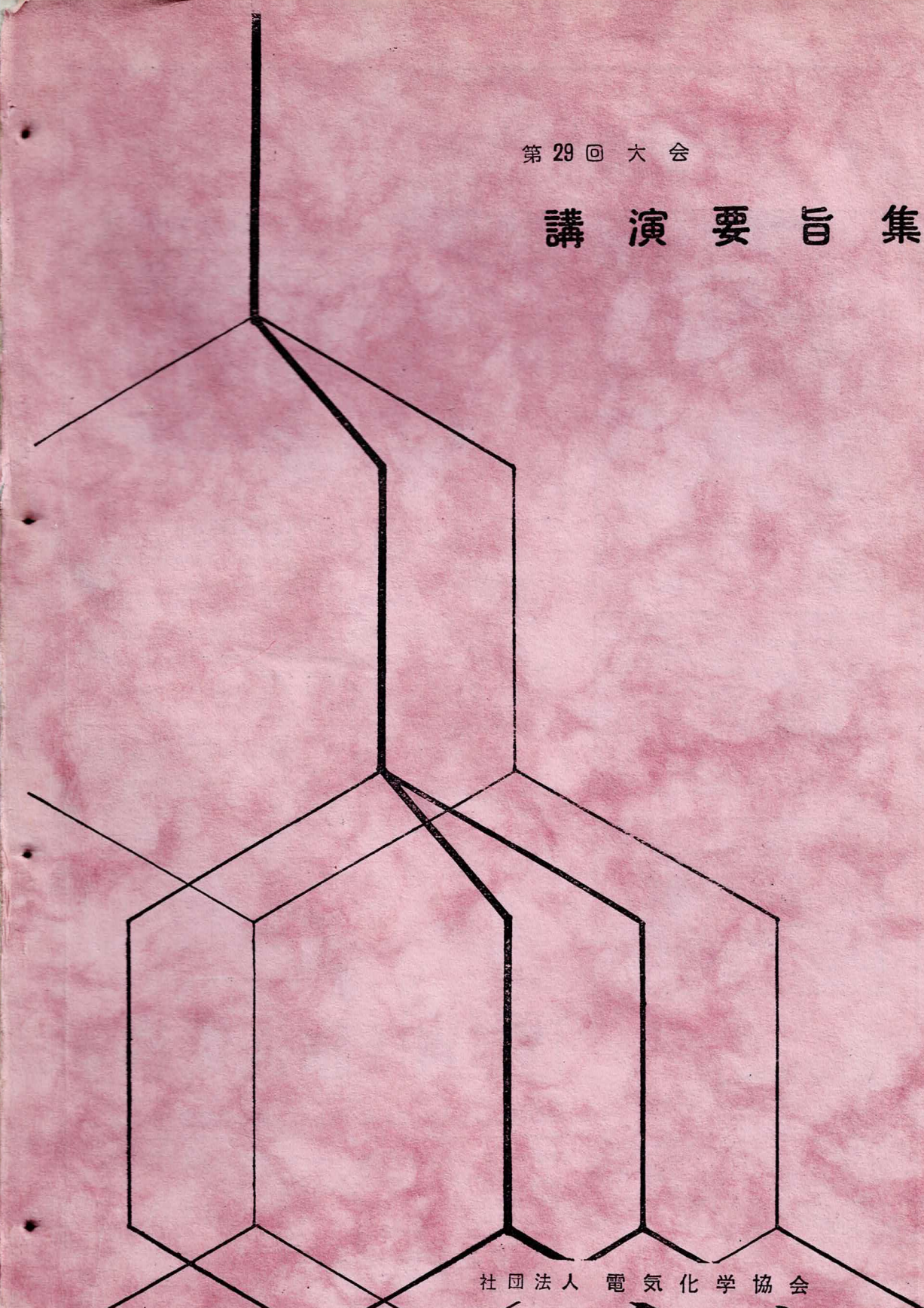


第 29 回 大 会

講 演 要 旨 集



社 団 法 人 電 気 化 学 協 会

第29回大会学術講演会プログラム

4月29日(日)・30日(月) 東北大学

第1日 29日(日) 9.00~12.00

| A 会場 | B 会場 | C 会場 |
|--|--|--|
| <p>座長 白鳥 一 A101 アルマイト皮膜の吸湿による電気特性の変化について(13) 弘 渡 研</p> <p>A102 硬質アルマイト法における電解電圧の変動に関する考察(13) 石栗和夫, 古市昭夫, 高村和彦</p> <p>A103 タタン陽極膜の生長について(17) 理研 小山政史</p> <p>A104 陽極酸化皮膜の半導体構造と交流特性(13) 日立研横浜 西谷 邦雄</p> <p>座長 岡本 剛 A105 他金属に接触するTa陽極酸化皮膜の電気的特性について(17) 東芝中研 白鳥 一, 城上 保</p> <p>A106 マグネシウムの分極特性と腐食速度(13) 神戸大理, 和田哲朗, 西任重次郎</p> <p>A107 熱電池腐食に関する研究(4) 鉄-水系熱電池腐食(13) 慶大工. 岸 富也, 永井 隆, 武井 武</p> <p>座長 和田 悟 朗 A108 アルミニウムの孔食生成機構に関する研究(17) 北大工. 諸住 高, 室谷幸成, 磯野進一</p> <p>A109 中性水溶液中における鉄の不動態(Ⅰ)不動態皮膜の生成および還元反応とその組成(17) 北大大理, 永山政一, (National Research Council, Canada) Morris Cohen</p> <p>A110 中性水溶液中における鉄の不動態(Ⅱ)不動態鉄の挙動に対するFe⁺⁺イオンおよびpHの効果(17) 北大大理, 永山政一, (National Research Council, Canada) Morris Cohen</p> | <p>座長 向正 夫 B101 黒鉛精製の研究(その2)酸素除去反応機構(17) 日立中研 幸田 明德</p> <p>B102 核燃料体の高温における挙動(1) 電気伝導度と熱伝導度との関係について(13) 東北大理 須藤欽吾, 木越旭一, 大川 淳</p> <p>B103 核燃料体の高温における挙動(2) 酸化ウラン焼結体の電気伝導度について(13) 東北大理 須藤欽吾, 木越旭一</p> <p>座長 牟田 明 徳 B104 黒鉛化触媒に関する研究—セリサイトの触媒作用について(17) 京大工 吉沢四郎, 石川忠夫</p> <p>B105 黒鉛化触媒に関する研究(鏡) 各種金属元素の触媒作用について(17) 京大工 吉沢四郎, 石川忠夫</p> <p>B106 炭素黒鉛炉の腐蝕体の諸特性(17) 東工大 向正 夫, 佐治 孝</p> <p>座長 水口 純 B107 フェロプロイ電気炉の廃ガスについて(17) 鉄興社 酒田大浜 三 森 術</p> <p>B108 高周波放電による塩素酸化物の生成(13) 名大工 高橋武彦, 岩原弘育</p> <p>B109 放電によるポリエチレンの表面処理に関する研究(第3報) 放電酸化によるポリエチレンのグラフト重合(13) 鉄道技研 後藤田正夫, 林 安男, 菅原亮明, 穴吹 喬</p> | <p>座長 外村 徳 三 C101 誘電率の研究(I) 誘電率と分子の实体積との関係(17) 関東学院大工. 嘉村祐一, 共立薬大 岡村須美</p> <p>C102 常現象について(13) (II) 高圧気体における誘電率の異同 関東学院大工. 嘉村祐一, 野村祐一, 英 国際基研 野村祐一, 渡橋晋也</p> <p>C103 同 (III) 粉体法による誘電率の測定(13) 関東学院大工. 嘉村祐一, 国際基研 渡橋晋也, 水谷静一, ミツバ化成 仁科哲夫</p> <p>座長 上田 静 男 C104 誘電率の研究(IV) 誘電率より求めた原子の体積とその加減性について(10) 関東学院大工. 嘉村祐一, 国際基研 川城一枝</p> <p>C105 同 再検討(17) (V) 及極子能率に対する箱城効果の同定 関東学院大工. 嘉村祐一, 国際基研 高橋 公子</p> <p>C106 同 式(10) (VI) 双極子能率測定による実体積の応用(10) 関東学院大工. 嘉村祐一, 東北大理 富沢 宏, 昭和電工中研 伊藤正朝</p> <p>C107 同 (10) (VII) 誘電率の応用による融点の測定 関東学院大工. 嘉村祐一, 星薬大 柴田淳子, 国際基研 大友 及次郎</p> <p>座長 平井 竹 次 C108 固態電質の導電度(第7報) 沃化銀—原子価不純物系の導電度(13) 名大工 高橋武彦, 川合 治</p> <p>C109 混合電解質水溶液の粘度および電気伝導度について(13) 金沢大理 外村 徳 三, 岡本 瓦 和</p> <p>C110 微小白金電極を用いるNa₂AlF₆-CaF₂融解液の高沸点—ラロ破(13) 埼玉大理 谷山義泰, 加藤真男</p> <p>C111 重クロム酸ナトリウム—クロム酸ナトリウム系溶融塩中の電極電位(13) 松山文理, 早川保昌, 九大工. 三根剛四郎, 坂井 波, 清山哲郎</p> |
| 第2日 30日(月) 9.00~12.00 | | |
| <p>座長 高橋 武 彦 A201 炭素電極を使用する水素—酸素燃料電池の研究(Ⅱ) 水素電極について(13) 大阪工試. 高橋祥夫, 磯木俊二, 三宅義造</p> <p>A202 炭素電極を使用する水素—空気燃料電池の電気的特性(第2報) 電流密度と寿命との関係(17) 日本電池. 窪川真男, 牧野三郎, 山崎博資</p> | <p>座長 桐原 朝 夫 B201 融膜法食塩電解におけるユバルトイオンの影響(13) 横浜国大工. 松野武雄, 喜田良二, 鶴見晋彦, 鈴木 侑, 福永富雄</p> <p>B202 銅系エネルギーの利用に関する研究(第4報) 解素電池の陰極材質(17) 京大工 吉沢四郎, 岡田辰三 味の素川崎. 曾木 誠</p> | <p>座長 早川 保 昌 C201 界面電気の研究(第30報) 非イオン界面活性剤の水銀面への吸着性(17) 京大化研 上田静男, 渡辺 昌, 辻 福寿</p> <p>C202 Pd-D/D*系に関する研究(17) 東芝中研 白鳥 一</p> <p>C203 白金電極の表面状態と酸素の電解還元挙動(17) 北大工 加畑 長, 岡本 高</p> |

| A | B | C |
|---|--|--|
| A203 炭素低電圧型酸素-水素燃料電池の特性(13) 松卜下器中研 | B203 芒硝溶解による過硫酸塩製造に関する研究(その4)線型回式水銀法電解について(17) 京大工 吉沢四郎,日根文男,山下正道 | C204 滴下水銀電極における二,三のクロム(III)錯イオンの電極反応について(13) 東北大理 田中清子 |
| A204 常温型酸素燃料電池用電極の製作とその特性(13) 外島 忍,須賀総夫 東北大工 | B204 硬鉛を利用する荷性溶媒電解(17) 九州工大 相良 学 | C205 ポーラログラムに及ぼす界面活性物質の吸着及び不溶性皮膜生成の影響について(13) 東北大工 沖中 裕 |
| A205 燃料電池に関する研究(第3報)カチオン交換膜の電気抵抗(13) 阪大工 石野俊夫,松田好晴 | B205 クロレートセルの電流効率について(17) 保土谷化学研山 吉田博之 | C206 定電位電解における電流-時間曲線について(13) 東北大工 外島 忍,沖中 裕,岡庭 宏 |
| A206 Pd電極を用いる高温型燃料電池について(13) 東北大工 外島 忍,須賀総夫 | B206 二酸化マンガン電極の電解に関する二,三の考察(17) 鉄興社山形 田中賢三郎 | C207 ジシアングリアミドの電解還元について(13) 東工大 市川英一,大戸敬二郎 |
| A207 燃料電池(XI)高温用多孔性酸素電極について(13) 名大工 高橋武彦,伊藤 要,田島博之 | B207 低塩化Pb-ニウム電解製造(17) 名工大 桐原朝夫,中川一兵,永田興三 | C208 有機化合物の電極反応の解析(第2報)定電位電解法によるKolbe反応の研究(その1)(17) 東工大 佐藤則夫,岡根太郎,杉野喜一郎 |
| A208 酸化二水銀電極の放電反応に対する微量不純物の影響(13) 京大工 吉沢四郎,竹原善一郎 | B208 塩化銀電極の電極反応による食塩水の電解(第17) 名古屋工大 古見信一 | C209 芳香族縮合多環化合物のポーラログラム法によるトリアルフロン酸溶液におけるペリレン遊離剤のポーラログラム的挙動(17) 東芝中研 高村 勉 |
| A210 浸漬式海水電池を用いる救命灯の製作(17) 神戸商船大 青木 友 | B210 白金電極について(13) 慶大工 山本博信,国分可和,武井 武 | C210 Pyriteの電極反応(17) 東大工 久松敬弘,増子 昇 |

| A | B | C |
|---|---|---|
| A211 亜鉛の電気化学的挙動に関する研究(第1報)亜鉛の溶解について(13) 横浜国大工 鶴岡 武,秋山 亨,奥津信吉 | B211 酸化鉄の時効変化(13) 東工大 星野 愷 東京電気化学工業 今岡保郎,並河 守 | C211 鉛の電解析出機構について(13) 東工大 春山志郎,水野 滋 |
| A212 イオン交換膜を用いた濃液電池(13) 横浜国大工 中沢敏一郎,尾上秀夫,松野武雄 | B212 コパルトを含む磁性酸化鉄(13) 東工大 佐藤 実 東工大 佐藤 実 | C212 白金上への銀の析出および溶解(13) 九大工 三根剛四郎,坂井 渡,清山哲郎 |
| A213 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究(第2報)充放電特性について(2)(13) 松下電器中研 平井竹次,岩城 勉,天野保司 | B213 銅フェライトの生成について(13) 東京電気化学工業 山崎 貞一 東工大 清水義勝,宮沢照佳,舟木好右衛門 | C213 電着膜の結晶生長(I)銅単結晶上へのニッケル単結晶の電着(17) 東北大金研 橋本功二,下平三郎 |
| A214 焼結式アルカリ蓄電池陽極板の性能に及ぼすコパルトの影響(17) 立命館大理工 山下大二郎 山本善史,林 謙三郎 | B214 CuFeO ₂ の生成について(13) 東京電気化学工業 山崎 貞一 東工大 清水義勝,宮沢照佳,舟木好右衛門 | C214 鍾乳状電流による銅,ニッケル鍍金について(17) 静岡県工試 丸山 謙次 |
| A215 イオン交換膜によるイソットリウム分離(17) 阪大工 石野俊夫,塩川二期,岡本和夫 | B215 電子写真用酸化亜鉛に対する吸着分子の影響(17) 東工大 榎 勇,土屋鏡光,山口隆司,井上英一 | C215 ニッケル電着機構について(15) 大坂府大工 林 忠夫,岡本康弘,石田武男 |
| A216 シュウ酸塩をふくむウラン濃出液よりイオン交換樹脂によるウランの精製および濃縮に関する研究(13) 東工大 舟木好右衛門,石島格,田玉尚武 | B216 四塩化ケイ素の還元条件と析出結晶の状態(13) 東工大 中川雅直,氏家 誠一 | C216 亜鉛メッキのクロムコート処理について(15) 大坂府大工 林 忠夫,松本 真,石田武男 |
| A217 工業的稀土類製造法の溶離系解析(17) 東北大工 萩原 善次 | B217 五塩化タンタルのナトリウムおよびマグネシウムによる還元(13) 金属材料研 | C217 電流電位曲線によるクロムメッキ浴中の硫酸根の測定(第2報)(17) 大坂府大工 福本幸男,石田武男 |
| A218 無機イオン交換体製造の試み(17) 東北大工 六本 木 晃,加藤多喜雄 | B218 ポーキサイト溶解工程の挙動に対する考察(13) 昭和電工横浜工場 佐藤 長生 | C218 EDTA-Cu浴による銅メッキについて(15) 大坂府大工 桑 義彦,日浦義晃 |

第 2 日 30 日 (月) 14:30~17:00

- A217 東工大 舟本好右衛門, 石島格, 田玉尚武
工業的稀土類製造法の溶融系解析(17)
- A218 無機イオン交換体製造の試み(17)
東北大工。六本木晃, 加藤多喜雄
- B217 五塩化タンタルのナトリウムおよびマグネシウムによる還元(13)
東工大 中川雅直, 民家誠一
金材探研 佐伯雄造, 大森梧郎, 中村康二
- B218 ポーキサイト溶解工程の熱収支に対する考察(13)
昭和電工横浜工場 佐藤長生
- C217 電流電位曲線によるクロムメッキ浴中の硫酸根の測定(第2報)(17)
大阪府大工。福本幸男, 石田武男
- C218 EDTA-Cu 浴による銅メッキについて(16)
大阪府大工。桑 義彦, 日浦義晃



A101 アルマイト皮膜の吸湿による電気特性の変化に就て

(理研) 渡 弘

1. まえがき 電解し放しのアルマイト皮膜の誘電的性質は、湿度によつて著しく変化する。この現象を解明することは、アルマイト皮膜を、湿度計その他の感湿要素として利用する場合は勿論、電気絶縁物として用いる場合にも重要である。アルマイト皮膜の構造はかなり良く解明されている。それをもとにした簡単な等価回路を試みたところ、実験事実を良く説明できることが分つたので報告する。

2. 等価回路 次の仮定をする。

(a) アルマイト皮膜の孔は膜面に垂直で太さは一様である。

(b) 多孔層及び活性層の皮膜実質の透電的性質は同一であつて、且つ湿度によつて変化しない。

(c) 湿度は孔の内面に吸着され、孔の内壁の抵抗Rのみが変化する。

等価回路は近似的に第1図の如く置くことができる。

一般に陽極酸化皮膜に対しては

$$\frac{d(1/C_S)}{d \ln \omega} = \frac{2}{\pi} R_S \omega \quad \dots (1)$$

$$R_S \omega = k \quad k: \text{常数} \quad \dots (2)$$

の関係が知られている。この関係をr、Cに適用すれば、等価直列抵抗R_Sは

$$R_S = \frac{R^2 k n \omega + R k^2 n^2 + R n^2 / c^2}{R^2 \omega^2 + 2 R k n \omega + k^2 n^2 + n^2 / c^2} + k / \omega \quad \dots (3)$$

等価直列静電容量C_Sは

$$C_S = \frac{C(R^2 \omega^2 + 2 R k n \omega + k^2 n^2 + n^2 / c^2)}{(1+n)R^2 \omega^2 + 2 R k n \omega + k^2 n^2 + n^2 / c^2} \quad \dots (4)$$

乾燥状態ではR→∞であるから、(3)より

$$\omega \cdot R_S, R \rightarrow \infty = k(1+n) = \text{常数} \quad \dots (5)$$

となる。第2図で湿度0%は、勾配が-1の直線となつており、(5)と一致する。又(3)式に於てRを母数とする包絡線を求めると、

$$(\omega \cdot R_s)_{env} = (1+k^2 c^2)n/2c+k \dots\dots\dots (6)$$

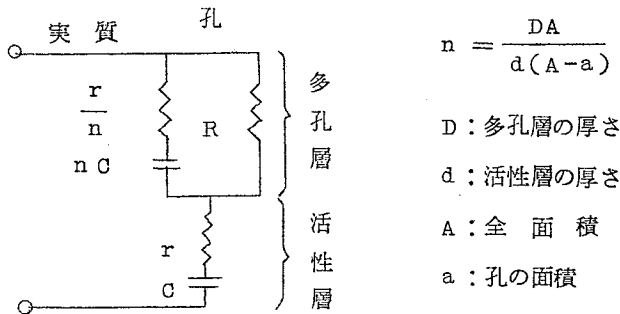
を得る。Cの周波数による変化は小さいので、(6)の右辺は常数と見做せる。即ち、湿度を変えた場合のR_s 曲線群は一つの包絡線を持っている。第2図の破線はこの包絡線を示し、(6)はこの事実を説明している。

