吸収式冷凍機におけるモリブデン酸塩濃度の電気化学的評価*

八代 仁**, 畠山裕起也**, 稲部 英則***, 関口 恭一***,
菱沼 崇†, 伊藤 雅彦†, 大中 紀之†

** 岩手大学大学院 工学研究科応用化学・生命工学専攻

*** 株式会社日立ビシシステム

† 日立協和エンジニアリング株式会社

Electrochemical Evaluation of Concentration of Molybdate in Absorption Refrigeration Systems*

Hitoshi Yashiro**, Yukiya Hatakeyama**, Hidenori Inabe***, Kyouichi Sekiguchi***,
Takashi Hishinuma†, Masahiko Itoh† and Noriyuki Ohnaka†

** Department of Chemistry and Bioengineering, Graduate School of Engineering, Iwate University

*** Hitachi Building Systems Co., Ltd.

† Hitachi Kyowa Engineering Co., Ltd.

In absorption refrigeration systems, it is necessary to maintain adequate concentration of inhibitor, especially that of molybdate, in an absorbent, i.e. concentrated LiBr solution, to keep the constructive materials free from corrosion damage. In order to propose an alternative to the current management method based on chemical analysis, electrochemical approach has been introduced for in situ analysis of molybdate in an absorbent in this study. Molybdate ions are successfully reduced on a glassy carbon electrode to give cathodic current which clearly depends on the concentration of molybdate. Because the cathodic polarization causes deposition of molybdenum (IV) oxide, successive anodic polarization is effective to quantify the amount of the deposits. Based on the redox phenomena of molybdenum species on a glassy carbon electrode as demonstrated in this study, the electrochemical technique can be applied to the practical management of adsorbent.

Key words : absorption refrigeration systems, lithium bromide, molybdate, electrochemical monitoring

1. 緒 言

吸収式冷凍機は濃厚な LiBr 水溶液が著しく低い蒸気圧を示すことを利用し、蒸発器内の水の蒸発（吸熱）と、吸収器内の濃厚 LiBr 水溶液による水蒸気の吸収（発熱）を通して、それぞれ冷温水を得る装置である。吸収器で希釈された LiBr 水溶液は再生器で加熱濃縮され、その最高温度は約 433 K に達する。再生器の熱源には通常都市ガスが用いられるが、燃料電池の廃熱なども利用可能なことから、いわゆるコージェネレーションシステムとしての活用も期待されている。吸収式冷凍機を構成する主材料は炭素鋼であり、それ自体の耐食性が高くないことから、腐食抑制剤の添加が不可欠である^{1)~4)}。高温濃厚 LiBr 水溶液中における炭素鋼の腐食とその抑制について、過去に多くの研究が行われた^{5)~10)}。結果、アルカリ (LiOH) とモリブデン酸塩 (Li_2MoO_4) の併用が広く行われるようになった^{11)~16)}。ただし濃厚 LiBr 水溶液中における Li_2MoO_4 の溶解度は比較的限られており、特に吸収器のような低温部でも沈殿が生じない濃度 (約 3×10^{-3}

$\text{mol kg}^{-1}\text{-H}_2\text{O}$) が添加の上限となっている。モリブデン酸イオンは炭素鋼に対して不働態化剤として作用し、自らは還元されて MoO_x ($x: 2 \sim 3$) となって、マグネタイト層の外側に付着する^{16), 17)}。従って吸収式冷凍機の運転時間とともに徐々にではあるがその濃度の減少が避けられない。このため、吸収式冷凍機の運転においては、吸収液中のモリブデン酸塩濃度の管理が不可欠となっている。現在吸収液中のモリブデン酸塩濃度は、吸収液のサンプリングとラボにおける化学分析によって管理されているが、これをその場で評価できればメンテナンスの効率が向上すると期待される。そこで、吸収液中に適当な電極を挿入し、電気化学的手法を用いてモリブデン酸塩濃度に応答する信号が得られないかを検討した結果、グラッシーカーボン電極を使用したときに望ましい結果が得られることがわかった。本論文では吸収液中におけるモリブデン酸イオンの電気化学的挙動について、グラッシーカーボン電極を用いて検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 作用電極

