スズ電極を用いた電子トンネリング電流の測定から電極反応の再配列エネルギーを測定した。この再配列エネルギーは、反応の活性化エネルギーを決定する重要な因子である。Marcus の理論によれば、再配列エネルギーは、内部溶媒和層の中心金属イオン-配位子結合の振動の寄与と外部溶媒和層の誘電体的

寄与によって構成される。したがって、実験的に再配列エネルギーを決定する事により、熔融塩中での電極反応の活性化過程について、従来にはない検討ができる。特に、熔融塩中での電極反応は、反応速度が速く活性化エネルギーが小さいと言われているが、この原因について、有益な情報が得られると思われる。

酸化スズ電極のフラットバンド電位と、redox系の酸化還元電位の関係、および、電極反応が単純な電子移動過程のみから成るという条件より、LiCl - KCl 熔融塩系 (450℃)での Cu(I)/Cu(II), Fe(II)/Fe(III)系, KHSO<sub>4</sub> - NaHSO<sub>4</sub>系 (250℃)での V(IV)/V(V)系について検討が為されたが、V(IV)/V(V)系については、良い結果が得られなかった。LiCl - KCl 系での測定結果より、再配列エネルギーとして、Cu(I)/Cu(II)系  $0.35 \pm 0.04$  eV, Fe(II)/Fe(III)系  $0.78 \pm 0.14$  eV が得られた。これらの値は、水溶液系で知られている値 (~1.5 eV)に比較して小さい。この原因は、熔融塩が非極性溶媒であるため、再配列エネルギーに対する外部溶媒和層の誘電体的寄与がゼロに近く、内部溶媒和層の中心金属イオンとこれに強く配位した溶媒分子 (Cl<sup>-</sup>)との間の結合の振動による寄与のみによって再配列エネルギーが決定されているためと考えられた。そして、この再配列エネルギーの小さい事が、熔融塩中でのこの種の電極反応の活性化エネルギーが小さい原因であると推定された。

## 第5章 総括

以上の様に、熔融塩を電解質とした電気化学システムに対し、金属酸化物を電極として利用する事により、多くの新しい知見を得ることができた。その一つとして、高伝導性を持つ酸化ルテニウムなどの金属酸化物を使って、熔融塩中での「電気化学触媒反応」を具体的、系統的に検討でき、「新しい電極材料」としての可能性が開かれた事である。「界面」に対しては、Cl<sup>-</sup>イオンの特異吸着という点について、ヘルムホルツ層電圧降下の推算という熔融塩中では、初めての試みが為された。また、「電極反応」の活性化のメカニズムについても、熔融塩中で、初めて再配列エネルギーを決定する事ができた。この様な金属酸化物電極の熔融塩中での系統的研究は、他に例がなく、今後の研究の積み重ねが期待される。

## 審査結果の要旨

イオン融体である熔融塩は電気伝導度が高く分解電圧も大きく、電極反応速度も速いなどの特長を持つので電気化学反応の溶媒としてはすぐれている。しかし耐食性の高いアノードとしては従来より炭素質には限定されており、これが水溶液系に比して発展が阻害されて来ている1つの原因である。本論文は金属酸化物電極を利用することを目的として電極の特性、電極と熔融塩との界面および電極反応の一連の研究を行ったもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、酸性、中性および塩基性の代表である熔融塩系6種を選び、電極としては高い電気伝導度をもつ金属酸化物15種および酸化物半導体2種を選んで、熔融塩系の電気化学システムの研究を行う目的を述べている。

第2章は金属酸化物の電気化学触媒反応に対する特性を、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系における塩素電極反応と硝酸塩および炭酸塩中における $\text{CO}_3^{2-}$ の酸化反応について研究したもので、塩素電極反応においては $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ の電極は活性に富み安定であることを見出した。電極の触媒能は塩素電極反応の場合 $400^\circ\text{C}$ 以上の高温では電極の種類による活性の差が消失するのに対して、 $\text{CO}_3^{2-}$ の酸化反応では $500^\circ\text{C}$ においても活性の差が認められた。

第3章は $\text{SnO}_2$ および $\text{TiO}_2$ 電極と熔融塩との界面を $\text{Cl}^-$ の特異吸着に注目して研究したものであり、絶対電位を用いたヘルムホルツ層の電圧降下の検討などから、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系中でのフラットバンド電位の $\text{pCl}$ 依存性は $\text{Cl}^-$ の特異吸着よりもむしろ解離二重層で説明できることを見出した。

第4章は単純な電極反応の活性化過程の機構を、 $\text{SnO}_2$ 電極上での電子トンネリング電流の測定から研究したもので、熔融塩中での電極反応は水溶液中のそれに比してより小さい再配列エネルギーで特長づけられ、そのために活性化エネルギーが小さくなることを推論した。

第5章は総括である。

以上要するに、本論文は熔融塩系において使用できる金属酸化物電極を見出し、電極と熔融塩界面の状態を精査し、電極反応の活性化の機構を明らかにしたもので、電気化学ならびにその工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。