tan δ は第3図の如く極大値を持ち、その位置は湿度が高い程、高周波数となる。

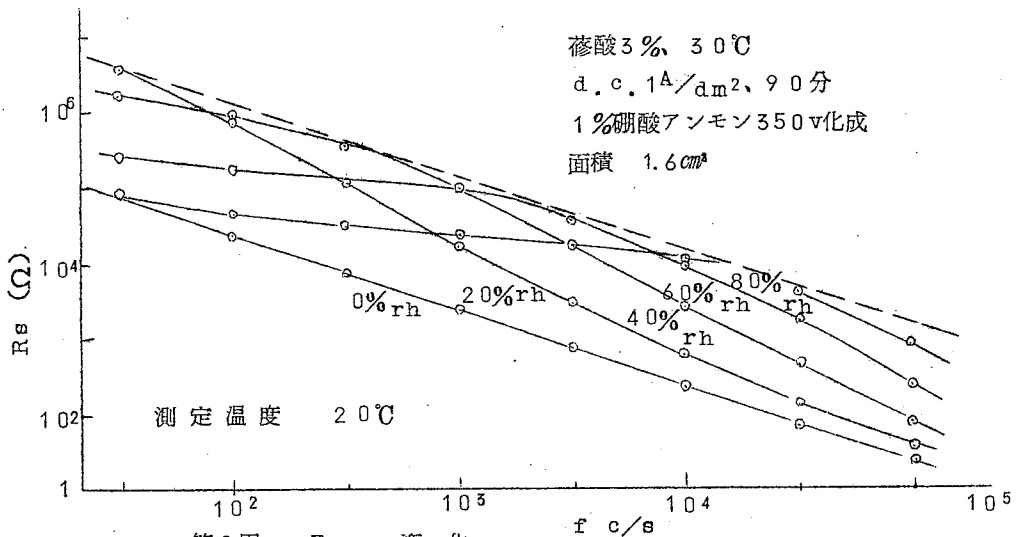
tan δの極大値は

$$(\tan \delta)_{max} = \frac{n+2kc\sqrt{1+n} + 2k^2 c^2}{2(\sqrt{1+n} + kc)}$$

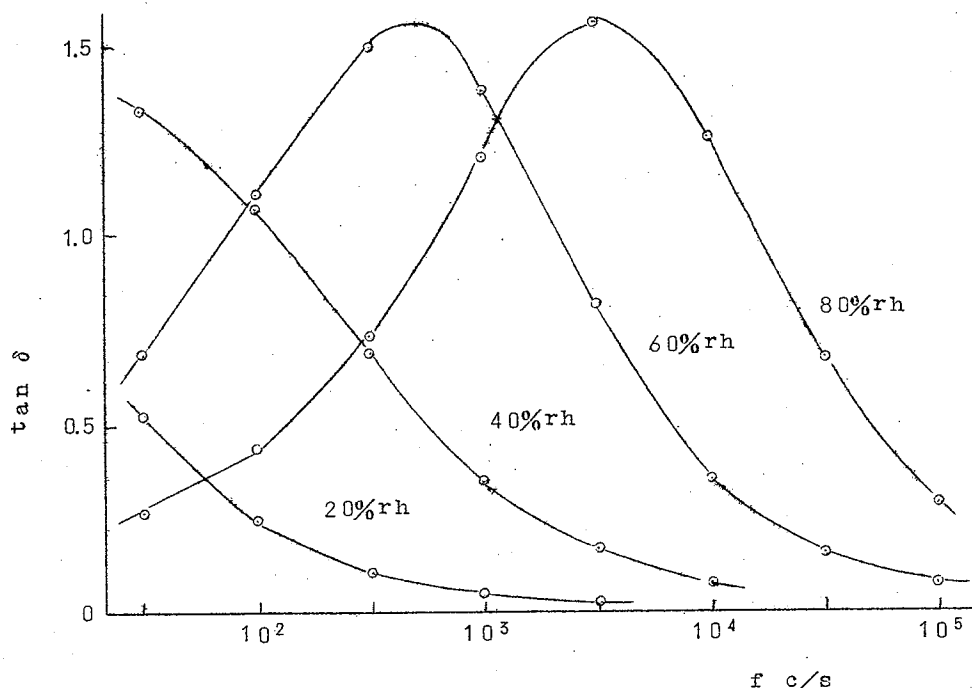
となり、Rを含まない。即ち湿度に無関係となる。これも実験事実とはほぼ一致する。



第1図 アルマイト皮膜の等価回路



第2図 R_s の 変化

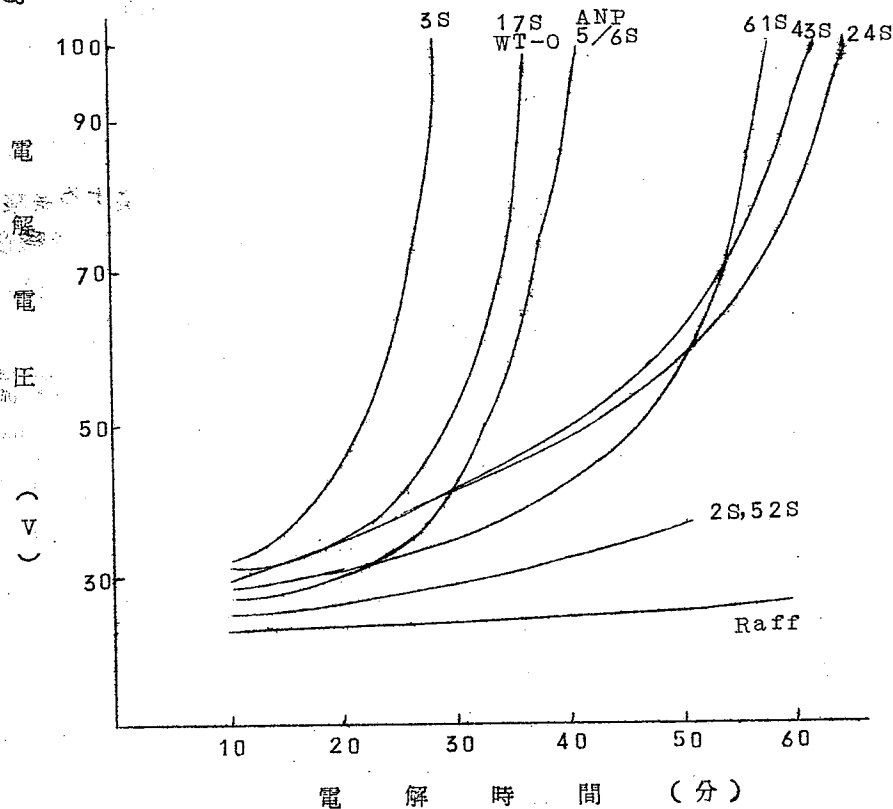
第3図 $\tan \delta$ の変化

A102 硬質アルマイト法に於ける電解電圧の変動に関する考察

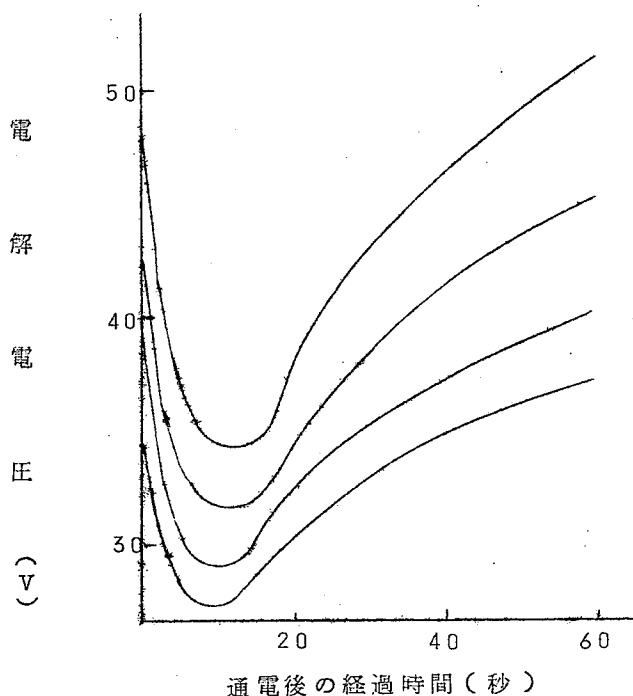
(理研) 石禾和夫・古市昭夫・高村和彦

1. まえがき 硫酸電解液中でアルミニウム及びアルミニウム合金を低温かつ高電流密度で陽極酸化すると、電解液による皮膜の溶解率が極めて減少するため、電解時間が増すにつれて皮膜は益々成長をつづけ、後半に於ては電解電圧は急激に上昇する。うすい皮膜の場合には皮膜の active layer は $(10 \sim 14) \text{ \AA} \times (\text{電圧})$ の厚さを有し、この active layer の厚さの増加と共に、電圧は上昇するものと言われている。しかし皮膜が非常に厚くなると、この生成皮膜中に電解時に発生する種々の gas (酸素、水素、窒素その他) がかなりの圧力の下に吸蔵せられ、これが電流の通過を阻止し電圧の急上昇する原因の一つとも考えられる。この吸蔵ガスを放出させることによつて電圧を可なり低下させることが可能である。

2. 実験および結果 第1図は5℃、15 wt.% の硫酸電解液中でアルミニウム及び数種のアルミニウム合金を4 Amp/dm² の一定電流密度で陽極酸化した場合の電解電圧の変動を示したものである。電解後半に於ては極めて急激な電圧上昇が見られる。第2図はラフィナールを硬質皮膜法により6 Amp/dm² の一定電流密度で電解している途中に於て(夫々膜厚が160μ, 150μ, 130μ および110μ になった時)60秒間電解を休止し再び通電を行つた場合の電圧の変動を示したもので、通電再開後暫くは電圧は可なり低い値を示しその後徐々に上昇する傾向を示している。これらの傾向はアルミニウム合金の場合に特にいちじるしく、更にまたアルミニウム合金の種類並に休止時間の長さによつても夫々異つた様相を示すことが認められた。この現象を実際の硬質アルマイト法に適用することによつて、皮膜生成の所要電力量を20~40%減少せしめることができた。



第1図 定電流密度法によるアルミ合金の電圧上昇曲線



第2図 1分休止後の電解電圧の変動

A103 チタン陽極膜の生長について

(理研) 小山政史

1. まえがき チタンは皮膜形成性金属として古くから知られており、凡そ拾年程前から比較的高純度の金属チタンが容易に入手できるようになつたが、チタンの陽極現象はあまり究明されていない現状である。チタンはAlやTaとは趣を異にし、非水溶液中で化成すれば堅緻な酸化皮膜が生成されることを見出したが、この酸化皮膜の生長を正確に知ることはこの分野における研究の基礎であつて、皮膜の生長速度、電場の強さ、誘電率等を求めるのに重要な因子である。皮膜の厚さを求める方法としては、機械的方法、電気化学的方法、光学的方法などに大別されるが、ここでは、重量法、電解法を用いて定電流化成領域における皮膜の生長を測定した結果について述べる。またこの場合には何れも皮

膜の比重が必要であるから、実際に測定して得た比重値についても簡単に述べることにする。

II 実験および実験結果

1. チタン陽極膜の比重 比重の測定は、ピクノメータ法、重液法(何れも剝離皮膜)および非剝離測定法の三方法によつた。ピクノメータ法は従来粉体の比重測定に使われている方法であり、重液法は、種々の比重を持つ比重既知の液体中に試料を入れ、その浮き沈みから試料の比重を求める方法であつて、何れの場合も剝離した酸化皮膜を試料として使用する。非剝離測定法は、皮膜の生成によつて減少した金属部分の体積、質量を通電量から求めることを基にした方法である。秤量にはすべて恒温恒湿室中に常置した島津製マイクロ天秤(最大20g, 最小目盛5 μ g; 20 $^{\circ}$ C, 50%RH)を用いたが、これら三方法から得た値を考え合せると、酸化チタン皮膜の比重は3.5であつた。

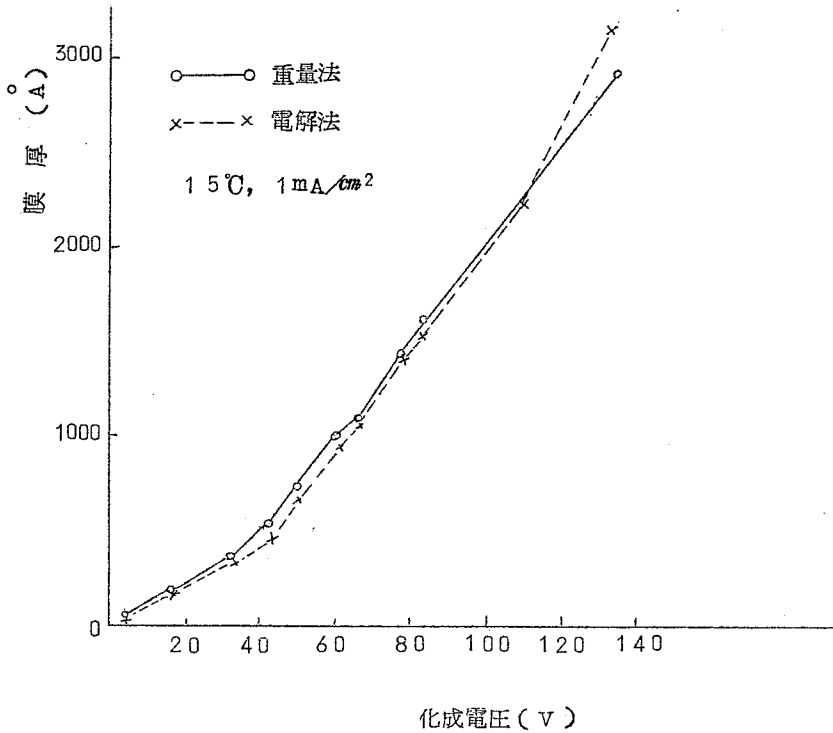
2. 皮膜の生長と化成電圧 試料としたチタンの純度は99.7%, 有効面積80 cm^2 であつて、化成液には7.5wt.% 硼砂-エチレングリコールの非水溶液を用い、液温15 $^{\circ}$ C, 1mA/ cm^2 の電流密度でそれぞれ所定の電圧まで上昇させた定電流化成試料について、その重量増加と通過電氣量等を測定した。通電量の測定には銅電量計を使用した。

(a) 重量法 こので面積がAである均質な平面状酸化皮膜の重さをG, 比重を ρ とすると、皮膜の厚さ t は次式で与えられる。 $t = G / \rho A$

(b) 電解法 通電量のすべてがFaraday 則により皮膜の生成に寄与したとして皮膜重量を決定し、 $\rho = 3.5$ を用いて厚さを求める。

第1図は、得られた値から化成電圧とチタン陽極膜生長との関係を示したものである。化成電圧は、化成液中での電圧降下を考慮し、皮膜実質に印加された電圧値で表した。

一見して判るように、(a), (b)の二方法で求めた値の間には殆んど差が見られず、しかも皮膜の生長は、化成電圧に比例しているという結果が得られた。この成果を基礎とし、さらにチタン陽極膜のもつ諸性質を解明してゆく所存である。



第1図： 皮膜の生長と化成電圧

A104 陽極酸化皮膜の半導体構造と交流特性

(日立製作所日立研) 西谷邦雄

陽極酸化皮膜の交流特性について、測定値は文献に数多くみられるが、従来の理論では、これらの測定値を十分に説明できなかつた。筆者はアルミニウム、タンタル等の酸化皮膜の交流特性が、皮膜の半導体構造と密接に関係することより、酸化皮膜を不純物の拡散層と真性半導体層との複合層と考え、新しい関係式を誘導した。

すなわち、拡散層の濃度分布が余誤差関数で与えられるとして、これを指数関数で近似し、界面よりの距離を y 、拡散層の巾を w 、皮膜の厚さを d 、界面の比抵抗を ρ_0 とすれば、皮膜の比抵抗 ρ は

A104
A105

$$w \geq y \geq 0 \text{ のとき} \quad \rho = \rho_0 \exp \alpha y$$

$$d \geq y \geq w \text{ のとき} \quad \rho = \rho_0 \exp \alpha w = \rho_w \dots\dots\dots \text{一定}$$

いま、パラメータとして、 $p = (d-w)/w$ を導入すれば、インピーダンスの計算より、通常の可聴周波の範囲(16cps ~ 16kc) では次の近似式を得る。

$$R/R_0 = (\omega \tau_w \pi + 2p \ln \tau_w / \tau_0) / 2(\omega \tau_w)^2 (1 + p \ln \tau_w / \tau_0)$$

$$C_0/C = (\ln \omega \tau_w + p \ln \tau_w / \tau_0) / (1+p) \ln \tau_w / \tau_0$$

$$\tan \delta = (\omega \tau_w \pi + 2p \ln \tau_w / \tau_0) / 2\omega \tau_w (\ln \omega \tau_w + p \ln \tau_w / \tau_0)$$

$$\tan \delta / \Delta C = 0.682 + (p \ln \tau_w / \tau_0) / \omega \tau_w$$

ここに、C ; 静電容量、 R ; 等価直列抵抗、 $C_0 = \kappa A / d$

(Aは表面積)、 $\kappa = \epsilon / 4\pi$ 、 (ϵ は誘電率)、 R_0 ; 周波数

(0のときのR)、 $\tau_w = \kappa \rho_w$ 、 $\tau_0 = \kappa \rho_0$

上記の各式は、実測値とよい一致を示す。

A105 他金属に接触するTa 陽極酸化皮膜の電気的特性について

(東芝中研) 白鳥 一・城上 保

Ta 陽極酸化皮膜は、水溶液中において整流現象を示す。

陽分極した際に電流が阻止される現象は、酸化皮膜に誘起されたP層と酸化皮膜本体のn型半導体とのあいだのp-n接合に基づくものである。

さてこの酸化皮膜の表面に、直接他の金属を接触させたとすると、どのような電気的特性が見られるであろうか。おそらく誘電薄膜の特性を示して整流現象ははつきりとは現われなくなるものと考えられる。

実験試料は、純度99.9%のTa板を1%CH₃COO(NH₄)中で20時間陽極酸化したTa₂O₅皮膜に、(1)Au、Al、Zn等を真空蒸着したもの、(2)直接Hgを接せしめたものである。

電気容量はインピーダンスブリッジを用い、印加交流電圧0.5Vで測定した。なお微小電流は、μAアンメータを用いて実験を行った。

電気容量値は、接する金属ならびにその状態によつて変化する。(1)の蒸着で接触させた

ときは、溶液中での測定値とはほぼ等しい。化成電圧と電気容量値が逆比例的関係にあることも同じである。しかし周波数による変化量は小さく、温度変化も $25^{\circ}\text{C}\sim-170^{\circ}\text{C}$ のあいだで約30%程度である。また $\tan \delta$ は非常に小さい。 -170°C で $\tan \delta$ を測定すると常温のときの約 $1/10$ である。(2)のHgと接したときには、電気容量値はずつと小さく、周波数による変化も大きい。微小電流と電圧の関係は、(1)の試料においては同一化成試料でも異なった特性をもつ。破壊電圧の大きい試料はすべて整流現象を示しTa正極側で電流阻止の現象が起る。破壊電圧までは $I=I_0 A \exp(-eV/kT)$ の関係をみだす。負極側ではそのような関係は成立しない。また(2)の試料においては、水溶液中の電流電圧特性と同一の特性をもち、Ta正極側で 10^{-8} アンペア/cm²の点で $I=I_0 A \exp(-eV/kT)$ の曲線の傾斜が変わる。但しこの関係は微小電流範囲で成立する。

他金属と接触させても整流現象はなくなるが、しかし蒸着法で接触させたときには、破壊電圧は小さいが電気容量は溶液中と同じである。またHgと接するときには電気容量は小さいが、電流電圧特性は溶液測定と同じことより、皮膜コンデンサの電気容量と電流阻止の機構は同一なものではないと考えられる。

A106 マグネシウムの分極特性と腐食速度

(神戸大理) 和田悟朗・西庄重次郎

Mgの腐食のようすはFeなどの場合とちがつて、中性電解質水溶液中ではげしく H_2 を発生して溶解する。本報告では、その腐食反応機構を解明するために、電気化学的立場からMgの分極特性と腐食速度との関係を調べ、溶解の異常性の原因を追及した。

MgとPtとを両極とし種々の外部電流を流したときの、Mg極の電流密度および定常電位(0.1N KCl甘こう電極照合)との関係を測定して分極特性を求めた。外部定電流密度の条件下では、電位は時間とともに変動し、KClの中性腐食液中において、Mg極をアノード分極したときはしだいに貴に、カソード分極のときは卑に変位して、およそ5~10分で定常値に達する。腐食液が KNO_3 , K_2CrO_4 をふくむ場合、Mgのアノード、カソード分極はともに、KClやKBrにくらべて一そう大きく、ことに K_2CrO_4 やKFではアノード分極が著るしく大きくて防食効果が大きい。Mgにアノード外部電流

を流したとき、Pt 極から発生する H_2 量は通電量と当量であるので Faraday の法則が成立しているが、アノードであるべき Mg 極から発生する H_2 量は Mg の過剰溶解量と当量であつて、この過剰溶解量は定常外部電流と直線的に増加し、その絶対量は外部電流から求めた正常溶解量のほぼ 2 倍にも達する。

Faraday の法則に従う正常溶解の上に、自己腐食と呼ばれる過剰溶解が起る現象は Mg や Al などの場合によく知られている。Mg の場合には、定外部電流を流すとき Mg 電位が電流の流れにくくなる方向に変位することや、定常分極特性から推定される瞬間分極特性の解析結果などから考えて、表面の皮膜破壊を前提とする純電気化学的腐食だけではこの現象の解釈は困難のようであり、Al の場合とその機構が異なるのではないかと推定された。

A107 熱電池腐食に関する研究(4) 鉄-水系熱電池腐食

(慶大工) 永井 隆・牧野弘志・岸 富也・武井 武

熱電池腐食の基礎的研究として、各電極が不平衡状態にある鉄-水溶液の腐食系を取上げた。そして、先ずこの熱電池の基礎的性質を調べ、次いで実際の熱電池腐食の実験を行い、この系に関する熱電池腐食機構について検討した。

先ず、鉄-水系の熱電池の基礎的性質として、各温度における自然電極電位、熱起電力等を各種 pH の溶液を用いて測定した。その結果、鉄電極では温度の上昇と共に電位が下る。すなわちこの場合の自然電極電位の温度勾配は負であり、またその値は $15^\circ C$ から $100^\circ C$ の範囲では一定である。またこのことは、pH 1~16 の範囲についていえる。pH 1 附近では自然電極電位は Fe/Fe の平衡電位に近いがその温度係数は平衡電位のそれと逆である。pH 14 以上の強塩基性溶液においては電極電位は Fe^0/FeO_2H^- に支配されると考へられ、温度係数は負である。この傾向は窒素気流中でも空気中でも変わらない。以上の実験から熱電池が構成された場合、高温度極がアノードとなる。

次いで、この系の熱電池腐食実験を先ず鉄電極が比較的安定な酸性溶液である pH 2 の緩衝溶液を用いて行つた。すなわち、同一条件の下で、高低両極を開路のもと短絡して熱電池電流を流したものととの相違を比較した。それによると、高温度(アノード)は熱電

池電流を流すことにより、腐食量が減少し、またその腐食量の減少高は熱電池電流量と直接的な関係は見出されなかつた。このことから、熱電池電流は必ずしも従来二三の報告の様に、電極の溶解反応にのみ用いられないことがわかる。またこの場合の熱電池電流は電極表面の酸化を促進しているものと思われる。

A108 アルミニウムの孔食生成機構に関する研究

(北大工) 諸住 高・室谷幸成・磯野進一

アルミニウムは通常の中性水溶液中では優れた耐食性を有するので、化学工業材料、原子炉材料などとして各種環境条件下において使用されている。しかしながら、予期しないときにしばしば孔食が発生するという欠点があり、その防止対策もまだ十分確立していない。これに対し、従来Alは Cl^- イオンを含む水溶液中においていわゆる“孔食電位”より貴の電位に分極すると、表面保護被膜が破壊して孔食が起ることが知られている。

そこで、本研究においては純Alおよび各種Al合金の、各種濃度のNaCl水溶液における孔食電位と、その附近の電位領域における定電流ならびに定電位分極特性、自然電極電位等の測定を行い、その結果に基づいて当該条件下における孔食生成機構を追究した。主要な実験事実として、(1)孔食が発生するためには、 Cl^- イオンの存在と孔食電位 ϵ_L より貴の電位に分極されることが共に必要である。(2)孔食電位 ϵ_L は Cl^- イオン濃度の対数に対し直線的に変化し、その勾配は約120mVである。(3)定電位分極の際の電流対時間特性は ϵ_L を境にして著しく変化するなどの事実が明らかにされた。さらに(3)の結果から、一定アノード電流下のAlの定常電位が電流に関係なく ϵ_L 附近に落ち着くという特異な現象に対し、表面被膜の破壊と補修の両過程の動的平衡を推定して合理的な解釈を与へた。また、(1)の事実は各種Al試片のNaCl水溶性における約200時間にわたる自然浸漬試験によっても確め、これによつて水中の Cl^- 濃度と自然電極電位を監視することによつて、孔食発生の可能性の有無を推測しうることを指摘する。