グラッシーカーボン (東海カーボン株式会社製 $\phi 3$ mm) を PTFE 熱収縮管で被覆した。先端の電極部 (0.071 cm^2) をエメリー紙 #6/0 番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄して実験に用いた。

* 第 58 回材料と環境討論会 (名古屋, 2011 年) で発表

** 〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5, Ueda, Morioka, 020-8551 Japan)

*** 〒101-8941 東京都千代田区神田美土代町 7 (7, Kanda-Mitoshicho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8941 Japan)

† 〒317-0072 日立市弁天町 3-10-2 (3-10-2, Benten-cho, Hitachi, 317-0072 Japan)

2.2 溶 液

$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および Li_2MoO_4 (それぞれ和光純薬製) を混合し, 重量モル濃度 ($\text{mol kg}^{-1}\text{-H}_2\text{O}$, 以下 H_2O は省略) ベースで所定濃度の水溶液を調製した. LiBr は 17.3 mol kg^{-1} , LiOH は $1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$, Li_2MoO_4 は $0 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ とした. 一部の溶液中には LiNO_3 あるいは CuBr_2 を添加し, それらの影響を調べた. 実験におけるモリブデン酸塩濃度のモニタリングは, 装置内の最低温部 (吸収器) で行うことを想定し, 溶液温度はすべて 313 K とした. また試験中溶液には常に Ar を $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で通気させた.

2.3 装 置

セルは PTFE 製で内容積はおおよそ 200 cm^3 である. 二重液絡構造の $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$ 参照電極を, セル内の試験溶液と液絡を介して導通を保ったまま室温まで冷やした 17.3 mol kg^{-1} LiBr 水溶液中に挿入した. 本論文では, この外部参照電極を用いて測定した電位をそのまま表示した. 対極には Pt 板を用いた.

2.4 操 作

以下のような電気化学的操作を行った. 1) 作用極の電位を自然電位から 1 mV s^{-1} の走査速度でカソード方向に -1.4 V まで掃引してモリブデン酸イオンの還元挙動を観察後, ただちにアノード方向に同じ走査速度で掃引し, 電極に析出した還元生成物の酸化的溶出挙動を観察した. 2) 作用極に対して $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流を印加し, 電位の経時変化を測定した. 3) 作用極を -1.25 V に 180 s 間分極してカソード電流の経時変化を測定した後, 引き続き -0.45 V にステップ分極して 120 s 間アノード電流を測定した.

3. 結果および考察

3.1 動電位分極

Fig. 1(a) に 313 K の 17.3 mol kg^{-1} $\text{LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ $\text{LiOH} + (0 \sim 3 \times 10^{-3}) \text{ mol kg}^{-1}$ Li_2MoO_4 溶液中, グ

Fig. 1 (a) Cathodic polarization curves for a glassy carbon electrode in 17.3 mol kg^{-1} $\text{LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ LiOH with different concentrations of Li_2MoO_4 at 313 K with a scan rate of 1 mV s^{-1} . (b) Successive anodic polarization curves from -1.4 V .

ラッシーカーボン電極を作用電極として測定した往復分極曲線のうち, 最初のカソード分極曲線を示す. 自然電位は溶液中のモリブデン酸塩濃度にかかわらず約 $+0.05 \text{ V}$ であった. この電位から約 -1.2 V までの掃引中カソード電流密度に差はみられないが, -1.2 V より卑な電位では電流密度に差が現れ, Li_2MoO_4 濃度が高いほど電流密度が高くなった. この電流密度の増加はモリブデン酸イオンの還元反応によるグラッシーカーボン上への MoO_2 の析出 (式(1)) と, その析出によって加速された水素発生 (式(2)) によると考えられる.