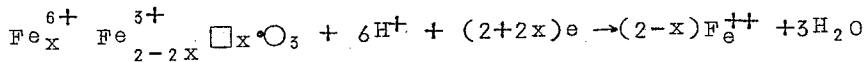
A109 中性水溶液中における鉄の不働態

1 不働態被膜の生成および還元反応とその組成

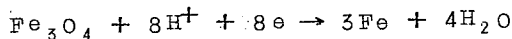
(北大理) (National Research Council, Canada)

永山政一・Morris Cohen

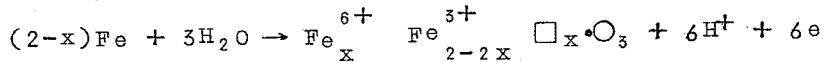
Feの陽極不働態が表面に生成した薄い酸化被膜の存在に基づくことは大方の承認するところであるが、その厚さ、組成および構造については未だ不明の点が多い。本研究は主として電気化学的な方法によつてこれらの諸点を解明しようとしたものである。試料としては電解研磨を施した表面の極めて平滑な純鉄板、溶液にはN₂飽和0.15N boric acid-borate 溶液(pH = 8.41)を用い、試料を定電位法により陽極的に不働態化および定電流法によつて陰極的に還元する際にそれぞれ流れる電気量を比較し、また陰極還元の際に得られる電位-電気量曲線(Cathodic reduction curve)を溶液中に生成したFe⁺⁺イオン量に注目しつゝ解析した。その結果、不働態被膜(厚さ10-30Å)はFe₃O₄ およびγ-Fe₂O₃ をそれぞれ内層および外層とする二重酸化物(duplex oxide)であり、しかも被膜の最外層には非化学量論的なγ-Fe₂O₃ おそらく Fe 不足型の Fe_x⁶⁺ Fe_{2-2x}³⁺ □_x O₃ が存在することをそれらの量をも考慮しつゝ推定した。こゝでxは溶液/酸化物界面からの距離の函数として減少する。被膜還元反応は、二つの酸化物層を考えると、



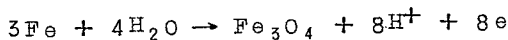
および



還元反応の後期にFe₃O₄層が露出してくると水素発生が副反応として生起する。陽極不働態化反応は、表面が完全に還元された状態から出発すると、



および



不働態被膜の内層、外層の被膜量および外層における欠陥の量を、与えた不働態電位の関数として調べた結果について詳述する。

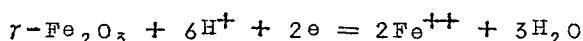
A110 中性水溶液中における鉄の不働態

II 不働態 Fe の挙動に対する Fe^{++} イオンおよび pH の効果。

(北大理) 永山政一

(National Research Council, Canada) Morris Cohen

本研究においては第 I 報において述べた不働態被膜の構造が、その機能とどのように関連しているかを調べることを目的とした。すなわち、 N_2 飽和 boric acid-borate 溶液の pH および Fe^{++} 添加濃度を種々変化した場合について、アノード分極曲線、Flade 電位 (又は不働態化電位) および不働態分極電位の開路における減衰曲線 (decay curve) を調べた結果次のことが判明した。不働態化電位は溶液の $[Fe^{++}]$ と pH との両者の関数であつて、見掛け上



なる反応の平衡電位に相当する。この考えは、電位をこれより卑または貴にしてやると殆ど 100% に近い電流効率で、この反応が右 (被膜の還元溶解) 又は左 (溶在 Fe^{++} イオンより被膜の形成) に進行する事実からも妥当である。不働態分極電位は、その定常状態において、酸化物/溶液界面における $[Fe^{++}]$ がより低くまた酸化物側の欠陥濃度がより高い状態に対応した偽平衡電位と見做すことができる。すなわち分極の定常状態では、印加分極 (ある電位からこの電位への変化額) のほとんどは金属/酸化物および酸化物/溶液両界面の電位差の変化によつて補償され、酸化物被膜の両端にかかる電位差 (被膜生成の driving force に対応する) はきわめて小さいものと考えられる。不働態分極電位の減衰は、被膜を通して生起する Fe (Fe イオンおよび電子) の外方向への移動の結果、酸化被膜表面の欠陥濃度が減少することゝ、減衰の後期において自己腐蝕のために溶液中に Fe^{++} イオンが蓄積することの結果として説明する。

A201 炭素電極を使用する水素-酸素燃料電池の研究 (II)

水素電極について

(大工試) 高橋祥夫・蜷木俊二・三宅義造

炭素電極を使用する水素-酸素燃料電池については、第 28 回大会で酸素電極に関して

発表したが、今回は水素電極について原料炭素の種類、触媒の種類、触媒の添加条件等と放電特性との関係を知るために行なつた実験結果を報告する。

直径 2 cm の円板状焼成多孔質電極を内径 2 cm、長さ 10 cm の黒鉛筒の一端にはめ込み、他端にガスの出入口をとりつけ、これを苛性カリ水溶液に浸漬し、対極として白金板を用いて外部電源よりアノード的に分極し、酸化水銀電極を照合電極として電流—電位曲線を作成した。

その結果以下のことが現在までにわかつた。水素電極の分極曲線は交換電流密度が大きく、活性化分極を示す部分が殆んどなく、すぐに限界電流が現われるという特徴を持つ。水素電極の性能は原料炭素の種類によつて大きく変わる。酸素電極として優秀な多孔質炭素は触媒をつけて水素電極として用いてもやはりよい性能を示す。触媒の量によつて放電特性は著しく変わる。また触媒の還元温度によつても放電特性は影響を受ける。また電解液の温度を上げると分極は減少する。

A 202 炭素電極を使用する水素—空気燃料電池の電気的特性

第 2 報 電流密度と寿命との関係

(日本電池) 窪川貞男・牧野三郎・山崎博資

1. 緒言 さきに⁽¹⁾据置用を対象とする水素—空気燃料電池(20 W, 1 A 20 V)を試作のため、温度及び電解液(KOH)の濃度と電池の電気的特性の関係を実験した結果、20℃以上における放電電圧は電解液の濃度が3~12 N迄差は小さいが、10℃以下においては何れの濃度においても水素電極の分極が増大して電位が低下し、3 N以下及び12 N以上において特に著しい事を報告した。一般に低温型水素—酸素燃料電池の使用温度が20℃以上と発表されているのはこの結果から当然と思われる。

電池は放電と共に水素電極において $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$ の反応によつて1 AHで0.336 gの水が生成し、電解液の濃度が薄くなるため、一般に濃度を一定にする循環装置を用いるが、我々の最初の試作電池は電流密度が小さいので構造を簡単にするため、最初12 Nを用いて3 Nまで使用した後再び12 Nに取替える貯槽方式をとることとした。この方法によると電解液量が240 ccなので1 A連続放電で60日目に取替えられ

ばよいことになる。

据置用を対象とする場合において最も重要な条件は寿命である。一般に炭素電極を使用する水素-酸素燃料電池の寿命は電極に滲透する電解液の滲透率⁽²⁾によつて決定されるといわれている。

本研究は試作電池を数種の電流密度で放電して寿命並びにその際の水素電極に対する電解液の滲透率を測定して両者の相関関係を求め、その結果から放電による水素電極の電解液滲透率より寿命の推定を試みんとするもので、本報は(1)IRと分極の関係(2)放電電流と電氣的特性(3)放電電氣量と水素電極の電解液滲透量(4)放電電氣量と電解液の濃度変化について報告するものである。

2. 実験及びその結果

2.1 電池の構造 単電池の外観は第1図に、その構造の概要は第2図及び第1表の如くである。

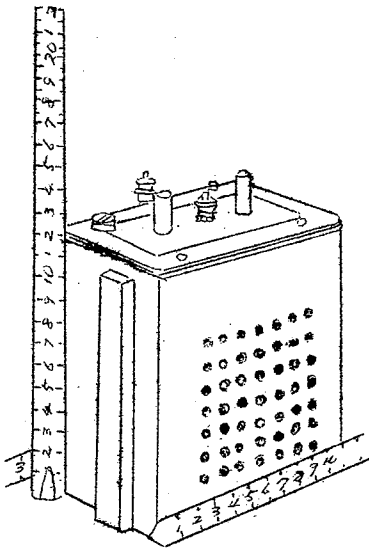
2.2 IRと分極 IRと分極の関係を電解液(KOH)の濃度3, 6, 12 N, 温度は常温(17°C)を用い、12 Nのみ低温(3°C)についても測定した。H₂ ガスの圧力は1 atm + 1 mmHg, 内部抵抗の測定はKordes ch⁽³⁾が発表した原理の抵抗分極測定装置を用いた。その結果第3図に端子電圧と内部抵抗を除いた電圧の比較第4図にIRと分極の関係を示した。

2.3 放電電流と寿命 電解液に12 N KOH を用いて、0.5~1 Aの定電流で規定電圧まで連続放電を行い、両極の電圧特性を測定すると共に一定期間毎に水素電極の重量増加、電池内外の電解液の濃度変化及び水の生成量を測定した。各放電電流における試料電池は3ヶ宛、両極の単極電位は酸化水銀電極を照合電極として使用し、温度は最低室温10°C以上を維持する様にして電池の温度が15°C以上になつてから測定した。H₂ ガスの圧力は1 atm + 1 mmHg, 電解液は12 Nが3 Nになる迄使用することとした。これらの結果について報告する。

(1) 窪川, 牧野, 山崎: 電池討論会 昭和36年11月

(2) H. W. Hollard: Proceedings 15th Annual Power Source Conf., p. 26 (1961)

(3) K. Kordes ch and J. A. Marko: J. Electrochem. Soc., 107, 480 (1960)

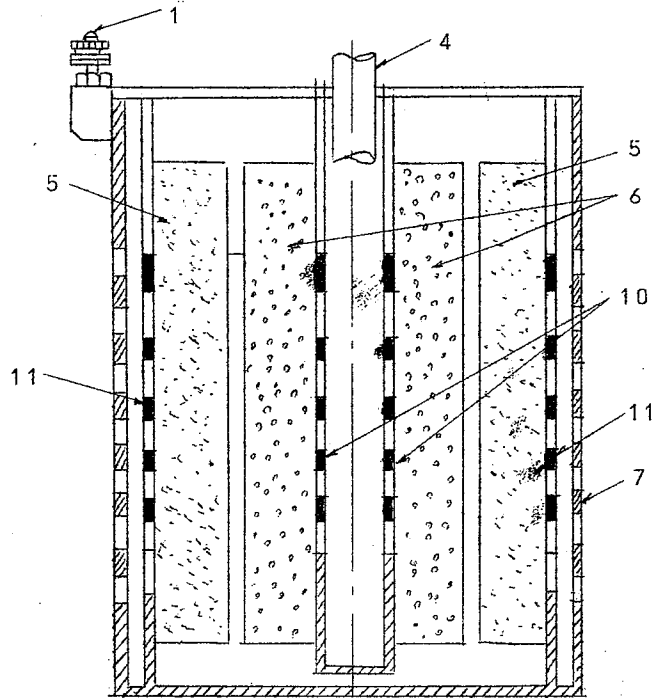


第 1 表

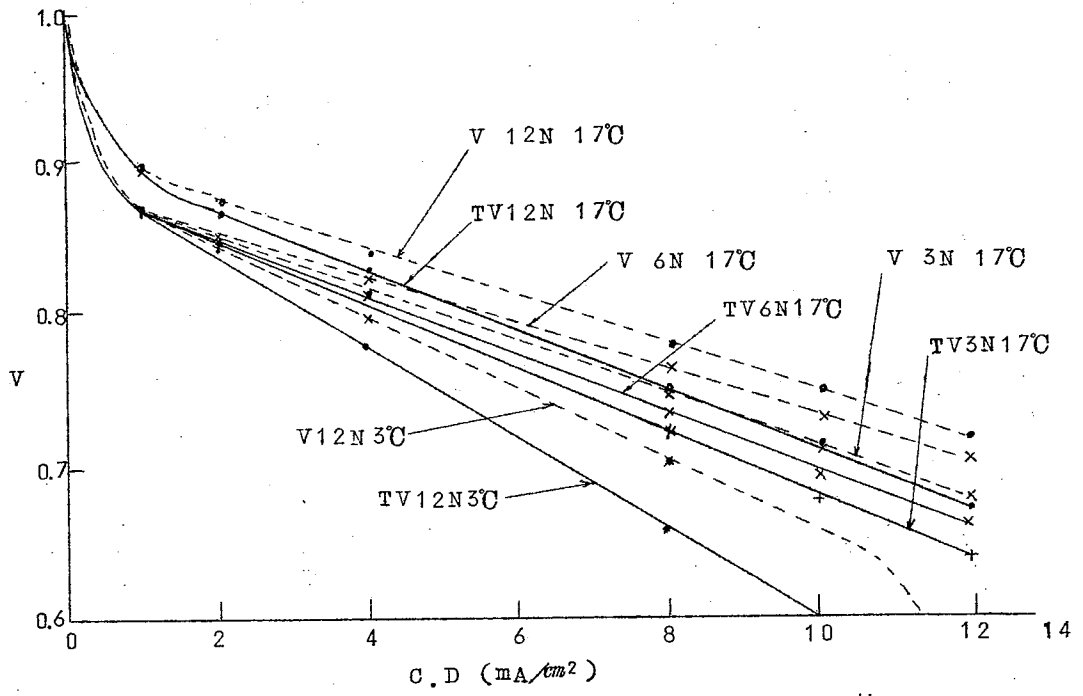
| 電池の大きさ (cm) | 電極の大きさ (cm) | | 電解液量 (C.C) | 電池重量 (Kg) |
|----------------|----------------|-------|---------------|--------------------|
| | H ₂ | Air | | |
| 7×10.5×12.5 | 8.5×7×1 | 8×9×1 | 240 | (12N KOH) 約 0.9 |

(才 1 図)

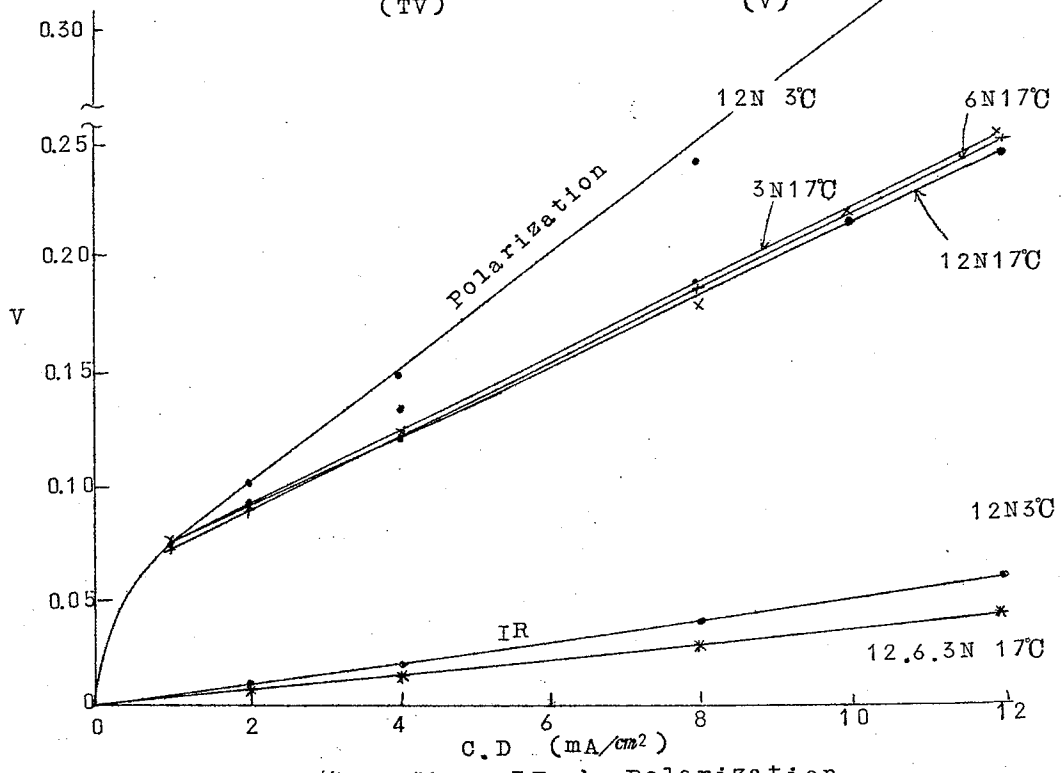
- 1 陽極端子
- 2 陰極端子
- 3 H₂ ガス入口
- 4 H₂ ガス出口
- 5 陽極炭素体
- 6 陰極炭素体
- 7 スチロール製電槽
- 8 電解液入口
- 9 電解液出口
- 10 陰極集電板
- 11 陰極集電板



第 2 図



第3図 端子電圧と内部抵抗を除いた電圧の比較 (TV)



第4図 IR と Polarization

質量
(g)
(OH)
9

A203 炭素極低温低圧型酸素-水素燃料電池の特性

(松下電器中研) 平井竹次・白本富造・天野保司

炭素極を使つた $O_2 - H_2$ 燃料電池は、低温低圧で高率の放電が可能なものの1つとしてその開発度は極めて大きい。この高率放電用ガス燃料電池の特性は、いわゆる3相帯での反応状態、内部抵抗、さらに反応に伴う種々の物質の拡散状態に大きく左右される。したがつて、電池として要求される機械的性質の他に、材料、電池の構造、触媒、いわゆる防水剤など多くの因子に関して総合的に検討してゆくことが必要である。そこで、まず円板状炭素電極(直径3.5mm厚さ数mm)について、電解液が極めて豊富な状態で、50°Cにおける陽陰極の特性を検討した。さらに、この結果に基づいて、大型の積層型電池を試作しその特性の一部を検討した。

実験および結果

1. 陽極 活性炭を主材とした電極は、特に公知の触媒処理を施すことなく、数百mA/cm²の電流密度でも平坦性を維持し分極も0.3V以下である。また、一般に焼成雰囲気の影響が大きく認められる。
2. 陰極 陰極の性能は、炭素材料、触媒処理法の影響が大きく、この2つの因子の改良によつて、その性能を大きく向上させることができる。
3. 積層型完成電池

以上の結果に基づいて、最適の電極を組合せて電池を構成し、まず室温における特性を調べた。その結果、温度の低下、電解液量の減少はやゝ性能を劣化させることがわかつた。この場合、KordeschらによるBattery Testerを使つて測定される開路電位は、インピーダンスブリッジで測定した抵抗成分の値とほぼ等しいことが認められた。さらに回路を開いて測定した実際の開路電圧はこれよりかなり高いので、3相帯の反応面はやゝ電極内部に存在しているものと推察された。

A204 常温型酸水素燃料電池用電極の試作とその特性

(東北大工) 外島 忍・須賀総夫・菊池皓一・草場修一

目的 演者らは常温型酸水素燃料電池の電極を試作するに当り、両極の特性を知る為に、水素極、酸素極を分離して二三の電極を試作し、その特性について調べた。その結果を従来の電池の性能の基準とされて来た起電力ばかりでなく、反応抵抗及び逆起電力を考慮したモデルにより、電極の特性を解明しようと試みた。

方法 (1)酸素極

対極としては $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ 電極を用いた。酸素極にはPorous carbon及びそれを主材として Ag_2O , Ni等を触媒として付けたもの、焼結ニッケル等を用い、定電流放電、定負荷放電を行った。比較電極としては、酸化水銀電極及び飽和甘汞電極を用いた。電解質に H_2O_2 接触分解剤として $\text{Pb}(\text{II})$ を加えた場合についても検討した。

(2)水素極 Porous carbonにNiメッキした水素極と酸化水銀電極とをもつて、電池を構成した後、一定の電位を示すまでの電圧-時間曲線、定負荷放電時の電圧-時間曲線を得、実験結果は回帰分析を用いて解析した。

結果 (1)酸素極

各種の電極とも水素極より時定数は小さく分極も小さい。その中でも Ag_2O を触媒としてPorous carbonに付けたものが秀れている。焼結ニッケル及びPorous carbonにNiメッキしたものは期待した程良い結果が得られなかつた。 $\text{Pb}(\text{II})$ を電解質中に入れたものについても、特によい結果は得られなかつた。

(2)水素極 開路及び閉路の場合も、モデルより得られた理論式が、実験結果を十分に説明し、同様の開路電圧を示しても、動特性の異なるのは、反応抵抗、逆起電力の差異によるものであり、燃料電池の電極作製に当つては、反応抵抗、逆起電力に注目しなければならぬことが判明した。

(阪大工) 石野俊夫・松田好晴

イオン交換膜燃料電池の分極については、内部抵抗による分極が大きな問題の一つであるがこの内部抵抗にイオン交換膜の電気抵抗の占める割合も相当大きいものと考えられる。前報ではイオン交換膜燃料電池に関する基礎研究の一つとしてアニオン交換膜の電気抵抗に関して報告したが、本報ではそれに引続いて、カチオン交換膜の電気抵抗が種々の異なる条件の下で、いかに変化するかを研究した。

本研究においてとり上げた電気伝導度の測定法としてはカチオン交換膜に水銀電極を両側より押当てる方法を主として採用した。円形水銀電極の直径は9.9mmおよび18.4mmの二種である。使用したカチオン交換膜は旭硝子K.K.製のカチオン交換膜(膜厚0.23mm含水率19%)、およびIonics, Inc.製のNepton CR-61(膜厚0.62mm,含水率38%)である。

測定に際しては先ずイオン交換膜を H^+ 型または K^+ 型(場合により Na^+ 型)とし、充分洗滌後、所定の濃度の試薬中に一夜浸した後、とり出して口紙で水分を拭いた後、水銀を両方から押し当て、万能ブリッジ(横河電機BV-103B)、ブラウン管オシロスコープ(横河電機OL-51C)を使用して電導度を測定した。このようにして測定されるイオン交換膜の電気抵抗は膜の内部に実験で規定した所定の電解質溶液を平衡して含んだ状態のものについての値である。測定は恒温恒湿室内で行い、測定温度は $25 \pm 0.2^\circ C$ である。

測定した比伝導度の一例は、旭硝子K.K.製のカチオン交換膜(1N KCl含有) $6.4 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-3}$ 、Nepton CR-61(1N KCl含有) $19.1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-3}$ である。本報ではこれら交換膜の平衡含有溶液の種類を変化させた場合、測定温度を変化させた場合、含水率を変化させた場合の膜の電気伝導度の変化を測定した。

なお、本報では本測定法に関する検討も行った。

A206 Pd 電極を用いる高温型燃料電池について

(東北大工) 外島 忍・須賀総夫・村上寅太

水素を燃料とする電池は常温でも十分動作するが天然ガス或は石油廃ガス等を高温で水蒸気と作用させることにより水素を得ることが出来るので水素を用いる高温燃料電池が意義をもつと考える。

水素が高温においてPd中をかなりの速度で透過することに着目し高温燃料電池へのPdの利用の可能性を検討することを目的として電池を試作しその特性を測定した。

燃料極は外径10mm厚さ0.2mmのPd試験管を用い電解質は Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 の3:3:4モル比の混合物を外径30mm長さ100mmのマグネシアルツボ内に保持しこのルツボの外面に銀粉を附着焼結させて酸素極とした。

燃料として H_2 , 酸化剤として O_2 を用い動作温度450~750°Cガス圧は水柱60mmとした。

開路電圧は0.88~0.96V, 電流密度30mA/cm² Pdで端子電圧0.6Vが得られた。450~650°Cではほぼ同じ大きさの分極が表われるがこれ以上の温度では小さくなる。

電解質と電極の接触は十分で溶融塩のしみ出しは燃料極には全くなく酸素極でもあまり問題とはならず上の温度範囲で20数時間動作したのちも電極の特性に劣化はみられなかった。

Pd中を透過する H_2 は上の条件で電極反応に十分な量である。試作電池は構造上内部抵抗がかなり高かったがこれを低減しPdをうす膜にし、かつ機械的強度をもたせる工夫をすれば水素電極として十分実用に耐えると考えられる。

A207 燃料電池(X1) 高温用多孔性酸素電極について

(名大工) 高橋武彦・伊藤 要・田島博之

高温型燃料電池について当研究室では先に金属板および金属線電極を使用して研究した結果を発表した。この方法は簡単でかつ再現性があり、予想以上の電流を取り出すことが

出来たので、電極反応機構の研究には極めて好都合であつた。しかしこのような電極では実際の燃料電池を組立てることが出来ず、また金属以外の電極材質および多孔性電極に伴う構造的因子の研究には不都合である。従つて粉末電極および焼結電極を使用し、かつ単極の分極を測定できるような方法を確立する必要がある。この為に先づこの目的にかなつた形のMgOのマトリックスを焼成した。これを使用して金属および金属酸化物等の粉末電極および焼結電極の酸素電極としての分極を測定した。

MgOのマトリックスの調製には先づ市販のMgOをそのまま1200°Cで4時間予備焼成をした。これを粉碎し、水を加えて成形し、1200~1350°C、4~8時間で本焼成した。かくして得られたマトリックスは、35~45%の気孔率であり、かなり堅牢であつた。マトリックスの形は二種類で、粉末電極用としては電解質の保持体として、焼結電極用としては電極の台座としての役目を果たすようにした。電解質は $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 7 : 5 : 4$ (モル比)の混合アルカリ炭酸塩を使用した。容器はAu製のルツボ、対極にもAu板を使用した。その他、ガスの組成、電極支持用のアルミナ管等は前報と同様のものを使用した。これらの方法では取出し得る電流がかなり大きく、従つて抵抗分極も大きく影響するので、分極電位の測定は全てinterrupter法によつて行つた。

以上のような方法によつてAu, Ag, Pt等の粉末、およびLi処理したNi酸化物等の電極材料について酸素電極としての分極特性を測定した。Au, Agを使用した粉末電極では600°Cで、電流密度100 mA/cm²のとき、IR降下を除去した分極電圧は0.35, 0.2 Voltとなつた。Li⁺を少量添加して焼結したNi酸化物は極めて抵抗が小さく500~700°Cでわずか1~10⁻¹ Ωcm⁻¹の値を示した。これを使用した焼結酸素電極は酸化物電極と酸素電極の混合電極としての挙動を示した。

A208 酸化第二水銀電極の放電反応に対する微量不純物の影響

(京大工) 吉沢四郎・竹原善一郎・難波康通

すでに報告¹⁾したように、酸化第二水銀電極の放電反応は中間生成物の生成を通して進行する。すなわち、放電時にまずHgOはHg₂OあるいはHgOHに還元され、

次いでこの中間生成物が不均一化反応によつて HgO と Hg に崩壊して反応が進行する。この不均一化反応が放電反応の律速段階になつており、従つて、この不均一化反応を促進する不純物を酸化第二水銀中に添加してやれば、放電過電圧を低下させることが可能であると思われる。この現象を確認する目的で、酸化第二水銀電極中に微量の不純物を添加した場合の放電特性を調べた。

水銀の表面をカセイカリ溶液中で陽極酸化することにより作製した酸化第二水銀の薄膜を酸化第二水銀電極として使用した。不純物の添加は出発電極である水銀中に不純物金属をごく微量添加し、水銀アマルガムを作製し、この表面を陽極酸化することにより、酸化第二水銀中に不純物を含ませるか、あるいは、カセイカリ溶液中に不純物金属の酸化物を溶解飽和させる方法によつた。このようにして作製した酸化第二水銀電極の定電流放電時の開路および閉路時の電位変化、放電電流と過電圧の関係、自己放電量などが、金、銀、銅、鉄、ニッケル、コバルト、セリウム、鉛、タリウム、インジウム、カドミウム、錫、ビスマスなどの金属あるいは酸化物の添加によつてどのように変化するか検討した。

これらの結果は、各種の不純物を添加した場合、放電時の律速段階である不均一化反応の反応速度に影響が現われることがわかつた。すなわち、金および銀はこの反応速度を僅かに促進し、亜鉛、インジウム、カドミウムなどはこの反応速度を著しく促進する作用をもち、放電過電圧を減少させる。しかし、亜鉛、インジウム、カドミウムなどは酸化第二水銀の還元反応を自然に進行させる作用をもつており、却つて、酸化第二水銀の自己放電を促進させる原因となり、有害な不純物となることがわかつた。とくに、カドミウム、インジウムは酸化第二水銀中にごく微量含まれても自己放電は非常に促進される。一方、金および銀は酸化第二水銀の還元反応が自然に進行するのを抑制し、しかも放電過電圧を僅かに低下させるので、酸化第二水銀電極に対して有効な添加物であることがわかつた。

(1) 吉沢、竹原、電化投稿中(昭和36年11月、電池討論会(京都)にて発表)

A209 酸化還元系有機化合物を用いる電池に関する研究

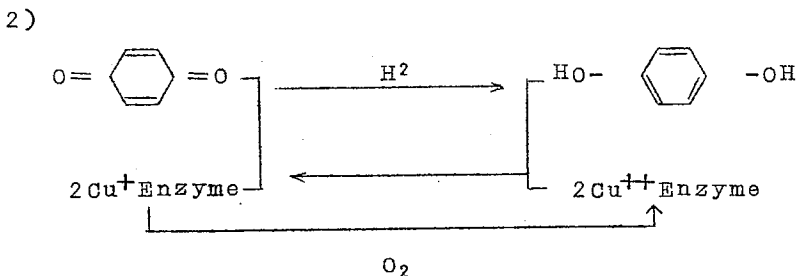
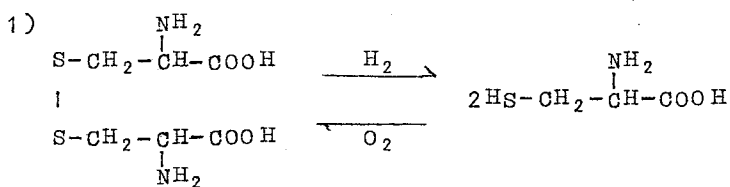
(東工大資源研) 水口 純・柏谷堅太郎
(マクセル電気工業) 植谷 慶雄

目的 化学エネルギーの電気エネルギーへの転換に生体反応を利用することを究極の目的として、その予備的実験として、シスチン-システイン¹⁾、キノ-ン-ヒドロキノ²⁾系を空気電池のカソード反応に導入する。

方法 現在実用に供せられている空気電池を例にとり、カソード反応に対して有機化合物の酸化還元反応、更には酵素反応を導入することを企てた。すなわち、シスチン-システイン、キノ-ン-ヒドロキノン等の容易に酸化還元され得る有機化合物を活性炭と混合して成型したものをカソードとする空気電池を組み立て、その電流電圧特性並びに定電流放電特性について、これらの有機化合物を添加しない空気電池と比較検討を行った。

更にキノ-ン-ヒドロキノン系に対して、微量の酸化還元酵素を添加した場合について検討を加えた。

結果 シスチン-システイン系に関しては、そのいずれを添加しても、電流電圧特性が向上することが認められた。またキノ-ン-ヒドロキノン系に関しては、添加した場合には、電流電圧特性は向上するが、ヒドロキノンのみを添加した場合には、その電流電圧特性はむしろ低下する。しかし乍ら、ヒドロキノンに少量の酸化還元酵素を添加すると、ほぼキノンを添加したのと同じような特性の向上が認められた。



A210 浸漬式海水電池を用いる救命燈の試作

(神戸商船大) 青木 友

救命燈とは船舶設備規定(昭和9年2月公布旧逓信省令第6号,その後昭和30年12月と31年10月にそれぞれ運輸省令第63号と第56号で一部改正)第30条と第31条で規定された船舶救難のための救命燈のことであつて,船舶の大きさ,種類,航行水域等によつて備付けの数が規定されている。

現在主として用いられている救命燈は炭火カルシウム700g以上と燐化カルシウム75g以上とを別々の容器に入れたものを組合せて作られて居る。これを海中に投じた時には1分以内に自然発火して150燭光以上の明るさを30分以上保つ事を要求され、(救命具試験規定……昭和9年2月1日逓信省令第21号,その後昭和28年11月と30年4月,30年12月にそれぞれ運輸省令第72号,16号と65号で一部改正)暗夜海上に浮ぶ救命浮環の所在を示すために用いられる。最近油槽船の増加により油槽船は電池式のものをを用いる様に規定(船舶設備規定第31条の2)されUMIの乾電池と水銀スイッチを20Wの電球を組合せたものも作られている。

乾電池を用いたものを不時のため常に使い得る状態に保存するのは厄介であるので,浸漬型海水電池¹⁾を用いる事の可能性を試験し,試作を試みた。

浸漬式の電池を数個直列に用いる場合には,松野氏等の指摘されている通り海水により電池相互が短絡することを防ぐ事が肝要で,又電極の組合せも重要であると考えられるので,先づ電極の組合せによる起電力を測定した。

電極はなるべく経済的なものを用いる主旨でAl, Mg, ジュラルミン, Cu, CuO, Fe₃O₄等を選び,20℃で海水に浸漬して,その起電力を測つた。測定値の数例を示すと次の通りである。

| | | | |
|--------------------|--|-----|--------|
| Al | 海 水 | Cu | 0.525V |
| " | " ^{+Hg₂Cl₂} | " | 1.325V |
| Al _{99.9} | 海 水 | " | 1.375V |
| Al | " | CuO | 0.550V |
| ジュラルミン | " | " | 0.485V |
| Mg | " | Cu | 1.425V |

A210
A211

| | | | |
|-------------------|---------------------------------|---|--------|
| Mg | 海水 ^{+NH₄Cl} | Cu | 1.500V |
| " | " | CuO | 1.425V |
| Al | " | Fe ₃ O ₄ (7.0°C) | 0.285V |
| Al ₉₉₉ | " | Fe ₃ O ₄ (10.0°C) | 1.250V |
| Mg | " | " | 1.025V |

以上の値より見て、Al-Cu, Mg-Cu, Al₉₉₉-Cu, Al₉₉₉-Fe₃O₄ などの組合せで、かなり起電力の大きい電池を構成出来ると思われるので、更に海水の比電導度を大きくする方法、Mg 極を用いた時Mg(OH)₂ の極板に析出する事の防止、陽極減極剤等について研究を続行中で、結果が得られれば併せて報告するつもりである。

文献

- (1) 松野, 小林 昭和36年11月電池討論会 (講演要旨集P.16)

A211. 亜鉛の電気化学的挙動に関する研究(第1報)亜鉛の溶解について

(横浜国大工) 鶴岡 武・秋山 享・奥津信吉

亜鉛は一次電池の負極として広く用いられているが、最近亜鉛を負極とした銀電池(アルカリ蓄電池)の工業化が注目をあび、この電池に関する研究が種々なされている。これらの研究をみると主として、正極の酸化銀に関するものが多い。亜鉛を蓄電池の負極として用いた場合、放電時には亜鉛が析出するが、この場合、蓄電池の電極としては亜鉛の溶解、析出が可逆的に効率よく繰返されなければならない。この点に関し種々問題があるが、研究は比較的少ない。

本研究は亜鉛負極を中心とし、亜鉛の溶解、析出に関する基礎的事項を解明することにある。この点に関し、まず各種濃度のカ性カリ溶液における酸化亜鉛の化学的溶解度を求めた。次にこの酸化亜鉛で飽和したカ性カリ溶液を電解液とし、焼結式ニッケル極を正極、亜鉛を負極として電池を構成し放電を行った。この放電時に、亜鉛は化学的溶解度以上に溶解することが判つたので、電流密度を種々変化させて(1~5 A/dm²)放電を行い、亜鉛の電気化学的溶解について、とくに溶解限度、溶解効率などを求めた(実験温度は25°C)。

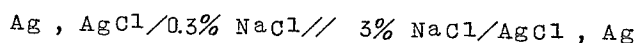
以上の実験からつぎの結果を得た。

- (1) 各種濃度のカ性カリ溶液における酸化亜鉛の化学的溶解度はJ. P. Dirks: J. Electrochem. Soc., 106 154(1959)の実験値とほぼ等しい値を得た。
- (2) 酸化亜鉛飽和カ性カリ溶液における亜鉛の電気化学的溶解度は相当に大きいことが判つた。またこの電気化学的溶解は放電時の電流密度が大きくなると減少し、また亜鉛の溶解効率も低下することを認めた。これらの点について報告する。

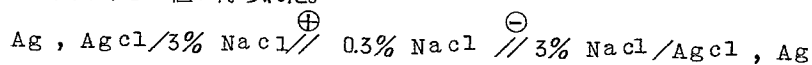
A 2 1 2 イオン交換膜を用いた濃淡電池

(横浜国大工) 中沢叡一郎・尾上秀夫・松野武雄

イオン交換樹脂膜の膜電位を利用して、濃淡電池を作り、この電池の特性について基礎的研究を行うことが本研究の目的である。電解液としては3% NaCl 溶液と0.3% NaCl 溶液を対象とし、用いた膜はNAL-1および2である。



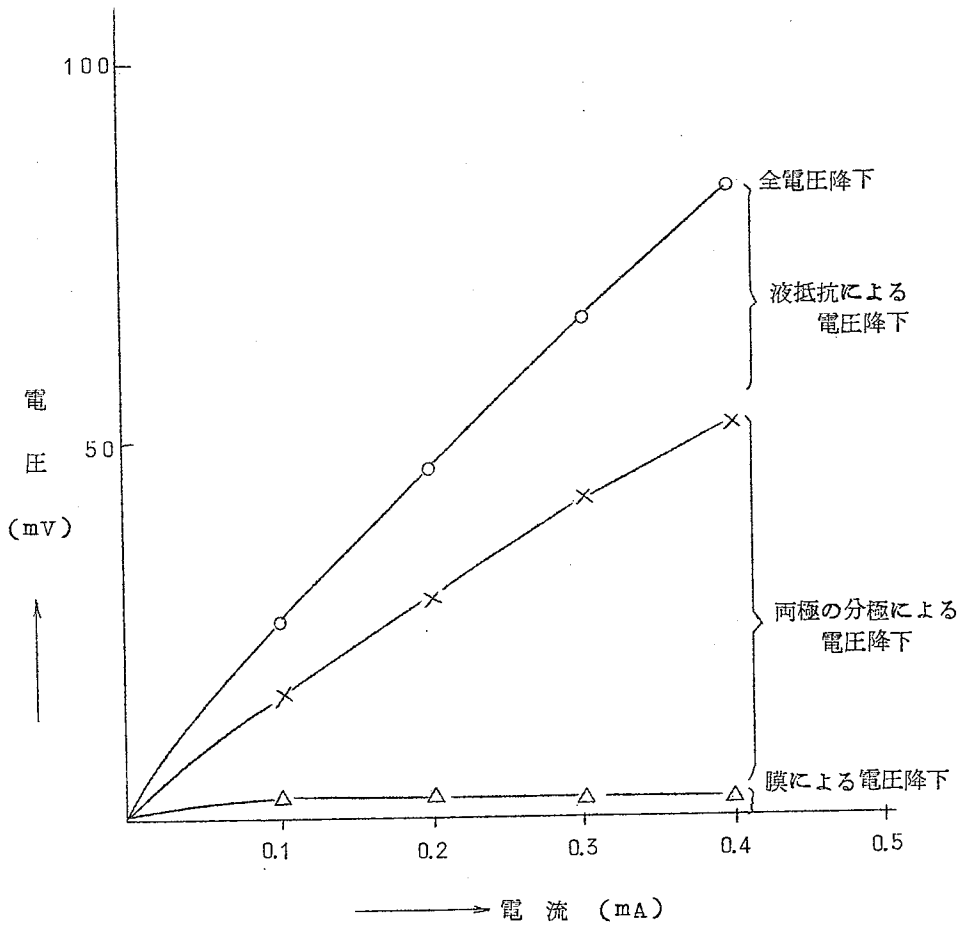
の電池の起電力は102.5 mV で、両方の単極電位をさしひいた膜電位の値は50.9 mV となり、計算値の51.6 mV とほぼ一致した。つぎに単位の電池として、陰および陽イオン交換膜を1枚ずつ用いて、その起電力を求めたところ、陰および陽イオン交換膜の膜電位の和に大体等しい値が得られた。



つぎに定電流放電試験(0.1~0.4 mA)を行つたところ、放電開始直後に $1/3 \sim 1/4$ に端子電圧は降下した。この端子電圧と時間、端子電圧と放電電流および端子電圧と温度の関係を求めた。

なお放電時における分極が何処にあるかについて、15°Cで測定した結果、次の図のようになつた。

A212
A213



これからみて、放電々流の小さい間は分極の大部分は電極反応にあることが判つた。これらの点について報告する。

A213 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (第2報) 充放電特性について(2)

(松下電器中研) 平井竹次・岩城 勉・天野保司

電池の充電方式には、定電流、定電圧、定抵抗などが採用されている。焼結式アルカリ蓄電池についても、型式、使用条件などでその方式がきめられるわけであるが、この場合

充電効率がよいことと、充電時のガス発生が少ないことが好ましい。この電池を定電流で充電する際にその終止電圧は、各条件により当然種々の値を示すが、常温での通常の充電後では1.60~1.85 V/セルの範囲に入るようである。一方、充電時に、ガス発生を生じるまでに充電を停止させて放電することを繰返した場合の充放電特性については未だ報告されていない。そこで筆者らはその電圧値として1.5 V（充電約3.5時間率）をえらび、種々の電池をこの値になるまで定電流で充電した場合についてその充放電特性を検討した。

実験条件

(1)電池 A. 真空含浸電解法

B. 溶融塩含浸熱分解法

C1~C5 Bの電解液に各種濃度のLiOH 添加

D Bの陽極板中にCoイオンを添加

(2)容量試験 常法により化成後、約3.5時間率(0.29c)充電(放電量の150%), 30分間率(0.5c)放電を5サイクル行なつて5サイクル目の容量を基準にした。

(3)1.5 Vまでの定電流充電方式 充電は(2)と同じ率で1.5 Vまで、放電も(2)と同じ率

実験結果

1.充放電の繰返えしにより放電容量は各電池とも低下し、 $C1 \sim C5 \cong D < A < B$ であつた。

2.容量の低下はいずれも陽極によつている。

3.放電時での平坦電圧は、150%充電後よりも1.5 Vまでの充電後の方がやや高い。各電池間ではわずかの差であるが $C5 \sim C1 < D < B < A$ の順に高い。

A214 焼結式アルカリ蓄電池陽極板の性能に及ぼすコバルトの影響

(立命館大理工) 山下大二郎・山本善史・林謙三郎

目的 焼結式アルカリ蓄電池陽極板の活物質にコバルトを添加し、その充放電特性、

くり返し充放電した場合の容量変化および低率充電効果等を検討するのが本研究の目的である。

実験方法および結果

(1)極板グリッド 大いさ $30 \times 30 \text{ mm}$, 金網は14メッシュでニッケル鍍金後焼鈍した。

(2)焼結 ニッケル粉末は嵩比重 1.0 g/cc のカルボニル・ニッケルを用い, 水素気流中で 930°C , 15min 焼結した。気孔率は約80%であった。

(3)含浸 含浸は熔融塩含浸法によつた。

(イ)くり返し充放電試験用極板

基板を空气中で 220°C に10min 加熱後, 60°C にて熔融した硝酸ニッケルと硝酸コバルトの混合物中に投入後, 80°C の25%カセイカリ中で電解還元し, 水洗後化成した。

(ロ)低率充電試験用極板

基板を空气中で 220°C に10min 加熱し, すばやく混合熔融塩中に投入後, 更に30min, 220°C に加熱後投入する, かような加熱投入をくり返して後, 80°C の25%カセイカリ中で電解還元し, 水洗後化成した。

(4)充放電試験

(イ)の方法によつて得た極板について, 0.20 A , 40min 充電, 0.20 A , 20min 放電をくり返し, 容量変化を測定した。(図1および図2)。

これによるとコバルト5%添加のものでも可成りの効果があり, 5%以上ではあまり変化はない。

(ロ)の方法によつて得た極板について充放電曲線および低率充電効果を測定した。(図3.(A)(B) および図4)。

これによると, コバルトの添加によつて充電および放電電位とも低下する ($\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{N KOH}$ 基準, 25°C) また低率充電による容量低下はコバルト添加によつてある程度防止され, コバルトの増加するにつれてその効果は大となる。