水素発生の根拠については後で何度か触れる. 式(1)に関しては, 長時間カソード分極後の電極上に黒い導電性粉末が生成すること, これまでの研究結果から, この溶液中に浸漬した炭素鋼上に生成する皮膜の外層が MoO_2 と同定されており¹³⁾, MoO_2 薄膜が生成していると推定した. しかし, 後述するように一部は不定比の低級酸化物, あるいは金属モリブデンが生成している可能性もある.

Fig. 1(b) は, Fig. 1(a) に示したカソード分極後, 掃引方向を反転させ, $+0.2 \text{ V}$ まで掃引したときのアノード分極曲線を示す. アノード方向に掃引しているにもかかわらず, Fig. 1(a) の場合に比べて, 最初のカソード電流が大きくなっている. これは前述したように MoO_2 の析出したグラッシーカーボン電極のほうが, 裸の状態に比べて水素加電圧が小さくなるためと考えられる. Li_2MoO_4 濃度が $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 以上の場合, 約 -0.45 V に明瞭なアノードピークが認められた. このピークは式(1)の逆反応, すなわちカソード分極によって析出した MoO_2 のアノード溶解であると考えられる. なお -0.23 V にもアノードピークが観察されるが詳細はまだわかっていない. この溶液中で金属モリブデンをアノード分極すると -0.2 V 付近からアノード電流が増加することから, 一部金属モリブデンまで還元が進み, それがより大きな過電圧を伴ってこの電位で酸化されていた可能性も考えられる.

このように, グラッシーカーボン電極を作用電極として適当な分極操作を行うことで Li_2MoO_4 濃度に依存する電流が得られることが示された.

3.2 定電流分極

Fig. 1 の結果に基づくと, グラッシーカーボン電極に例えば $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流を印加した場合, 電極電位は溶液中のモリブデン酸塩濃度によって変化することが予想される. 実際に $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ を印加したときの電位の経時変化を調べた結果を Fig. 2 に示す. 溶液中にモリブデン酸塩が含まれる場合, 最初の約 40 s 間は電位が単調に卑化したが, その後電位

Fig. 2 Time-variation of potential of a glassy carbon electrode in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ with different concentrations of Li_2MoO_4 under cathodic applied current density of $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ at 313 K.

は貴に転じ、約 -1.2 V に漸近した。一方溶液中にモリブデン酸塩が全く存在しない場合は、 -1.42 V 付近で停滞したままであった。これらの現象は以下のように説明できる。すなわち、溶液中にモリブデン酸塩が含まれる場合、 $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流は、モリブデン酸イオンの還元反応と水素発生反応によって担われるが、その大きさは水素発生の電流が支配的である。この電流密度における水素発生の定常電位は、裸のグラッシーカーボン上では -1.42 V であるが、 MoO_2 が十分析出した電極上では、水素加電圧が小さくなるため約 -1.2 V である。溶液中のモリブデン酸塩濃度が高いほど早く電位が -1.2 V に近づいたのは、溶液中のモリブデン酸塩濃度が高いほどグラッシーカーボン電極が早く MoO_2 で覆われたためと推定される。したがってこれらの過渡変化を捉えることで溶液中のモリブデン酸塩濃度を評価することが可能になる。一例として、定電流印加 60 s 後と 100 s 後の電位を溶液中のモリブデン酸塩濃度の関数として整理したグラフを Fig. 3 に示す。いずれもモリブデン酸塩濃度が高くなるほど電位は貴になるが、分極後の時間が長く経過するほど高濃度側での電位差が小さくなる。これは前述したようにいずれのモリブデン酸塩濃度でもやがてはグラッシーカーボン電極が MoO_2 で覆われていくためである。しかしモリブデン酸塩が全く存在しなければ長時間測定を続けても電位差 (約 200 mV) はなくなる。一方モリブデン酸塩濃度が比較的高い場合は、50~60 秒後の電位差を利用する方が濃度差の検出に有利といえる。