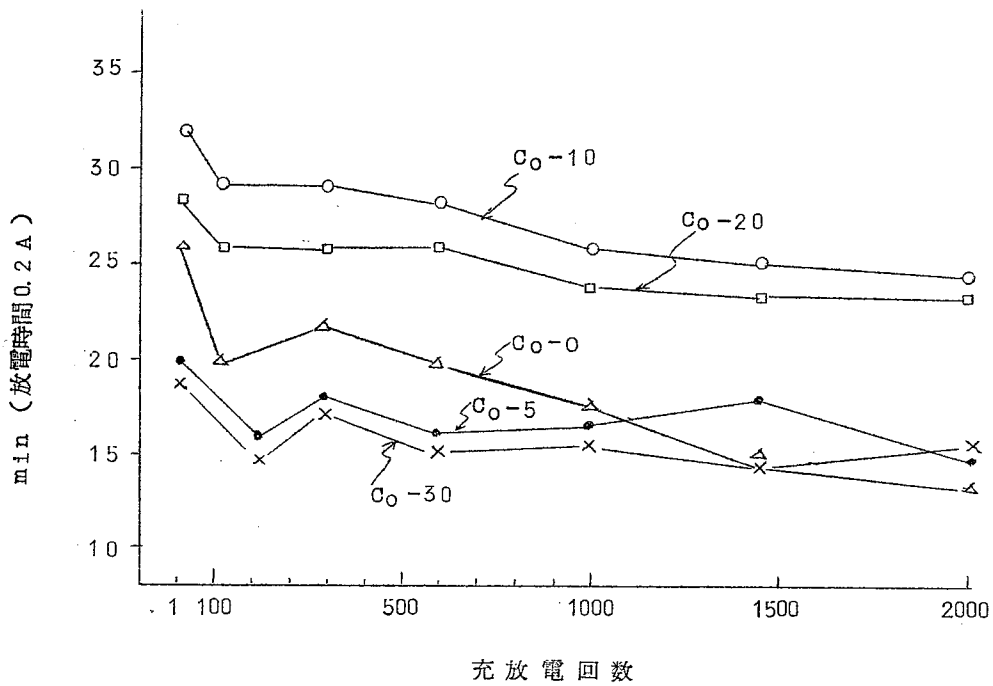


図 1

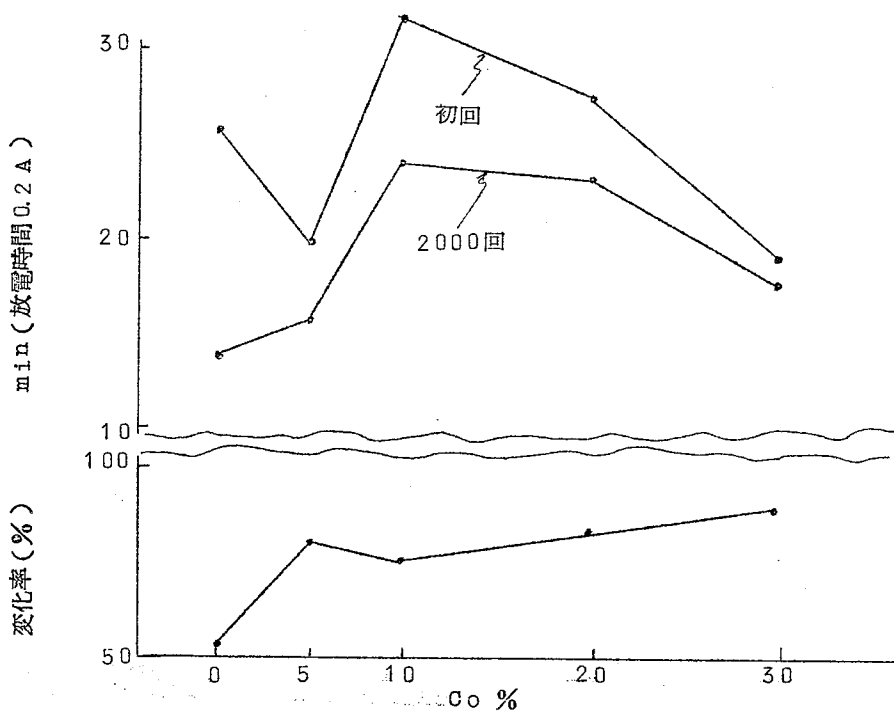


図 2

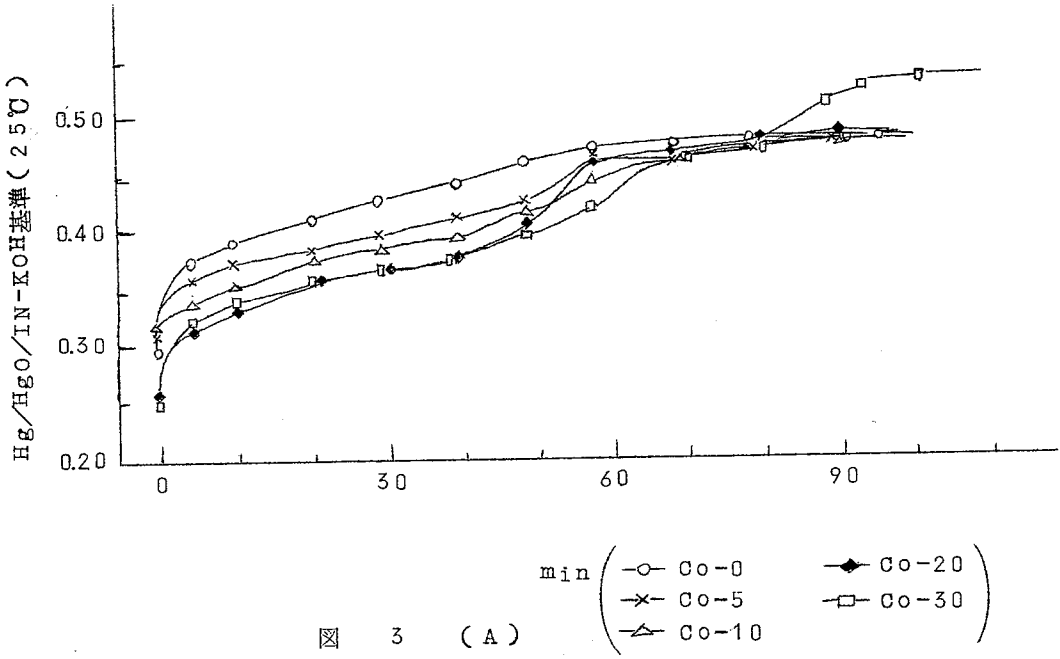


图 3 (A)

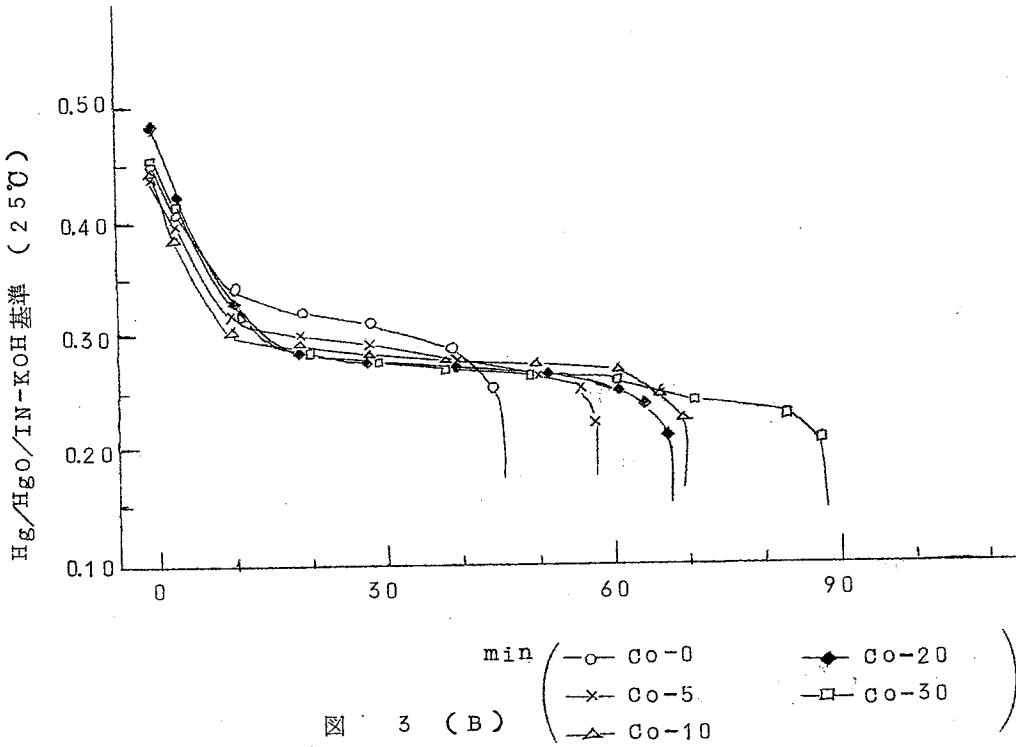


图 3 (B)

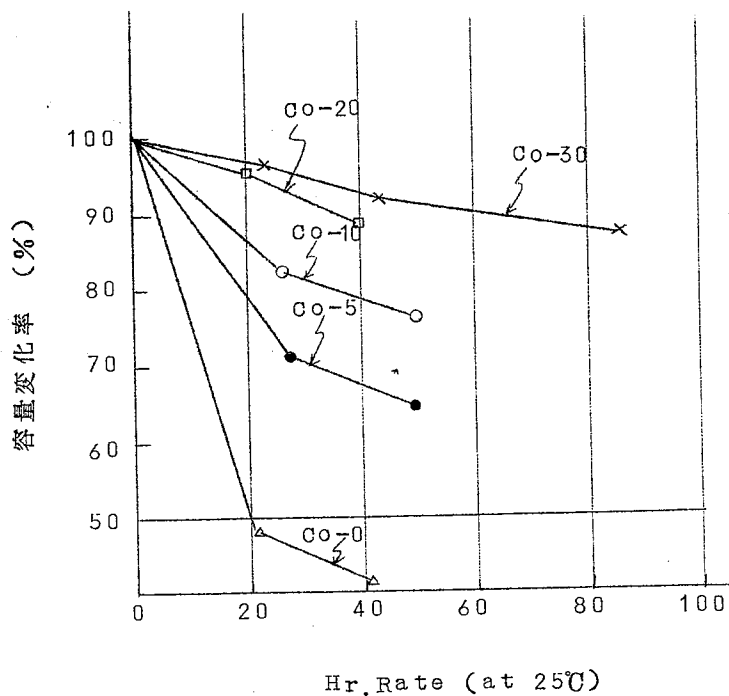


図 4

A215 イオン交換樹脂によるイットリウム分離

(阪大工) 石野俊夫・塩川二郎・岡本和夫

目的 希土類元素含有鉱石から各希土類元素をできるだけ純粋な形で抽出分離する目的で、希土類元素相互の分離精製をイオン交換樹脂を用いて行つた。本報ではモナズ石の完全利用に関する研究の一部門として行つたイットリウムの分離精製についてのべる。

方法および結果 モナズ石から抽出分離した希土類元素の中、分別結晶法によつてイットリウム族元素を濃縮した分別部を取り出し、これから得られた希土酸化物を試料として用いた。

試料酸化物は塩化物に変え、これをイオン交換樹脂(ダイヤイオンSK 48~80メッシュ)に吸着させた。溶離剤としてはEDTAおよび乳酸の2種を用いた。またYの分析はX線蛍光分析法によつて行つた。

A215
A216

(1) EDTAを用いた場合：2%および1% EDTA溶液をアンモニア水でpHをそれぞれ8.62および8.50に調節して溶離液とした。カラム(φ3.8×130cm)にCu型、H型、およびNH₄型樹脂を混合して充填(樹脂全量=750cc)、その上部に試料10gを吸着させた樹脂(250cc)をのせ、溶離液の流速0.5cm/minで溶離を行った。Yの分離は完全ではなく、得られたYの最高純度は65%で、不純物としてDY、TbおよびGdなどが認められた。

(2) 乳酸を用いた場合：2%乳酸溶液をアンモニア水でpHを2.75、3.00、3.25、3.50、3.75、4.00、4.25に調節して溶離液とした。試料5gを塩化物としてカラム(φ3.0×50cm、H型樹脂250cc充填)上部に吸着させ、水洗後、1cm/minの流速で溶離した。上記実験中、pH 3.75~4.00の場合が最も良い結果を示し、YとGdの2つのピークがあらわれ、得られたYの最高純度は85%で、不純物の主成分はDYであった。またNdとSmの分離は完全であった。

A216 シュウ酸塩を含むウラン浸出液よりイオン交換樹脂によるウランの精製および濃縮に関する研究

(東工大資源研) 舟木好右衛門・石島 格・田玉尙武

目的 人形峠附近産のウラン鉱石を重碳酸塩およびシュウ酸塩の混合溶液で処理し、ウランを選択的に浸出することはすでに発表した。今回はこのシュウ酸塩を含む浸出液からイオン交換樹脂によるウランの精製ならびに濃縮に関する基礎的知見をうるために行つた研究につき発表する。

方法 市販のアンバーライトIRA-400(塩素型)30g(風乾基準)を高さ30cm、直径2cmのカラムに充填したものを使用し、浸出液の流速、ウラン濃度、シュウ酸ソーダ濃度と交換容量の関係、最適溶離剤の選定を行い、同時に樹脂の交換容量を利用して浸出液中のウラン錯イオンの型を推定した。又不純物の除去についても検討を行った。

結果 吸着時の最適流速は漏出容量と流速の関係から決定され、毎分5mlであった。ウランの交換容量は浸出液中のウラン濃度とともに増加し、シュウ酸塩濃度の増加とともに減少する。交換容量を利用して浸出液中のウランが主にUO₂(CO₃)₃⁴⁻の型で存在することを認めた。溶離剤は食塩と重碳酸ソーダの混合溶液が最適である。樹脂の膨潤度と溶

離率の関係から、溶離液中のイオンの水和数を推定できることを見出した。又浸出液中の不純物のうちケイ素は除去でき、アルミニウムはウランの濃縮とともに濃縮される危険性はあるが、浸出液中に含まれるアルミニウムは微量であるので、ウランの濃縮および精製効果は十分期待できる。

A217 工業的希土類製造法の溶離系解析

(東北大工) 萩原善次

米国等を中心に行われている希土類の工業的製造法はイオン交換機構の複雑性から、理論的に解明されてない点が多い。そこで交換機構を明かにするため引き続き、実験を行った。すなわち重希土の単一バンド又は混合希土バンド(主としてEr, Tm)を用い、定常状態における。希土バンドの移動機構および両相の組成等の検討を行った。本実験に際しては、Retaining Bedの組成は極端にかへ定常状態下のRare Earth Band, Intermediate zone, Retaining Bedの挙動を詳細に調べた。その結果各バンドは一定組成に最終的に固定され、イオン交換平衡および溶離剤の組成が既知であればかかるイオン交換系の全解が可能である。前に提出した理論式は適用可能であることが見出された。更にH.E.T.P.を算出すべく、Er~Tmの等モル混合物を用いて常温および高温下の溶離を実施し、H.E.T.P.に及ぼす因子を検討した。分離能率は60℃にては常温の溶離に比較し、2.5倍近くに増大する。

A218 無機イオン交換体の製造に関する試み

(東北大工) 加藤多喜雄・六本木晃・笠井 裕

最近有機イオン交換体に比し高温強放射線下で安定性の大きなることを目標とした新しい型の無機イオン交換体すなわち各種の不溶性水和酸化物及び各種の不溶性ヘテロポリ酸塩が合成されその性質が検討されてきている。

演者らは各種の磷酸塩-オルソ磷酸を含むポリ磷酸-についてその不溶性塩類のイオン交換体としての性質を検討してきている。

本報告においてはそのうちの錫(4価)-オルソ磷酸系の塩について得られた結果を述べる。

交換体は SnCl_4 の水溶液に NaH_2PO_4 の水溶液を加えるとゲル状の沈殿を生じこれをPH 3位まで洗滌し種々の温度で乾燥し水に入れて適当な粒に破碎し再び乾燥して得た。カラム法, バッチ法を併用して交換容量, 滴定曲線を得, それらと混合のモル比, 乾燥温度, 塩中の磷酸含有量の関連性及び構造について検討した。また酸, アルカリに対する安定性について調べ製造条件, 使用条件について検討した。



B

B101 黒鉛精製の研究(その2) 硼素除去反応機構

(日立製作所中研) 牟田明德

目的 ハロゲンガスによる黒鉛精製の際に一番問題の元素である硼素の除去反応機構を明かにする。

方法 処理試料としては長さ240mm, 直径7mmの焼成品を使用し, 両端に不浸透性黒鉛の支持電極をとりつけ, 容量約3ℓの石英管中に保持し, 塩素気流中で加熱した。試料の加熱には容量30KWの変圧器を用い試料に直接電流を流すことにより行つた。加熱温度の測定はフィルターを入れて補正した光高温計によつた。使用塩素ガスは市販のボンベからのものを硫酸で洗滌し, 五酸化磷で乾燥し, 加熱銅粉上を通して酸素を除去して用いた。硼素の微量分析はクルクミン比色法で行つた。

反応機構の究明は試料を2530℃, 2650℃, 2740℃, 2850℃の4つの温度に加熱し, 各温度で1分乃至60分迄の処理時間を変えた試料中の硼素含有量を定量して行つた。

結果 ハロゲンガス中での高温処理による黒鉛中の硼素除去反応は活性化エネルギーが22.7Kcalの反応速度の速い初期反応とこれに続く活性化エネルギーが66.7Kcalの反応速度の遅い2つの一次反応よりなり, 後の反応は2500℃の高温ではじめて反応が認められるもので, 1p.p.m.程度の硼素の除去が困難なのはこのためであることを明かにした。

B102 核燃料体の高温における挙動 (1) 電気伝導度と熱伝導度との関係について

(東北大選研) 須藤欽吾・木越旭一・大川 淳

原子炉核燃料として重要な熱伝導度の測定は比較的困難であるので, 何か他の簡便法で大体の見当でもつけられれば実際操業上極めて有益である。殊に照射済み核燃料の場合, その熱伝導度の変化を簡便法で検討することができると裨益する処が少なくない。

純金属の熱伝導度と電気伝導度との間には経験的にWiedemann Franzの法則

が知られ、一般に両者の比は一定温度ではほぼ定数を示すといわれている。この経験則の合金系およびセラミック系に対する適否を検討する目的をもつて、まず2,3の鉄合金につき、熱伝導度測定を河島、才藤式熱伝導度測定装置により行い、平行して電気伝導度も測定して、両測定値の相互関係につき述べる。

B103 核燃料体の高温における挙動 (2) 酸化ウ ラン焼結体の電気伝導度について

(東北大選研) 須藤欽吾・木越旭一

先に $UO_2 \sim U_4O_9$ の範囲の組成を有する酸化ウランの電気伝導度について発表した
が、その値は焼結体について得た測定値と熱伝導に関するRussellの補正式を用い
て空隙の影響を補正して求めたものである。今回はかかる補正法の妥当性を確かめるた
めに実験を行った。

酸化ウランの電気伝導度は組成によつて甚だしく異り、 O/U 比の小數点以下四桁目
の値によつて影響される。この様な精度で組成の一定な焼結体を作ることは殆ど不可能
であるので、電気伝導度と O/U 比とが或組成の範囲内で直線関係にあることを知り、
その直線性に及ぼすRussellの式の影響を検討した。空隙率15~32%, O/U
比2.003₀~2.009₄の焼結体を作り、その電気伝導度を室温附近から900℃まで交
流電橋(1000サイクル)によつて測定した。

その結果から電気伝導度と O/U 比との相関係数を求めると、測定値では-0.918~
-0.958であるのに対し、補正值では-0.977~0.997となり、相関がより完全に近
付く、また電気伝導度の O/U 比への回帰線よりの前者のばらつきを求めると、測定
値では0.049~0.069であるのに対し、補正值では0.014~0.032となる。以上の結
果からこの補正法は上記の空隙率及び組成の範囲内では妥当と考えることが出来る。

B104 黒鉛化触媒に関する研究（セリサイト類の黒鉛化触媒作用について）

（京大・工） 吉沢四郎・石川忠夫

目的 クスベ瓦が黒鉛様色沢をもっていること、そして、セリサイト類を含む粘土を瓦の素地に塗布しておくこととクスベ効果が促進される事実に着想を得て、セリサイト類の黒鉛化触媒作用を調べた。

方法 セリサイト類を含ませた、および含ませない原料コークスや成型物を黒鉛化実験炉および工業炉で種々の条件のもとで熱処理し、黒鉛化度（格子常数の変化）ならびにそのほかの物理的、化学的特性の変化を測定し、比較検討した。

結果 I (1) セリサイト類の触媒作用は2000℃の低温においても、すでに、かなりの効果を示した。(2) 添加量は2000～2400℃の範囲では約7%が最適で最高の効果が認められた。(3) 天然産出のままの生セリサイト類と灼熱脱水した焼セリサイト類の間には、その作用に優劣が認められず、工業的使用にあたり煨焼の手数をかけなくても、なまのままで使用すればよい。(4) 試薬を調合して化学分析的にセリサイト類と同じ成分組成をあたえた合成セリサイト類（構造的には、まったく別のもの）では天然物ほどの効果が認められず、天然物としての構造が有効に働いているらしいことがわかった。(5) 天然物であれば、結晶化度の優劣にかかわらず効果が認められ、(4)の構造が効いているらしいということを、いつそう確かめ得た。(6) セリサイト類は純化（脱灰）作用をもあわせもっており、その作用力は1800℃前後に現われはじめ、約2000℃ではほぼ終わってしまう。(7) 適当温度2000℃で脱灰を十分に行なわせるには3hの加熱が必要である。

II このようにセリサイト類が有効であつたので、工業炉で工業的規模でセリサイト類を使用した黒鉛を試作したところ、工業的に実用して十分その効果を期待できることを確認した。

III 構造にもとづくものとしての、セリサイト類の作用機構への私見：セリサイト類は、たとえば、 $(K, OH)Al_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$ （セリサイト）、 $Li_3K_2(Al_3Si_3)O_{20}(OH)_2$ （リチウム雲母）で示されるアルミノ珪酸塩で、六角網目の層格子構造の巨大分子を形成し、含まれるアルカリ金属などは、上下の層間に存在して黒鉛類似の構造をしている。この構造が黒鉛の六炭環網目層構造の骨子となるのではないか

と考えるものである。純化作用はアルカリ成分によるものであろう。

B105 黒鉛化触媒に関する研究(続)
(各種金属元素の黒鉛化触媒作用について)

(京大工) 吉沢四郎・石川忠夫

目的 さきのように、セリサイト類が黒鉛化に有効に働くことがわかったが、そのほかに黒鉛化に有効な作用物質を探しあてたいと考えた。また、セリサイト類中の有効成分を知るとともに、各元素の触媒作用と、化学的、物理的性質との関連をみだし、系統的に分類整理したいと考えた。

方法 元素の週期律表の各属からそれぞれ2~3種の代表元素をえらび、それぞれの単体、酸化物、炭酸塩(酸化物にかわるものとして)の粉末を単体に換算して0.5, 1, 2, 3%になるよう添加して得た小成型物を黒鉛化炉で処理して黒鉛化度を測定し比較検討した。

結果 (1)黒鉛化触媒の系統的分類、整理はできなかつた。各元素の作用はまったくまちまちで、個々の作用力は個々に実験を行なつてからでないと、系統的に推断することはできないことがわかつた。(2)使用した物質のうち、非常にすぐれた触媒能をもっている組にTi, Fe, V, 触媒能はあると認められる程度の組に能力の強いものからAu → Mg → K → Ag → Li → Zn, Cr → Mo → Zr, Se, Co, Ba → Na, Al, Si, Bi, Mn → W, Pt → Cu → Ca → Pb → Sn, Sbがあり、能力なしとみなし得る組にHg, Sr, Ni, Cdがある。工業上価値あるものはFeといえる。Feはまた、灰分として残らないので都合がよい。(3)セリサイト類中の有効成分をとくに指摘できなかつた。セリサイト類中比較的含有率が高く、触媒作用示した単独成分としてはFeがあるが、Feとセリサイト類を比較するとセリサイト類の方が強力に働いており、セリサイト類の構造が働いているとする考えにいつその確信が与えられた。

B106 炭素輻射炉の発熱体の諸特性

(東工大) 向 正夫・佐治 孝

目的 炭素輻射炉は炭素発熱体の輻射熱を利用する電気炉であつて、その構造が比較的簡単で、かなりの炉内容積をもたせることができ、操業電流安定で温度調節も容易であり、しかも被加熱溶融物への汚染が少ないなどの特長をもつ。したがつて今後この型式の電炉は高純度金属製錬のような特殊な分野において果す役割を期待してよいと思われる。しかるに従来本炉の電炉諸特性の改良、なかならず最も重要な因子と見做される炭素発熱体要素の電熱的、材料的特性の改善に関する研究は極めて少ない。

筆者らは、炭素抵抗棒の中心軸に直角方向に各種の溝付け加工を施した発熱体要素を考案し、これを装備した本電炉を低融点金属、金属酸化物などの還元溶融作業に応用して好結果を得た。本発表はこの種の発熱体要素の電熱的特性、とくにその抵抗特性を中心としてその実験的観察を試み、このような発熱体要素を装備する炭素輻射炉の設計上必要な基礎的データを得ることを目的としている。

方法 抵抗体試料として国産の発熱体用炭素棒数種(直径20~30mmφ、長さ300mm、比抵抗 $8\sim 35 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)のほかアーク用炭素棒をも供試し、これら丸棒状試料の中心軸方向に平行に削つて加工した試料、および中心軸に垂直に溝付け加工した試料のそれぞれについて、これらの抵抗を電圧降下法によつて求め、このような幾何学的形状変化と抵抗変化との関係について実験式を求めようとした。なおこれら炭素発熱体の外周部と中心部における材質的差異の有無を見かけ比重などの物性測定から検討した。

結果 溝付け加工発熱体の抵抗は溝の巾、深さ、単位長さ当りの個数および分布などの幾何学的因子の関数であり、この種の形状の変化がその抵抗増加に能率的に寄与する事実が見出された。また試料差たとえば焼成条件は発熱体要素の抵抗分布に影響すること、試料の外周と中心部の見かけ比重はかなり不均一であるが、その抵抗に及ぼす影響は比較的小さいことなどを知つた。なおこの種溝付け加工発熱体はその耐酸化消耗性においても優れている顕著な事実が認められた。

B107 フェロアロイ電気炉の廃ガスに就いて

(鉄興社酒田大浜工場) 三森 衛

F Mn H 製造時、炉内還元反応により発生するガスについては、以前より種々測定されているが、36年1ヶ年当社の半密閉炉により発生ガスの実体を可成り明確に把握することが出来た。

主なる測定項目は、次の如きものである。

1. タップ時のガス組成変化
2. ガス捕集量
3. 原料層内ガス組成、ガス圧
4. 理論ガス組成及び発生量
5. ガスの利用について

以上であるが、この内 2,3の問題点を選んで中間発表をする。

B108 高周波放電による塩素酸化物の生成

(名大工) 高橋武彦・岩原弘育

気体放電反応を利用して、 Cl_2-O_2 混合ガスから直接、塩素酸化物を得る試みは、古くはComanducci¹⁾の無声放電による一酸化塩素の生成、また近年にはW. J. Cotton²⁾のグロー放電による一連の低分子量酸化物の合成があるが、そのほかには若干の断片的な記述が見当るのみで、その放電特性、生成条件等不明な点が多い。筆者等は最終的には工業上有用な二酸化塩素の製造を目的とし、その基礎的な資料を得るために Cl_2-O_2 混合ガスの高周波グロー放電を試みたので、その結果を報告する。

使用した放電管はガス出入口を有する径10mm長さ80mmのガラス管中央に両端より電極を挿入したもので、通常は極間距離10mm径10mmの円板電極(ニッケル、又は白金)を用いた。電極は取はずし可能で、場合に応じて極間距離、電極の型等を変えることが出来る。高周波電源として250TH発振管回路、最高出力700W周波数可変範

図 1.5 ~ 4.0 MC の発振器を使用した。予め所定の割合に混合した Cl_2-O_2 ガスを一定の流速で流しながら放電し、これを下流のガス溜めにつけてヨウ素法により分析し塩素の酸化収率を求めた。放電の様相、放電電圧および放電持続最低電流は、ガス圧、電極間距離のほか、周波数、ガス混合比、電極の履歴等によつて変わり、更に放電様相は収率に著しい影響を及ぼす。白金電極を使用した場合、放電は 2 - 4 MC で比較的安定な赤紫発光を示し酸化物の収率は良いが、それ以外の領域では異常グローに変わりやすく不安定で収率は悪い。ニッケル電極の場合、1.5 ~ 2.5 MC で最も良好であるが白金に較べスパッタ量が多く放電様相が変化しやすい。同一周波数、同一電極間距離では、ガス圧が最も収率に影響し一般に低圧になるほど良好である。この装置では酸素のみの放電を行なつてもオゾンの生成は、いずれの場合も見られなかつた。一般に再現性には乏しいが、最高 20 mol % 程度の酸化率を示した。尚、生成酸化物の内容を検討し、併せてこの反応の機構について考察を試みて見た。

(1) Ezio Comanducci : Rendiconfi Accad. Napoli, 15, 15

(1909)

(2) W. J. Coffon : U. S. A Patent, 2,689,217 (1954)

B109 放電によるポリエチレンの表面処理に関する研究(第3報)

放電酸化に依る粒末ポリエチレンのグラフト重合

(鉄道技研) 後藤田正夫・林 宇男・菅原亮明・穴吹 喬

ポリオレフィンはその生産量、低価格の点からプラスチック、繊維原料として注目を集めているが、その構造上、極性基を持たぬ為、印刷、塗装、染色、接着等に問題があり、表面処理が重要研究対象となつている。

この対策として放射線照射に依るグラフト重合法が考へられ、次いでオゾン酸化に依るグラフト重合法が見出されている。此等は勿論それぞれ有意義であるが、前者は装置的に困難、後者は反応時間大という工業的欠陥があると考へられる。そこで我々は工業的に容易な放電に著目し、これに依り表面酸化を行い、次いでグラフト重合を行はしめる方法を考案し、以下の実験を試みた。放射線と異なり放電はポリマー内部迄滲透し得

るので、表面積を大にする意味で粉末試料を用いた。

実験はテスラー電流に依る低圧放電(数mm Hg)を利用し、低圧および高圧ポリエチレン粉末の酸化を行い、生成パーオキサイドをD.P.P.H. に依り定量することを先ず行つた。結果は何れも放電初期に急増し、以後飽和し変化せぬ傾向を見せ、最高値はそれぞれ 10^{-6} mole/g, 10^{-5} mole/g 程度となつた。

かかる酸化処理した高圧法および低圧法ポリエチレン粉末にメチルメタクリレートベンゾール溶液中でグラフト重合せしめ、良くグラフトすることを認めた。尙グラフト効率に及ぼす反応条件の検討をも行つた。

B201 隔膜法食塩電解におけるコバルトイオンの影響

(横浜国大工) 松野武雄・室田良二
(鶴見曹達) 鈴木 脩・福永富雄

隔膜法食塩電解において、電解液中に微量(数mg/l)のコバルトイオンが存在すると、陽極電位の降下、陽極黒鉛の消耗量の減少および隔膜の目づまりが少くなるなど、種々電解結果に好影響を与えることが知られている。

昨年度までは電解液に CoCl_2 を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 重量パーセントの割合でわざと添加して、上記の事実をたしかめ、また CO の物質収支、ガス分析などを行つた。

今回は Co^{++} の供給源をかえて実験を行い、その結果について報告する。すなわち、油浸黒鉛電極を作製するときにナフテン酸コバルト、またはオクテン酸コバルトを油の乾燥剤として用い、この形で黒鉛電極の中にコバルトを含有させて、 Co^{++} の供給源とした。

現在までに得られた結果はつぎの通りである。

- (i) ナフテン酸コバルトを用いた油浸電極の場合、電解液中に存在する Co^{++} の濃度は CoCl_2 として、約 3.0×10^{-3} 重量パーセントであつた。
- (ii) 陽極電位は1.316V(対飽和甘汞)で、通常の油浸電極(コバルトを含まぬもの)の場合よりも約20~30mV低い。
- (iii) 陽極の消耗量は通常の油浸電極と大した変化は見られなかつた。
- (iv) Allen-Moore KML型電解槽を用いて現場試験(80°C, 2000A,

6.5 A/dm²) を行つた結果、溶電圧は通常の油浸電極の場合にくらべて20~100mV 高くなり余り好結果は得られなかつた。

さらにオクテン酸コバルト、または塩化コバルトの溶液を電極に含浸させた電極についても報告する。

B202 解汞エネルギーの利用に関する研究(第4報)

解汞電池の陰極材質

(京大) 吉沢四郎・岡田辰三
(味の素) 青木 斌

目的 解汞電池において高い出力電圧を得るため、水素過電圧の低い各種材質を選択し、その寿命を知ろうとした。

方法 装置は陽極円盤面積約1 dm² の回転式解汞電池を用い、陰極板は40×50 mmあるいは60×80 mmとし、各種材質について同一条件で出力電圧の比較を行なつた。寿命試験は試片を解汞槽内に浸漬して電池陰極として働かせ、出力電圧の経時変化を観察した。

結果 (1)陰極材質として人造黒鉛、鉄、ニッケル、焼結ニッケル、亜硫酸ソーダ含有浴でメッキしたニッケル(材質A)、ロダンアンモン含有浴でメッキしたニッケル(材質B)、チオ硫酸ソーダ含有浴でメッキしたニッケル(材質C)、合金メッキののち亜鉛を浴出したニッケル(材質D)について出力電圧の比較試験を行ない鉄、材質A、材質B、材質Cが有効であり、とくに材質Aがすぐれていることがわかつた。

(2)これら有効材質はアマルガムにぬれやすく出力電圧の低下が起こる。材質A、材質B、材質Cは地金に鉄あるいは銅を使用するとき、1ヶ月以内で使用できなくなつた。アマルガムによるぬれはカセイソーダ濃度がうすいとき、陰極電流密度が低いとき、アクリル樹脂をメッキ表面に含浸させたとき起こり難く、寿命延長には有効であつたが長期使用には耐えなかつた。

(3)亜硫酸ソーダ含有浴で黒鉛板にニッケルメッキを行なつた材質は、アマルガムのぬれによる一時的な出力電圧の低下を起こすが、やがて回復し、高い出力電圧を1年以上維持することができた。この浴にさらに次亜リン酸ソーダを添加することは、アマルガムのぬれの防止に役立つ。表面が平滑である新しい黒鉛板は、解汞電池の陰極材質と

して不適当であるが、陰極としての使用時間の経過とともに表面が粗となり、高い出力電圧を得るようになる。しかし、黒鉛板にニッケルメッキした陰極材質にはおよばない。長期使用可能な陰極材質としては、黒鉛板に亜硫酸ソーダ含有浴でニッケルメッキを約30分間行なつて使用すれば良いことがわかつた。

B203 芒硝電解による過硫酸塩製造に関する研究(その4) 縦型回転式水銀法電解について

(京大工) 吉沢四郎・日根文男・山下正通

前報において水平回転式水銀法電解を行ない、過硫酸塩およびカセイソーダを製造し、その電解条件を求めた。その結果、発生ガスによる陽極下面および隔膜下面の遮蔽効果にもとづく端子電圧の上昇と、回転陰極水銀および併設解汞槽の温度上昇による電解温度上昇とその影響による過硫酸塩収率の低下が認められた。本電解の規模を大きくすれば、以上の欠点が一層著しく現われるため、本報においては、縦型回転式水銀法を採用し、新たに解汞塔を設置し、電解容量の増大をはかつた。陰極として縦型ホイル式鉄円盤一枚を水銀にぬらせた状態にしたものを回転させて用い、水銀の循環速度を高め、電解槽内の温度上昇を防いだ。扇状白金陽極は陰極円盤の両側に隔膜室をへて2個設け、冷却方式をとつた。すなわち、扇状に成型した中空銅の表面に白金を張り、その内部を冷却した。陰極液は飽和芒硝溶液を用い、ヘッドタンク中に貯え、その液頭差を利用して陽極室へ一定の流速で浸透させ、pHの制御を行なつた。陽極液は15規定硫酸溶液中に芒硝を飽和させたものを常に10℃に保つように冷却しながら循環し、かつ、陰極室から浸透してくる陰極液による増分は、カスケード方式にした場合の次段電解槽にて生成したアマルガムは下方に設けた解汞塔に流下させ、解汞後の水銀はダストボックスをへて水銀ポンプにて汲み上げ、冷却してから電解槽に注入した。電流200~400 A (陽極電流密度100~200 A/dm²)のもとで電解し、両極の電極電位を測定し、電解条件を求めた。本電解方式により電解容量の増大を図ることができた。

B204 硬亜鉛を利用する苛性浴亜鉛電解

(九州工大) 相良 学

熔融亜鉛鍍金から副生される硬亜鉛を陽極としてこれを苛性浴電解で精製すると同時に亜鉛電鍍に利用しようとするこの研究では、純亜鉛陽極を比較の対象として硬亜鉛陽極の特性を調べ、かつ不純物として硬亜鉛中に含まれている鉄、鉛、錫等の添加効果を吟味し、他方この苛性浴に適切な電解液の組成および電解の諸条件を定めることを主眼として種々の実験を試みたものであるが、純亜鉛陽極では海綿状電着ならびに低電流密度のために殆ど実用的成果が見出されぬのに反し、硬亜鉛陽極では概ね

| | | | | |
|----------------|---------------------------------------|-------------|------|----------|
| 浴組成 | Na_2ZnO_2 | 40 ~ 50 g/l | 浴温 | 50°C |
| | NaOH | 120 g/l | 機械攪拌 | 5M/min/l |
| 電流密度 (D_k) | 4.5 ~ 5.5 A/dm ² , 電源 交流併用 | | | |

のような条件で電着効率90~92%, 所要電力 D.C. 550 KWH/T.Zn となり、特に鋼材の防食的薄メッキ用(12μ)としては有利に活用出来る見込を得た。

これらの実験結果を要約すると次のようである。

- (A) 電着効率と析出状態から見て浴中の亜鉛濃度は10g/l 以上を必要とするが、純亜鉛陽極では15g/l 以上に保持し難いのに硬亜鉛陽極は陽極溶解が優れているためか20g/l 以上に保つことも容易であり電流密度をより高くし得る。他方苛性濃度はいずれの亜鉛陽極についてもNaOH 3N附近において効率の最大値が現われる。
- (B) 亜鉛陽極に添加された金属の効果は鉄および錫では多少電着状態の改善が認められるが電着効率の向上には殆ど役立たない。その点鉛は頗る効果的で海綿状析出を防止して電着効率をたかめ、乳白ないし灰白色の光沢ある緻密な電鍍面を形成する。このような鉛の添加効果は陰陽両極の分極状況から判断して陽極不働態化の抑制や陰極分極の助成によるものと思われる。
- (C) 一定亜鉛濃度に対する電流密度と電着効率をたかめるには浴温の上昇と攪拌が勿論有効であるが、さらに電着状態の改良には4 cps の矩形波交流を直流通電の $\frac{1}{12}$ だけ併用した場合がよい。また均一電着性も一般に良好で膏化浴のそれに匹敵しうるようである。

B205 クロレートセルの電流効率に就いて

(保土谷化学郡山工場) 諸隈 巧・吉田博之

Vivion de Valera はクロレートセルに就いての Förster 等の理論を定量的に展開して電流効率に就いての式を発表して居るが、我々は実用電解槽に就いてこの式が適用出来ることを確かめ更に運転条件と電流効率の関係を検討したのでその結果を報告する

Valera の式

$$1 - \phi = K_2 \left\{ \frac{2}{3} \right\} B^1 P \left\{ \frac{2}{3} \right\} A / 2 \left\{ \frac{1}{3} \right\} k^1 \left\{ \frac{2}{3} \right\} C \left\{ \frac{2}{3} \right\} f_1 \left\{ \frac{2}{3} \right\} P_0 \left\{ \frac{2}{3} \right\} \cdot V \left\{ \frac{1}{3} \right\} I \left\{ \frac{2}{3} \right\} H^+ \left\{ \frac{2}{3} \right\}$$

 ϕ : 電流効率 K_2 : 次亜塩素酸の解離定数 B^1, k^1 : 温度, 塩類濃度等に依る定数 P/P_0 : 溶媒の活量係数

$$C = 60 / F = 6.218 \times 10^{-4}$$

 f_1 : 食塩の活量係数 I : 電流 (Amp) U : 有効体積 (l) A : 陽極表面積 (cm^2)

$DA = 15 \text{ Amp} / dm^2$ に於ける運転条件と電流効率の關係に就いて検討した結果電流効率が最高になる範囲は

温度 48~50 °C

pH 6.5~6.7

食塩濃度は 2.5~3.0 mol/l である。

B206 二酸化マンガンの電解に関する2, 3の考察

(鉄興社山形工場) 田中賢三郎

現在、電解二酸化マンガン製造の陽極材としては、鉛あるいは人造黒鉛が使用されている。我々は第三の陽極材として、Ti プレートの使用を試みた。Ti 陽極は電解中、陽極酸化により不働態化する欠点を有し、電圧の上昇を招き長時間の電解が困難であるとされていた。Ti プレートの表面を処理する事と、電解浴のMn 濃度2~3%、硫酸濃度2~3%で電解温度85℃以上、C.D. 1.0 A/dm² 前後の条件で、浴電圧3V以下で200時間以上の長時間電解を可能ならしめた。

得られたMnO₂は、C, Pb を含まない高品位のもので乾電池に使用した際の放電容量においても高性能のものであった。

B207 低塩化ハフニウムの電解製造

(名工試) 桐原朝夫・中川一兵・永田興三

目的 チタン、ジルコニウム、ハフニウム等を電解精製する場合浴塩中に低価塩を生成させてこれを媒介として精製電解を行う。これらの低価塩の製法としては金属と塩素ガス、塩素水素混合ガス、または塩酸ガス等によつて製造する方法、および正価塩をこれらの金属、マグネシウム、ナトリウム等によつて還元する方法が試みられている。演者らはハフニウムについて金属と塩酸ガスとの反応に電解還元を併用する方法について検討を行った。

方法、結果 浴塩としてはKCl を用い、まず陰極にHf 陽極にMo を用い諸条件の検討を行った。Hf の反応量と温度の関係を求め800~900℃が適温であることを認めた。Hf と Mo は850±10℃のKCl 浴において1±0.2Vの起電力を示すが、この起電力に対し0.6V迄の電圧を加え定電圧電解を行った結果Hf:Moの面積比3:1において加える電圧0.2~0.4Vの範囲で低価塩の生成が顕著に認められ、Hf の反応量は電圧の増加と共に減少する。またMo の反応量はわずかながら増加を示した。Hf と Mo の面積比に対するHf の反応量の関係は850℃にて加える電圧を0.4Vとした場合

B207
B208

Hf:Moが2:1~3:1がHfの反応量が多く5:1ではHfの表面が皮膜によりおくれられ反応量は減少する。

以上の結果にもとずき陰陽両極ともHfを用いて850℃に於てKCl浴中にHf 0.6%の低価塩を含む浴を製造することができた。

B208 塩化銀電極の電極反応による食塩水の電解濃縮

(名工大) 古見信一

イオンの輸率測定に於けるHittorf法は電極反応による溶液の電解濃縮に就いての直接利用であるが、両電極室を引き離して電解槽恒数の大きな容器中で両イオンの拡散による濃度差の減殺を防止して電解を行うため、濃縮効率は非常によいけれども電流密度は非常に小さいので、多量の液を能率的に濃縮しようとする工業目的に適しない。銅電量計は硫酸銅溶液を稀薄にして比較的大きな電流密度で使用すれば、陽極で濃縮された溶液が自然に流下して槽底に溜まることは周知の事実である。本題はこの現象を塩化銀電極を用いて食塩水の濃縮に応用する目的のものである。

アルカリやその塩類や酸では陽イオンに就いての可逆電極は一般的に得られないので陰イオン可逆電極を使用しなければならない。この陰イオン可逆電極は反応物質の厚い層をもった電極を作ることは仲々困難であり、また充分化成された電極でもその電気抵抗は陽イオン可逆電極のように小さくないので、上の硫酸銅溶液の場合のように容易に濃縮現象は認められない。それで電極反応による電解質溶液の電解濃縮の工業的応用はあまり省られなかつたと思われる。

二枚の銀板を電極として重クロム酸加里、過マンガン酸加里、あるいはオキシフルを加えた塩酸溶液中で電流を通ずれば、純塩酸溶液中の場合に較べ比較的容易に電解を継続せしめる事ができる。漂白粉を炭酸曹達で処理したジャベル水中ではもつと低い給電圧で長時間電解を進行せしめ得る。陽極には塩化銀と共に多量の酸化銀ができていくがこれを取り出し純塩酸溶液中で電極を逆にして電解を行つて化成して行く、この操作を繰り返して化成された滑かの表面をもつた厚い層の反応物質を持った塩化銀電極が得られる。