3.3 定電位分極

モリブデン酸塩濃度が異なるいくつかの溶液中でグラッシーカーボン電極を -1.25 V にしばらく分極してカソード電流の経時変化を観察するとともに、引き続き析出した MoO_2 を酸化的に溶出させることを目的として -0.45 V に分極し、アノード電流の経時変化を測定した。この結果を Fig. 4 に示す。溶液中にモリブデン酸塩が含まれる場合、最初のカソード電流は一旦減少した後増加に転じ、モリブデン酸塩濃度が最も高い $3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の場合、約 100 s 後には約 8 mA cm^{-2} (カソード) の

Fig. 3 The relation between the potentials reached and concentration of Li_2MoO_4 under cathodic applied current density of $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ on the glassy carbon electrode in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ solution at 313 K.

Fig. 4 Time-variation of the current density on a glassy carbon electrode in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ with different concentrations of Li_2MoO_4 under applied potentials of -1.25 V (up to 180 s) and -0.45 V (after 180 s) at 313 K.

電流密度で飽和となった。モリブデン酸塩濃度がこれより低い場合は 180 s までにこの電流密度に到達していないが、電極表面における MoO_2 の析出が続けば、やがて同程度の電流密度に達すると考えられる。すなわち測定時間をあまり長くすると、カソード電気量の相対的な差は小さくなっていくと考えられることから、本実験条件下では 180 s が適当な時間と結論された。180 s 間のカソード分極に引き続き -0.45 V に分極すると、直ちにアノード電流が観察され単調に減衰していった。120 s 間で電流は 2 桁以上低下したことから、ここで分極操作を打ち切った。これらの 2 つのステップの分極を通して電極に流れたカソード電気量とアノード電気量を、溶液中の Li_2MoO_4 濃度の関数として整理すると Fig. 5 が得られた。いずれも電気量は Li_2MoO_4 濃度に対してほぼ直線的に変化した。したがって、これらの関係を利用することで、溶液中の Li_2MoO_4 濃度が評価可能であるといえる。なお、Fig. 5(a) と (b) を比較するとカソード電気量に対してアノード電気量は 1% にも満たないことがわかる。このことは、Fig. 4 におけるカソード電流のほとんどがモリブデン酸イオンの還元 (式 (1)) ではなく、水素発生 (式 (2)) の電流であることを示している。Fig. 5(a) においてカソード電気量が Li_2MoO_4 濃度に依存する理由は、水素発生の電流がグラッシーカーボン上に析出した MoO_2 の

Fig. 5 (a) The relation between concentration of Li_2MoO_4 in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ solution and the amount of electricity passed during (a) the initial cathodic polarization at -1.25 V for 180 s and (b) the successive anodic polarization at -0.45 V for 120 s .

量(被覆率)に強く依存しているためである。Fig. 4において水素発生電流密度が飽和に達した $3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の場合、析出した MoO_2 の酸化に対するアノード電量は約 4 mC cm^{-2} であった。これは平均すると約 4 nm の厚さに相当する。

3.4 LiNO_3 および CuBr_2 の影響

吸収液中に含まれる化学種のうち、少なくともモリブデン酸イオンより酸化力の高い物質は、グラッシーカーボン電極のカソード分極挙動に影響を与える可能性がある。このような観点から、 LiNO_3 および CuBr_2 の影響を検討した。 LiNO_3 は Li_2MoO_4 の穏やかな酸化力を補って炭素鋼の初期不動態化を促進するため、特に運転開始時に添加される^{15), 17)} が、時間とともに消失することがわかっている。 $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH} + (0 \text{ or } 3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}) \text{ Li}_2\text{MoO}_4 + (0 \text{ or } 1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}) \text{ LiNO}_3$ 水溶液中におけるグラッシーカーボン電極の往復分極曲線を Fig. 6 に示す。 Li_2MoO_4 濃度が $3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の場合 (Group A)、カソード分極において電流密度に対しては全く影響がみられない。引き続きアノード分極