このような電極板の細長いリボン状のものを1~2mmの間隔に並べつ置きに連結して両極となし、垂直に立てた細長い電解槽中に入れ電流を通じて食塩水を電解する。両極は可逆電極で起電力は0だから化学変化は起こらない。極反応物質が陰極に欠乏し給与電圧が昇りかけたら極を自動的に切り替え電流を逆に流すよう装置すれば、陰極に濃縮・陽極に稀薄液ができ対流して上下の方向に液に濃度勾配を生ずる。但し硫酸銅溶液の場合のように濃縮液の流下が迅速に進行せず従つて濃度勾配も小さいので相当深い槽を用いることが要請される。本報告は以上の事柄に就いての実験結果の概要である。

B209 水銀法アルカリ電解槽における黒鉛陽極消耗 についての基礎実験(第一報)

(呉羽化学錦工場) 中野泰雄

1. 実験目的 陽極カーボン消耗に影響を及ぼす要因は次のようなものである。(1)電槽温度、(2)塩水中SO₂濃度、(3)電流密度、(4)電極ガス抜孔加工法、(5)塩水NaCl濃度、(6)塩水pH、(7)その他。この中、塩水NaCl濃度および塩水pHは、その変動範囲は小さく、またその影響も小さいと考えてよい。したがつて、(1)、(2)、(3)、(4)の各項の要因の陽極カーボン消耗に及ぼす影響の大きさを調査する目的で小型実験電槽を用い実験を行なつた。
2. 実験の概要 前項の各要因について直交配列表を利用して実験計画を組み、各要因間の関係を調査した。

B210 白金鍍電極について

(慶大工) 山本博信・国分可知・武井 武

白金電極の代用として、広汎な用途を有する電極を開発する目的で、白金鍍電極を作製し、それについて二三の特性を調べた。

- (1) 白金鍍電極の製法： 優れた白金鍍電極をうるためには、素材、電鍍浴組成、その

他の電鍍条件の選定が問題になる。従来から知られたものには、磷酸塩添加浴, diamino-nitrite 浴, sulphato-dinitro 浴, 素材としては, W, Ti 等がある。

演者らは、まず素材として、磁性酸化鉄、炭素、黒鉛等を選び、塩化白金酸を主体とした簡単な組成をもった電鍍浴について研究を進めた。そして、これら素材に対して光輝な白金鍍をうる条件を求めするために、塩化白金酸に各種の塩、酸またはアルカリを添加してその電着状態を観察した。その結果、 Na_2SO_4 添加浴を用いた場合に最も良い電着がえられることを見出した。そして、この電着機構を究明するために、分極曲線、ならびにポーラログラフ法を用いてこの陰極還元過程を調べた。その結果分極曲線からは、前報に述べた NaCl 添加の場合と類似した三段の還元過程を認め、また Na_2SO_4 支持塩によるポーラログラフからは、2段の白金還元波を認めることが出来た。

(2) 白金鍍電極の電気化学的特性： 新しくえられた白金鍍電極の電気化学的特性を調べるため、まず陽極としての特性を吟味した。すなわち、塩素酸ソーダを、工業的電解製造法に条件で電解し、その分極曲線、および陽極酸化効率を調べた。その結果、分極曲線からは、白金極に比べて特に低電流密度では異った挙動を示すことが観察された。また NaClO_3 の酸化効率に関しては、 30°C 、 $40\text{ A}/\text{dm}^2$ の電解条件下では、白金鍍炭素および白金鍍黒鉛電極の場合には、極の消耗が激しく、その効率も低い、しかしながら、白金鍍磁性酸化鉄電極の場合には、腐食も殆んど認められず、白金極とは同程度に高い約80%の効率で電解しうることを認めた。

B211 酸化鉄の時効変化

(東京電気化学) 今岡保郎・並河 守
(東工大) 星野 愷

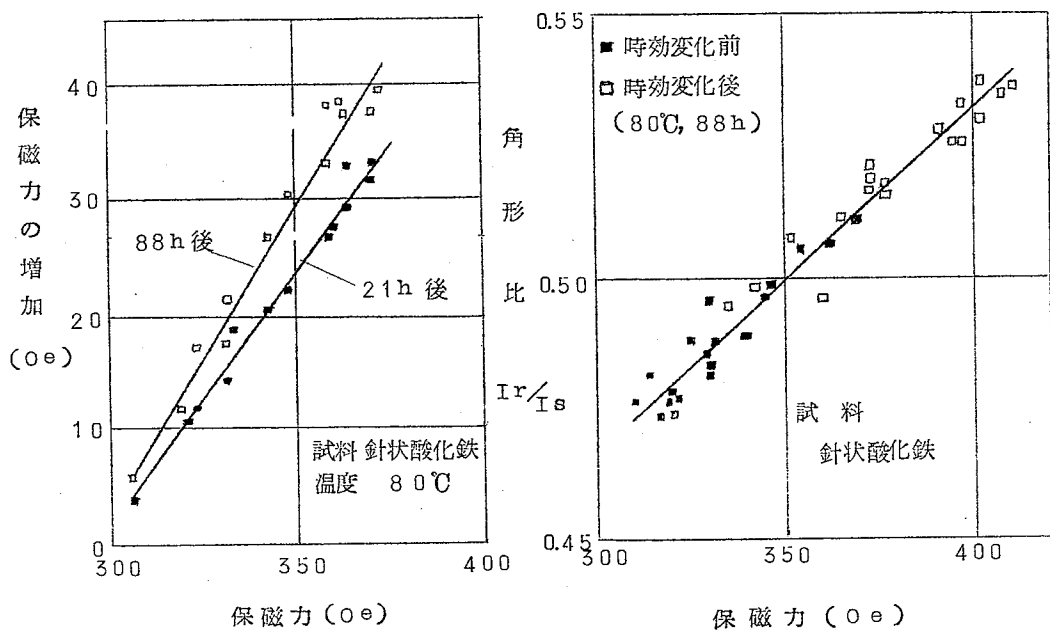
磁気記録体として汎用されている微粉末 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、一度 Fe_3O_4 の状態を経て製造されることが多い。われわれは Fe_3O_4 を空気中で酸化し $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とする反応について系統的研究をすすめてきた。とくに酸化過程にともなう磁性の変化については、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ まで酸化していない中間状態の酸化鉄が異常に大きな保磁力を示すことを見出した。¹⁾ その後引続いて研究をすすめたところ、中間状態の酸化鉄の磁性が時効変

化をおこすことも認めた。

Fe_3O_4 が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ まで変化しない状態で酸化を停止させ、これを室温に放置すると徐々に保磁力が増加する。この増加速度は試料を高温に保存することによって大きくなるが、試料の酸化の程度によってある一定値に落ちつく。実験には針状 Fe_3O_4 (出発原料は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、粒状 Fe_3O_4 (出発原料は硫酸第一鉄の焙焼により製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を用い、酸化の程度による保磁力の変化量、保存温度による保磁力の増加速度などを実験検討した。

保磁力の増加量を試料の化学分析値に対応してみると、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が 0.15 ~ 0.2 の範囲で最も大きくこの範囲から Fe_3O_4 側と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 側に偏るにつれて次第に減少し、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では時効変化が観察されない。時効変化の原因はいろいろ考えられるが、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が不安定な分布状態にあり、また格子中に陽イオンの空位が存在するため、熱によって Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が移動をするのではないかと考えられる。

1) 化学関係学協会連合秋季研究発表会講演要旨集 p.91 (1961)



B212 コバルトを含む磁性酸化鉄

(東工大) 佐藤 実・横山祥司・星野 愷

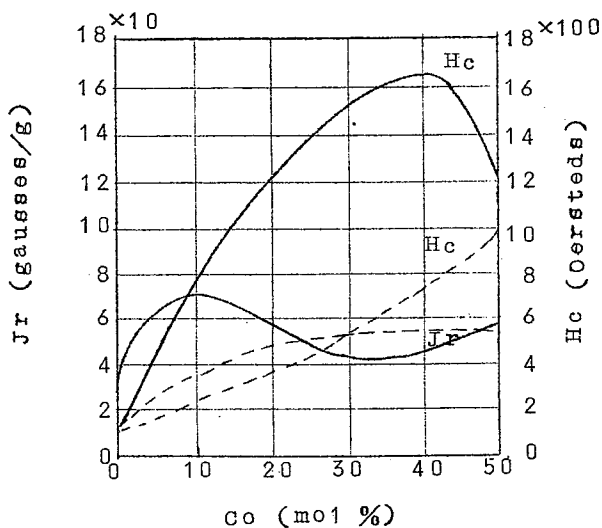
高密度録音方式あるいは接触磁気印刷方式などの開発に伴い、磁気録音材料として従来広く実用されてきた Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末などよりも一段と勝れた磁性を有する新しい材料が要求されている。このような目的に副うために高磁束密度、高保磁力の磁性粉末として、上述の酸化鉄の鉄の一部をコバルトで置換した材料について行なつた実験結果について報告する。

前報においては $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)の形の磁性粉に着目し、 x の変化に対してその合成条件を吟味して、得られた磁性や示差熱分析におけるピーク温度のずれなどとの関係を明らかにした。

本報ではマグネタイト型の $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粉末を空气中で加熱、酸化した状態のものについて種々の検討を行なつた。コバルトの添加量を変化した試料についての磁気特性の一例を図に示す。破線は酸化前の試料、実線はこれを 400°C 、1 hr. 空气中で酸化したものについての測定結果で、酸化によりかなり磁性が変化する。たとえば保磁力はコバルト添加量と比例的でなくなり、40mol% 附近に極大が表われている。

またこの試料についてのX線分析の結果では、コバルト添加量のいかに拘わらずスピネル型結晶構造を示し、格子定数は微量のコバルト含有とともに急減して1 mol% 近辺で極小となり、それ以上では漸増の傾向を示す。

さらにこの材料の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 型への転移についても検討する予定である。



B213 銅フェライトの生成について

(東京電気化学) 山崎貞一・宮沢照佳
(東工大資源研) 清水義勝・舟木好右衛門

目的 塩化鉄を高温で酸素分解してえられる酸化鉄は高純度微粒子のものであるが、この新しい酸化鉄を用いてえられるフェライトの生成過程ならびにその諸性質を検討することを目的とし、まず銅フェライトの生成についておもにその生成過程の検討を試みた。

方法 市販最純の酸化銅と新しい酸化鉄とを $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比1:1, 1:1.25, 1:1.5, 1:2, 1:3にて混合し、これを各温度2hr, 半密閉型電気炉にて焼成後水中急冷, 大気中急冷または炉内徐冷などにより冷却し、その結果をX線により検討した。なお示差熱分析によりその変化を比較した。以上と平行して市販の酸化鉄についても同様な検討を試みた。

結果 いずれの場合も焼成温度700℃程度からわずかに磁性が認められ、X線図において銅フェライトの生成を示す。800℃以上ではフェライト生成がほぼ終了する。ただし1000℃, 2hr 焼成においてモル比1:1ではCuOがわずかに未反応として残り、モル比1:1.25では原料の未反応物は認められない。このことは生成したフェライトに Fe_2O_3 が溶解していることを示す。さらにモル比1:1.5を1100℃,

B213
B214

2hr, モル比1:2を1200℃, 2hr, モル比1:3を1300℃, 2hr 焼成の場合, 水中急冷では3者とも銅フェライトのみ生成し, 過剰の Fe_2O_3 の存在を示さない。これらの炉内徐冷では銅フェライトと共存して相当量の Fe_2O_3 が現われる。このことは高温において銅フェライトに溶解した Fe_2O_3 が徐冷により析出することを示す。なお CuO が過剰に存在する場合は銅フェライトに溶解しないで, 1050℃以上で Cu_2O となり, これが徐冷中に $CuFeO_2$ を生成する。一般に銅フェライトは水中急冷では立方晶形, 大気中急冷では立方晶形と正方晶形が混在し, 炉内徐冷では正方晶形が生成する。

B214 $CuFeO_2$ の生成 について

(東京電気化学) 山崎貞一・宮沢照佳
(東工大資源研) 清水義勝・舟木好右衛門

目的 CuO と αFe_2O_3 との混合焼成の場合, 大気中1100℃程度においてわずかに $CuFeO_2$ の生成することが認められた。このものは銅フェライト生成のためには負の条件であるが, これの生成を避ける条件を検討し, さらにこのものの純粋にえられる条件を明らかにした。

方法 CuO/Fe_2O_3 モル比1:1, 1.5:1, 2:1にて混合し, 大気中, 窒素気流中またはアルゴン気流中で焼成を行ない, これを水中急冷, 大気中急冷または炉内徐冷によりその結果をX線により調べた。また CuO を窒素気流中で1000℃焼成を施して Cu_2O をえて, これと αFe_2O_3 とを混合して検討した。

結果 大気中焼成においては CuO/Fe_2O_3 モル比1:1の場合, 1000℃, 2hrでは CuO がわずかに残るが, これを1100℃に上げると銅フェライトと共存して, 水中急冷では Cu_2O が認められ, 炉内徐冷では $CuFeO_2$ が生成する。このことはモル比1.5:1および2:1の場合にもみられる現象であり, 過剰の CuO は高温では Cu_2O となり, これが徐冷中に銅フェライト中の Fe_2O_3 と反応して $CuFeO_2$ を生成するものと考えられる。

窒素気流中ではモル比1:1の場合, 700℃, 2hr 焼成にて混合原料は大部分反応して, 相当量の銅フェライトと共存して $CuFeO_2$ の生成がみられる。これと同じ条件で

の大気中焼成と比べて、銅フェライトの生成する温度が低くなることが認められた。さらに温度を上げると、 CuFeO_2 の量は順次増大し、 1000°C 、2hr 炉内徐冷では少量の銅フェライトおよび Fe_2O_3 と共存して大量の CuFeO_2 が生成する。モル比2:1の場合は純粋に近い CuFeO_2 がえられる。また $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比1:1を 1000°C 、2hr 焼成においても CuFeO_2 がえられる。

以上の処理と平行してアルゴン気流中の場合もほぼ同様な結果がえられている。

B215 電子写真用酸化亜鉛に対する吸着分子の影響

(東工大) 榎 勇・土屋義光・山口隆司・井上英一

電子写真用感光材料に用いられる酸化亜鉛の光導電性は表面に吸着する分子の性質に強く依存している。たとえば、化学吸着した酸素(O_2^- , O^-)の作用についてはある程度明らかにされているが、他の分子については殆ど知られていない。演者らはいくつかの電子受容性の分子について、その吸着と光導電的性質への影響を調べた。

方法 吸着分子として、クロロアニル、ヨウ素、キノン、ヒドロキノン、無水フタル酸、トリニトロベンゼンを選び、酸化亜鉛微粉末(メルク製、純度99.9%、粒度 $0.1\sim 0.3\mu$)に吸着させた。これにシリコン樹脂および溶媒(トルエン)を加えボールミルで分散させ、ガラス板($18\times 18\text{mm}$)上に塗布したものを光導電測定用の試料(極間距離 5mm)とした。

またほぼ同様に処理したものをアルミニウム薄膜上に塗布して表面帯電および減衰測定用の試料とした。

光導電測定は振動容量型電位計(タケダ理研製TR-81)を使用した。試料は乾燥した空气中に約1時間放置させ、暗電流および光電流を測定した。光源として写真用白色電球(150W)その他を使用した。

帯電および減衰測定は試料の表面にコロナ放電によって負電荷を与え、回転セクター型静電場測定器(小林理研製E1401型)により、初期電位、暗減衰および光減衰を測定した。光源として写真用白色電球(150W)、超高圧水銀灯を使用した。

B215
B216

結果 光導電については、クロロアニルの場合、吸着のため分散系に加えた濃度を酸化亜鉛に対し、0.01, 0.1, 1.0 w%と増加させると暗電流 (I_d) は増加し、光電流 (I_p) は減少した。また暗電流に対する光電流の比 (I_p/I_d) も添加濃度の増加とともに減少することがわかった。ヨウ素分子を吸着させた場合も大体同じような結果が得られた。

また帯電および減衰については上の吸着分子の添加により酸化亜鉛のみの場合に較べて初期帯電量は減少し、暗減衰速度は速くなり、光減衰の速度は遅くなることがわかった。

他の2, 3の電子受容性分子についても検討を加え、それらを併せて機作の考察を行なう。

B216 四塩化ケイ素の還元条件と析出結晶の状態

(東工試) 中川雅直・氏家誠一

1. 四塩化ケイ素の水素還元における不純物の動向が還元条件によつて左右されることを先に報告した。(36年秋季大会)。しかし不純物による汚染は還元中だけではなく、生成したケイ素をフッ酸で洗滌する際にも起り、結晶が大きく良く発達したものと、場合には汚染が少いものと考えられる。

本報告はケイ素の結晶の発達しかたに及ぼす還元条件の影響について調べた結果である。

2. 内径5または10mmの石英管を用い、それを長さ28cmの電気炉に挿入し、反応温度900~1200°C, $H_2/SiCl_4$ のモル比約10~250, 流速5~15^l/hr, 反応時間30min~24hrの範囲の種々な条件で還元を行い、析出したケイ素の発達状況を調べた。

3. 一定温度では析出結晶の大きさおよびその発達程度は主としてモル比および流速の両者によつて左右され、次のことが知られた。すなわちモル比が大きくなると発達が良くなるが、結晶の大きさはモル比が余り大きくなるとかえつて小さくなる。流速はあまり速くない方が良いが、著しく遅くなるとかえつて結晶面の発達が良くない。この

ような現象は析出の速さと析出する領域の拡がり方との両方の影響によるものと考えられた。

さらに反応管の入口の近くに生成したケイ素は不純物による汚染が多いものと思われたので、900～1000℃で予備還元を行った場合の検討結果について述べる。

B217 五塩化タンタルのナトリウムおよびマグネシウムによる還元

(金材研) 佐伯雄造・大森梧郎・中村康二

目的 演者らは従来より塩素製錬法による純金属の製造に関する一連の研究を行なっているが、この研究は五塩化タンタルをナトリウムあるいはマグネシウムで還元してタンタルを製造するさいの基礎となる、五塩化タンタルとナトリウムおよびマグネシウムとの反応の機構を明らかにする目的で行なつたものである。

方法 まず $TaCl_5 + 5Na = Ta + 5NaCl$, $2TaCl_5 + 5Mg = 2Ta + 5MgCl_2$ なる反応について熱力学的考察を行なつた。つぎに、ナトリウムをアルゴンふん囲気のもとで各所定温度350, 380, 400, 600, 700, 800℃に加熱保持しておき、これに気状五塩化タンタルを送り、五塩化タンタルとナトリウムとの反応について熱分析の実験を行ない、さらにそれぞれの反応生成物の状態について観察した。また一方、650, 800℃にそれぞれ加熱保持したマグネシウムと五塩化タンタルとの反応について、ナトリウムの場合とほぼ同様な実験を行なつた。

以上の実験結果にもとづき、さらに進んで、温度800～830℃においてナトリウムおよびマグネシウムに対して所要量の25, 50, 100%の五塩化タンタルを反応させ、それぞれの生成物の反応管内における状態を観察した。

結果 五塩化タンタルとナトリウムとの顕著な反応は400℃付近より開始するが、食塩の融点800℃以下の温度ではその一部が反応するのみで、その後の反応は見掛け上中止してしまうが、800℃以上の場合には反応は連続的に進行し完結する。また、五塩化タンタルとマグネシウムとの顕著な反応は約650℃以上で開始するが、塩化マグネシウムの融点712℃以下の温度ではその一部が反応するのみで、その後の反応は見掛け上中止し、712℃以上の場合にはこの反応は連続的に進行し完結することなどを明らかにし

た。

さらに、五塩化タンタルのナトリウムおよびマグネシウム還元反応の反応管内での進行状況、および還元生成物の状態などについて若干の知見を得た。

B218 ポーキサイト溶解工程の熱収支に対する考察

(昭和電工・横浜) 佐藤長生

バイヤー法におけるポーキサイトの溶解条件はその鉱石中のアルミナ形態に依つて著しく異なる。すなわち三水和系ポーキサイトは易溶性であるため低アルカリ濃度、低温、低圧であるが、一水和物系ポーキサイトでは比較的高いアルカリ濃度、高温、高圧を要する。これ等ポーキサイト形態に対する溶解条件は文献等によつて既に知見される所である。

一方この工程はバイヤー法の中で最も大量に蒸気熱源の投入が行われているプロセスである。すなわちアルカリ液とポーキサイトを所定の溶解条件迄加熱する伝熱プロセスでありこの方面における単位操作の改善およびプロセス設計の開発に多くの努力が注がれて来た。

然るにこの工程に対する熱プロセスの根底である所の熱収支の解析についての知見は未発表の状態である。以下溶解工程の基本熱収支の解析方法について概説し熱収支上からみたこのプロセスの本質を示す。

内容：

I 全熱収支の構成

- (I-1) 基礎条件の設定
- (I-2) アルミナ水和物の溶解反応熱の挿入
- (I-3) 放熱損失の推定
- (I-4) 回収蒸気の推定
- (I-5) 単位生産当りの蒸気消費の推定

II 単位蒸気消費量に及ぼす主要因子の考察

- (II-1) アルカリ液量と温度
- (II-2) 溶解工程の放熱損失
- (II-3) 単位蒸気消費量の改善進歩

C

C 101 誘電率の研究 I
— 誘電率と分子の実体積との関係 —

(関東学院大工) 嘉村祐一・(共立薬大) 岡松須美

無極性物質の誘電率に関する理論は Clausius - Mosotti 等の局所場の理論とその拡張及びその他一、二を数える程度に過ぎない。演者等は Faraday の古典的な考え方に基ついて分子を一々の導体球と見做し、これに電磁気学の計算法に従って電気容量の並列直列の計算を施して次の如き基本式を得た。

$$\epsilon = x^3 / (1-x) + 1$$

ここに ϵ は誘電率, $x^3 = 1\alpha$ の立方体中分子の占めている実体積

$$\text{従って } x^3 = N \cdot d / M \cdot V_m$$

N : アヴォガドロ数, d : 密度, M : 分子量

V : 分子の体積

例えば食塩に於ては Na^+ 及び Cl^- の半径を夫々 $R_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$, $d = 2.16$ とすれば 計算による $\epsilon_{\text{CaI}} = 5.70$ となり 実測値 5.77 (Smyth), 5.30 (水島) 及び 6.12 (Lange) の平均とよく一致する。その他多くの実測値と此の式による計算例の比較を行う。

Clausius - Mosotti の式に於ては分極率を以て誘電率の成因となしている。これに対してこの実体積理論は

誘電率の成因を分極に置く事には変わりはないが、その分極を分子 (又はイオン) の体積の関数と見做し、誘電率はその分子 (又はイオン) の種類にかゝらず電極間を占めている実体積とその並び方によって求められる。