を行うと、 -0.45 V に全く同じ大きさのアノードピークが観察されたことから、式(2)による MoO_2 の析出とその再酸化に対しても、 LiNO_3 は全く影響しないといえる。ただし -0.2 V 付近のピークの差の理由はまだ不明である。一方、 Li_2MoO_4 が存在しない場合 (Group B) は水素発生電流が非常に小さくなるため、硝酸イオンが存在する場合にその還元反応に対応すると考えられるカソード電流が観察された。この場合でもアノード分極時に析出物の再酸化に対応する電流が全く生じないことから、モリブデン酸塩が存在しないことを知ることができる。

吸収式冷凍機では熱交換器に銅を含む材料を用いていることから、吸収液中に銅イオン種が含まれる場合がある¹⁸⁾。Fig. 7 に示す結果から、 Li_2MoO_4 濃度が $3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の場合 (Group A) には少なくとも $1 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ 以下の銅 (II) イオンは本測定によるモリブデン酸イオンの検出に全く影響しないと結論された。一方、 Li_2MoO_4 が存在しない場合 (Group B) にはカソード分極時にわずかながら銅 (II) イオンの還元に対応するカソード電流が観察された。硝酸イオンと異なり、銅 (II) イオンはグラッシーカーボン上に還元析出することから、アノード分極時にも電流ピークを与える。この電流ピークの電位は MoO_2 の酸化電位と非常に近い。銅は MoO_2 に比べて水素加電圧が大きく、析出しても水素発生をほとんど加速しない。したがってカソード分極時の電流が小さいのにアノード電流ピークが観察される場合は、銅の析出を疑う必要があるかもしれない。なお、銅イオンの混入は、それ自体が吸収式冷凍機にとって好ましい現象ではないので、これを同時に評価ができれば、本電気化学的アプローチの価値がさらに高まる可能性もある。

以上の結果は、グラッシーカーボン電極を用いることにより、吸収式冷凍機の吸収液中でモリブデン酸イオンを還元させ、あるいはその析出物を再び酸化させることによって、電気化学的にモリブデン酸イオン濃度をその場評価できる可能性を示したものである。今後実用化に向けて、連続的なモニタリング法として最適化を図る予定である。

Fig. 6 Effect of LiNO_3 on (a) cathodic polarization curves for a glassy carbon electrode in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ with different concentrations of Li_2MoO_4 (Group A: 3×10^{-3} , Group B: 0 mol kg^{-1}) at 313 K and (b) successive anodic polarization curves from -1.4 V . Scan rate: 1 mV s^{-1} .

Fig. 7 Effect of CuBr_2 on (a) cathodic polarization curves for a glassy carbon electrode in $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 1 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ with different concentrations of Li_2MoO_4 (Group A: 3×10^{-3} , Group B: 0 mol kg^{-1}) at 313 K and (b) successive anodic polarization curves from -1.4 V . Scan rate: 1 mV s^{-1} .

4. 結 論

吸収式冷凍機の吸収液中におけるモリブデン酸塩濃度を電気化学的に検出する方法を提案することを目的として、 313 K の $17.3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBr} + 0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiOH}$ 水溶液中においてグラッシーカーボン電極の電気化学的挙動に対する Li_2MoO_4 濃度の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

1) 動電位分極において、約 -1.2 V より卑な電位で MoO_2 の析出とそれによって加速される水素発生が生じた。このとき流れるカソード電流は溶液中の Li_2MoO_4 濃度が高いほど大きくなった。引き続きアノード分極を行うと、析出した MoO_2 は約 -0.45 V で溶解し、これに対応するアノード電流もまた Li_2MoO_4 濃度に依存した。

2) グラッシーカーボン電極を定電流カソード分極した場合、その過渡的な電極電位は溶液中の Li_2MoO_4 濃度が高いほど貴になった。

3) -1.25 V で定電位分極した場合、 Li_2MoO_4 の濃度が高いほどカソード電気量は増加した。引き続き、 -0.45 V に分極すると Li_2MoO_4 濃度にはほぼ比例するアノード電気量が測定された。

4) 吸収液中に LiNO_3 または CuBr_2 が存在しても、そ

の影響は非常に限定的で、本法による Li_2MoO_4 濃度の評価にはほとんど影響を及ぼさない。

謝 辞

本研究に協力いただいた本学 渡辺美和技術職員に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. Tanno, M. Itoh, M. Aizawa, K. Mabuchi and H. Yashiro, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 236 (2003).
- 2) K. F. Dockus, R. H. Krueger and W. F. Rush, *ASHRAE J.*, **4**, 67 (1962).
- 3) K. Tanno, M. Itoh, T. Takahashi, H. Yashiro and N. Kumagai, *Corros. Sci.*, **34**, 1441 (1993).
- 4) H. Yashiro, A. Sai, N. Kumagai, K. Tanno and K. Mabuchi, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 369 (1999).
- 5) Y. Umetsu, K. Tanno and M. Itoh, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **29**, 233 (1980).
- 6) K. Tanno, S. Saitoh, M. Itoh and A. Minato, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **33**, 516 (1984).
- 7) K. Tanno, S. Saitoh and M. Itoh, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 455 (1986).
- 8) M. Itoh, K. Itoh, M. Izumiya and K. Tanno, *Zairyo-to-Kankyo*, **40**, 163 (1991).
- 9) Y. Kojima and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 49 (1998).
- 10) Y. Kojima, S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 117 (1998).
- 11) M. Itoh, A. Minato, M. Aizawa and K. Tanno, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **33**, 504 (1984).
- 12) M. Itoh, M. Aizawa and K. Tanno, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 142 (1987).
- 13) M. Itoh, H. Midorikawa, M. Izumiya, M. Aizawa and K. Tanno, *Boshoku-Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 298 (1990).
- 14) K. Tanno, M. Itoh, H. Sekiya, H. Yashiro and N. Kumagai, *Corros. Sci.*, **34**, 1453 (1993).
- 15) K. Mabuchi, T. Kikuchi, H. Midorikawa and M. Aizawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 526 (1996).
- 16) H. Yashiro, A. Sai, N. Kumagai, K. Tanno and K. Mabuchi, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 288 (2000).
- 17) H. Yashiro, M. Kawata, M. Itoh, K. Machizawa, K. Shimizu, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 549 (2006).
- 18) K. Machizawa, K. Takenaka, Y. Hirata, M. Nagao, N. Ohnaka, M. Itagaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 312 (2006).

(Manuscript received October 20, 2011; in final form January 30, 2012)

要 旨

吸収式冷凍機では構造材を腐食させないように、吸収液すなわち濃厚 LiBr 水溶液中のインヒビター濃度、とりわけモリブデン酸塩濃度を適切に管理することが必要である。従来行われている化学分析に基づく濃度管理法に代わる方法として、本研究では吸収液中のモリブデン酸塩濃度を電気化学的にその場評価する方法が検討された。グラッシーカーボン電極上においてモリブデン酸イオンが還元され、その濃度に依存するカソード電流が得られた。カソード分極において酸化モリブデン (IV) が析出し、その量は引き続きアノード分極を行うことで評価できる。本研究で例示したいくつかの電気化学的手法を用いることによって、グラッシーカーボン電極上でのモリブデン化学種の酸化還元挙動に基づいて、実際の吸収式冷凍機中のモリブデン酸塩濃度をその場管理できると考えられる。

キーワード 吸収式冷凍機, 臭化リチウム, モリブデン酸塩, 電気化学的モニタリング