と云う関係を示している。従って此の式によると誘電率は他の物理定数と同様に分子量, アヴォガドロ数, 密度及び分子の大きさから求められる様になった事が一つの特徴であり又これまでイオン結晶に於て Lorenz - Lorentz の式と Clausius - Mosotti の式の不一致を説明するために原子分極なる概念を持ち込んでいるが、実体積式に於ては気体, 液体, 有機結晶体と全く同様にイオン結晶体に於ても何等特別な概念を導入しなくても、イオンの実体積によって自然に ϵ が算出出来る事は興味がある。

又具体的な分子の体積が誘電率 ϵ の中心問題となって来るため、後に展開する双極子能

率測定の様により Debye の式の純溶媒に於ける矛盾、高圧ガス(炭酸ガス等 300 気圧近傍に於ける)の異状現象を解明する手掛りを得た。

以上実測と計算例より幾多のデータを掲げ実体積式について御指導御批判を仰がんとするものである。

C 102 誘電率の研究 II

一 高圧気体に於ける誘電率の異状現象について一

(関東学院大工) 嘉村祐一・(国際基督教大)野路雅英

誘電率の研究 I に於て誘電率 ϵ の成因は具体的な分子の大きさによるものである事を明かにした。従って極板間に存在する分子の数が固体液体の如く極めて密度の高いものから低圧(高圧に対して標準状況等の意)に移る中間に於て電気力線が分子に達せず相手の極板に直通するものが生じて来る。即ち分子密度を変化させると実体積式に於て

$$\epsilon - x^3$$

の関係に変曲点を生ずる。これは電気力線の彎曲を考慮に入れて計算した密度の高い時の式(1)と低い時の式(2)の交点として求められる。

$$\epsilon = x^3 / (1 - x) + k_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$\epsilon = x^3 / (1 - x) + 1 + k_2 \dots\dots\dots (2)$$

その交点は $x^3 \doteq 0.06 \text{ cc } 1 \text{ cm}^3$ 即ち $\epsilon \doteq 1.2$ 近傍に於て起る事になる。

標準状況に於ける炭酸ガスの ϵ は

$$\epsilon = 1.00095$$

故に標準状況に於ける $x^3_0 = 4.0 \times 10^{-4} / \text{cm}^3$

従って大体 150 気圧(50℃)の処に ϵ の屈曲即ち分極の極大を生ずる事が首肯される。

さて演者等は上述の理由により大なる分子は小なる気圧で分極の極大の生ずる事を予想し pentane を用いて実測した所 80 気圧で予想通りの極大を生じた。これは分極の極大値を示す理由の解明になると共に実体積理論の妥当性を証明するものとする。

此の実測に於て諸種の物質を気体状態にして 350 気圧の高圧を発生させる事及び高

圧電極槽より導線を引き出す方法に若干の工夫を行った為、具体的な実験方法も併せて発表し御批判を仰ぎたい。

C103 誘電率の研究Ⅲ

— 粉体法による誘電率の測定 —

(関東学院大工) 嘉村 祐一・(国際基督教大) 渡橋 晋也・永谷 静一
(ミツワ化学研) 仁科 哲夫

高压気体に於ける異状現象は密度の変化に伴う誘電率の変化が Clausius-Mosotti の式に正確に従わない事を示している。粉体として測定する見掛けの誘電率及び有機溶媒(こゝでは一応無極性溶媒としておく)の誘電率は、密度に於てこの高压気体の屈曲点より更に高い高压の領域に該当する。従って密度の高まる事によって分極率は次第に小さい方に偏って行く為この Clausius-Mosotti の式を粉体法に利用する場合固体そのものの ϵ の測定値より小なる値を示すのである。

実体積式に於ては電気力線の彎曲による補正式が次の如くに与えられている。此の式と Clausius-Mosotti の式に関し Heptane について温度変化に対する分子体積の変動と分極率の変化を比較した処実体積式は温度に無関係一定であるに対し Clausius-Mosotti 式による分極率は温度の上昇と共に下降した。又炭酸カルシウムの粉体を電極内に於て次第に密度を高め密度とイオン体積及び密度と分極率との関係を求めた処前者は殆んど一定であるに反し後者は著しく偏差を生じた。

従って便利な粉体法により固体の誘電率を求めるには実体積式が Clausius-Mosotti 式に比して非常に妥当な式である事が判明したと同時に Clausius-Mosotti 式は測定の対象がイオン結合であろうと否にかゝらず $2 < \epsilon < 10$ 程度の領域に於て相当の差違の存在する事を認める事が出来る。

講演は実体積式を利用した多くの固体の誘電率について述べ、又これ等の測定によって明らかになった粉体に於ける結晶水、付着水の誘電的性質に関してやゝ詳細に述べる積りである。即ち一定量の物質を加熱しつゝ誘電率を測定して行く場合始めに明らかに付着水と思われる誘電的变化を示し高温に於て結晶水に対応する誘電的变化を示す。又水分を含

む物質を乾燥させつゝ ϵ を測定する時付着水と結晶水の区別も明らかにし得る事も興味のある事で此の方法についても触れる積りである。

C 104 誘 電 率 の 研 究 IV

— 誘電率より求めた原子の体積とその加成性について—

(関東学院大工) 嘉村祐一・(国際基督教大) 川城一枝

誘電率の研究 I, II, III に於て述べた様に分子の大きさより誘電率を算出し得る事が明らかになった。従って逆に誘電率 ϵ が測定によって与えられる場合分子の大きさが計算によって求められる筈である。又次の双極子能率の測定で述べるが実体積式も分子の大きさが基礎となって来るため、ここに ϵ より求める分子の大きさの計算法と計算結果について述べる。初めパラフィン系の各分子の ϵ より夫々の分子の大きさを求め、それらの分子の差より $-\frac{H}{C-F}$ の大きさを計算する。次にシクロヘキサンの大きさを計算してnヘキサンとの差から水素原子のこの種の結合状態に於ける大きさを求め

$$V_H = 0.15 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

を得た。この水素の大きさを手掛りに炭素の大きさを求め

$$V_C = 0.56 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ となった。同様な方法で}$$

$$V_{O_2} = 0.30 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$V_{Cl} = 1.10 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$V_{O} = 4.69 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

等を求めた。これら原子の体積は同様な結合の仕方を行っているものに対しては加成性が成り立つことも判明した。

目下多くの物質についてその原子の体積を測定し、他の物理的方法による測定結果と比較検討中であるが、その中双極子能率の測定に是非必要な数種類の原子の体積について述べその加成性に関して検討を加えたい。

C105 誘電率の研究 V
一 双極子能率に対する溶媒効果の再検討一

(関東学院大工) 嘉村祐一・(国際基督教大) 高橋公子

無極性物質に対して Clausius - Mosotti の式に相当する実体積式を以上 4 報告に於て述べてきた。この項に於て改めて有極性物質の誘電率について述べる。実体積の立場から計算の結果 $\epsilon_m = x^3(1+m)/(1-x) + 1$ …………… (1)

を得る。この x^3 は既に幾度も説明した通り 1 cc 中の分子の実体積で

$$x^3 = \frac{d}{M} N V_m \dots\dots\dots (2)$$

であり m は $m = \frac{\mu^2}{\pi k r^3 T} \dots\dots\dots (3)$

である。但し μ : 双極子能率, $m = 1.38 \times 10^{-16}$ エルグ/ T° (ボルツマン定数), r : 分子半径, T : 絶対温度である。従って(3)より μ を求めると

$$\mu = 2.08 \sqrt{m r^3 T} \times 10^{-8} \dots\dots\dots (4)$$

(1)式に於て $m=0$ とすれば $\epsilon_1 = x^3/(1-x) + 1$ となりこれまで幾度も用いて来た無極性物質の実体積式となる。従って実際には電気力線の彎曲による補正式を用う。これは既にグラフになって居り分子の構成原子が解り、その存在する状態の比重が求まれば直ちに ϵ を得る。今 ϵ_m を実測すれば

$$\epsilon_m = (\epsilon_1 - 1) / (m + 1) + 1$$
$$m = (\epsilon_1 - 1) / (\epsilon_m - 1) - 1$$

m が求まり、従って(3)式より双極子能率 μ が計算される。この際 r^3 は分子の体積が求まっている故実効半径としてその分子の形状如何にかかわらず $r^3 = \frac{4\pi}{3} V_m$ より計算する。

さて実体積の立場から Debye の式を考察するとき

$$(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) = \frac{4\pi}{3} n (\alpha + \mu^2 / 3kT)$$
$$= 4\pi n \alpha / 3 + 4\pi n \mu^2 / 9kT$$

$\alpha = r^3$ とおき得る故右辺第一項は 1 cc 中の分子の体積となり更にこれに容積に相当する量を加える事は実体積の立場から不可能となる。ここに実体積式に於ては双極子能率による増加量を電荷の増加と仮定し求めた式が(1)である。従って Debye の式とは稀薄な気体状態に於ては一致するが色々と異なる傾向を示して来る。例えば東氏はこの Debye の式を変形した Kumler 式を用い、ヘキサン、ベンゼン、二硫化炭素及びエーテル等の溶

媒により、双極子能率を測定し溶媒による μ の変化によって溶媒効果を論じている。実体積式を用いて μ を測定した処Kumler式の如き規則的な溶媒効果は認められなかった。従ってこの溶媒による μ の変化の傾向は、Kumler式と実体積式の根本的な相違点であるように思われる故両式による計算結果を示し両式の相違点について論じたい。

C106 誘電率の研究 VI

— 双極子能率測定に対する実体積式の応用 —

(関東学院大工) 嘉村祐一 (東北薬大) 富沢宏 (昭和電工中研) 伊東正朝

誘電率の研究 V に於て詳細に述べた様に実体積式による双極子能率の計算は溶媒の誘電率 ϵ の大きさに無関係に求められる。

例えば安息香酸をエチルアルコールの溶液として誘電率を測定して行けば $\Delta\epsilon$ は濃度の増加と共に負数を示す。従ってKumler法では P_{∞} の第一項が負数となり比重の項の第二項を加算しても負数となり、結局双極子能率は虚数として求まる事となり計算不能である。然しながら実体積に於いては溶解した状態に於て百分に換算された溶質の誘電率を用いて μ を求める為、溶質同志、溶質と溶媒及び溶媒の会合状態が濃度によって変化を起さない場合計算する事が出来る。従って以上の安息香酸の μ を計算した結果

$$\mu = 1.72 D$$

を得た。これを文献値 1.78 D (チオキサン溶媒 30℃)

$$1.71 D (\text{同上 } 25^\circ\text{C})$$

に比較して妥当な値であり、更に0.56 D, 1.0 D (ベンゼン溶媒夫々22℃, 25℃)と併せ考える時、後者のベンゼン溶媒中では会合を起し有極性溶媒中ではこれを起さないと云われている事を実証している様に思われる。

更に此の式を用い

1-Phenethyl-2-Pyridone 系に於ける各種誘導体の双極子能率を計算し夫々正当とされている方法により測定し既知の式を用いて計算した値と殆んど一致した。又Phthalic nitrile系の異性体をKumler法と実体積式より求め夫々極似した双極子能率を得たが、これ等測定結果より実体積式の実用性を検討する。

C 107 誘電率の研究 VII

— 誘電率の応用による融点の測定 —

(関東学院大工) 嘉村 祐一 (星薬大) 柴田 淳子 (国際基督教大) 友沢 淳二

融点の測定に際し、検体の融解点確認と温度の測定とを同時に行う問題および融解現象を客観化する為記録に残すこと此の二つの問題を誘電率を利用して解決する様試みたものが此の研究で、再現性、感度および精度等初期の目的を達した様に思える為その具体的な方法を述べる。

融点を記録する方法は色々考案されているが、誘電率の変化を利用することは、変化そのものが電気のインピーダンスの変化と直接つながる為、非常に有望視される。

唯誘電率 ϵ は温度変化と印加する高周波の周波数により、融点以外の転移点およびその近傍で変化する為、その方法を考えないと必ずしも融点のみを検出するとは限らなくなる。

我々は約100 P. f. の極めて薄い間隔を持った厚い金属材料から成る電極を作り、上部の電極中此の間隔に通じる小さな穴を作り、此処に微量の(2~10^{mg})の検体を入れ融解と同時に毛管現象で電極間に拡がる様に工夫した、また温度測定は同じ金属ブロックに丁度温度計の入る穴をつくり、検体のごく近くの温度を出来るだけ正確に読みとる様にしてある。従って融解したときのみ電気容量が急増する。その大きさは無極性物質200~400 P. f.、有極性物質400 P. f.~数千 P. f. の変化を起し、此の変化量は極めて容易に記録される。双極子能率の大きさも記録の振巾に大表現されて便利である。今回の実験では温度の記録は並列に接続した電気容量の変化を人為的に行って記録したが此の自動化も既に考えられ製作中である。記録紙の送り速度の変更により1℃以下の精度も出せることは便利である。

以上の装置を実際組立て実測を繰返えした結果再現性、および感度が十分に実用に耐える事を確認した。

C 108 固態電解質の導電度 (第7報)
— 沃化銀 - 異原子価不純物系の導電度 —

(名大工) 高橋武彦・川合 治

固態電解質の導電度については、1~6報において、沃化銀、沃化銅等につき報告してきた。本報においては、沃化銀にテルル、沃化鉛及び沃化カドミウムを混入した系につき、特にテルル、沃化鉛が同時に混入した系につき導電度を測定した。テルルは陰イオン不純物と、また沃化鉛は陽イオン不純物となる。測定法は前報と同様で、全導電度は1000サイクル交流による常法で測定した。また電子導電度は、C. Wagner の分極法によりイオン導電度と分離して測定した。検体の調製法は前報と同様で、不純物の混入は350°C, 20時間加熱した。沃化銀にテルルを混入すると全導電(σ_t)は大きくなるが、一方電子導電度($-\sigma_t$)も増大する。テルルを10モル%混入した際に60°Cにおいて $\sigma_t = 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $-\sigma_t = 6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なる値をえた。この沃化銀 - テルル系に陽イオン異原子価不純物としての沃化鉛を混入したる成分系においては、沃化鉛の混入により、全導電及び電子導電も沃化銀 - テルル系より減少する傾向が室温から140°Cの β -AgIの温度範囲でみられた。60°Cでテルル10モル%, 沃化鉛5モル%において、 $\sigma_t = 1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $-\sigma_t \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なる値が測定された。150°C以上の α -AgIの温度では全導電度はあまり変化しないが電子導電度は β -AgIと同様な傾向がみられた。異原子価不純物の混入量及び温度による導電度の変化より、これらの系における導電機構を検討した。

C 109 混合電解質水溶液の粘度及び電気伝導度について

(金沢大理) 外村徳三・岡本克昶

混合電解質水溶液の電気化学的性質を研究する一端として、アミノ酸の様な弱電解質が、強電解質の存在によって、如何に影響されるかを、粘度及び電気伝導度の測定によって、しらべてみた。又、尿素の様な中性分子と、強電解質との影響をも前者と比較検討してみ

た。強電解質として、塩化カリ、塩化リチウムを用い、濃度は、各々0.05～0.25*m*まで、又グリシン、尿素の濃度は、各々、0.05～0.25*m*までである。測定温度は15、25、35°Cで、オストワルドの粘度計を用いて、粘度を測定した。電気伝導度については、横河電機 の万能ブリッジを用いて測定した。

粘度測定の結果、 $\eta = \eta_0(1 + \alpha C)$ なる実験式が得られた。ここで η ：混合電解質水溶液の粘度、 η_0 ：純電解質水溶液の粘度、 C ：グリシン及び尿素の濃度、 α ：定数

A. Einstein の式を用いて、みかけのイオンの大きさを求めてみた。その結果、塩化カリとグリシン及び尿素との相互作用は、塩化リチウムの場合とくらべて、著しく異なった挙動を示すことが明らかとなった。

電気伝導度の測定結果。 $A = A_0(1 + \beta C)$ なる関係式が得られた。ここで、 A ：混合電解質水溶液の当量伝導度、 A_0 ：純電解質水溶液の当量伝導度、 C ：グリシン及び尿素の濃度、 β ：定数。この結果、グリシンが尿素にくらべて、電解質との相互作用が著しいことが明らかとなった。

又塩化カリと塩化リチウムのグリシン及び尿素への、ふるまいが、対照的なことが判明した。以上の結果より、塩化カリは、水溶液中で、水の水素結合を、かなり切断する傾向が強い為、異状なふるまいを示すものと思われる。

C110 微小白金電極を用いる $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ 融解浴の高温ポーラロ波

(埼玉大文理) 谷山義泰・加藤真男・松田豊文・早川保昌

1. 目的 微小白金電極を用い、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ 共融混合物の融解浴を支持電解質(溶媒)とし、高温(約1020°C)で種種の金属化合物(Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 , Cu_2Cl_2 , SrCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 および CdF_2)を電解質(溶質)として電解しポーラロ波を得た。おのおのの電流-電圧曲線を解析して半波電位、陰極限界電流および拡散係数を求めて比較した。

2. 実験方法 容量約40*ml*(ϕ 34*mm*, 深さ32*mm*)の厚手の白金ルツボを、ニクロム線抵抗の電気炉におさめてあり、これを電解のときの陽極とした。微小陰極は ϕ

1 mm, 長さ 150 mm の白金棒の先端に $\phi 0.5$ mm, 長さ 30 mm の白金棒を溶接したものを使用した。また陰極を一定の深さに保つためには白金の補助電極を使用し、浴と極との接触を電氣的に知ることが出来るようにした。

ポーラロ装置は柳本の写真式を使用した。支持電解質としては $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ (52:48 mol %, 共融点 940°C) の共融混合物を使用した。 CaF_2 は市販の特級試薬, Na_3AlF_6 は天然品を精製した。添加電解質は種々の金属化合物を約 0.0014 mol 用いた。支持電解質および添加電解質を混合し合計 33 g を白金ルツポに入れ、電気炉中で融解し、温度 1020°C に調節し、微小白金電極を液面下 1 mm まで入れて両極間にポテンシオドラムで正確に 2 V を加えて回転させ 0 ~ 2 V まで 10 分間電解し電流-電圧曲線を得た。

3. 結果 得られた各金属化合物の高温ポーラロ波を解析してそれぞれ半波電位、陰極限界電流密度および拡散係数を求めた。拡散係数は Drossbach の理論 1) を基礎として両極が同心半球の場合の式 2)

$$D = \frac{I_g \gamma}{2 \pi r C_0}$$

D : 拡散係数, I_g : 陰極限界電流密度,
 γ : 溶質の電気化学当量, r : 電極間距離,
 C_0 : 溶質の初濃度.

を用いて算出した。金属塩化物は一般に拡散係数が大きく、金属酸化物の場合は比較的小さい値が得られた。

文献:

- 1) P. Drossbach, *Z. Elektrochem.*, 58, 66, 95 (1954)
- 2) 早川保昌, 今喜多美方, *電気化学*, 28, 592 (1960)

C 111 重クロム酸ナトリウム-クロム酸ナトリウム系溶融塩中の電極電位

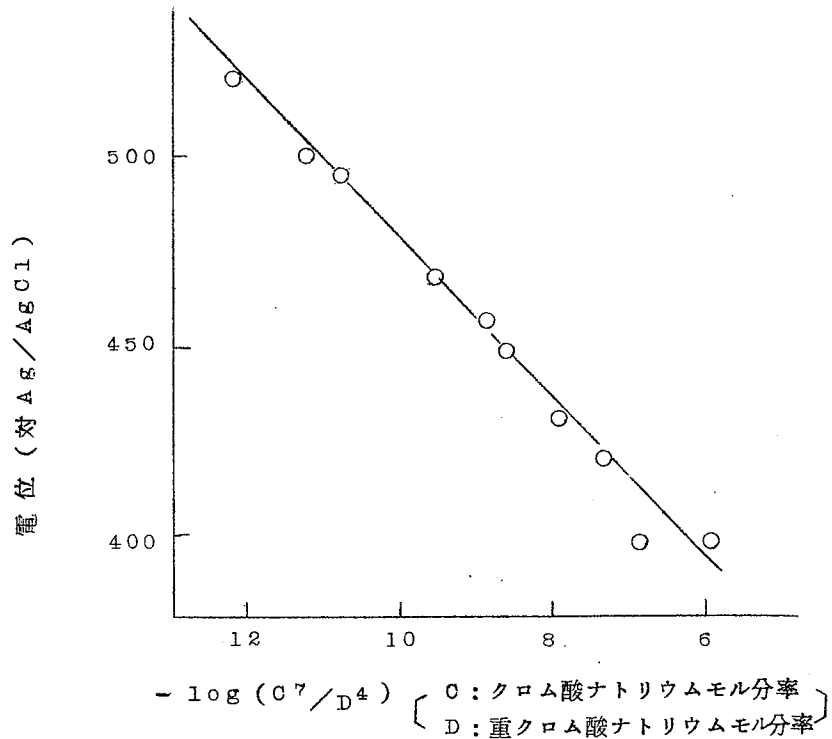
(九大工) 三根剛四郎・坂井 渡・清山 哲郎

溶融酸素酸塩の電気化学的研究の一環として、演者らは先に、硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム-炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウム-クロム酸ナトリウム(重クロム酸ナトリウム)系溶融塩の分解電圧を 950°C で測定し、その際の酸素電極電位について報告し

たが、今回は比較的低温において溶融する重クロム酸ナトリウムを用いてその中の電極電位を測定し、浴中のイオンの状態および電極反応について検討した。

測定は380°C、密閉器中の白金ルツボに重クロム酸ナトリウムあるいはそれにクロム酸ナトリウムを加えたものを入れ、テレックスを隔膜とした塩化銀照合電極に対する白金その他の極の電位を測定した。測定極には酸素あるいは空気をゆるやかに通した。重クロム酸ナトリウムは熱分解するので、浴の組成は冷却後分析を行なったが、最初のクロム酸ナトリウム添加量とほとんど差がなかった。

測定極としては白金のほかにニクロム線、クロムメッキした鉄線をも用いたが電位には大差なく、また吹込み気体が空気でも酸素でもほとんど差が見られなかった。これらの場合、照合電極に対して測定極の電位が貴である。重クロム酸ナトリウムにクロム酸ナトリウムを添加して測定すると、図のように添加量と共に電位差は低下する。



浴組成と起電力との関係

このように 38°C において、電位が酸素の分圧にほとんど影響されない点から見ると、この場合の測定極は酸素電極としてでなく、別の型の酸化還元電極として動作していること、また重クロム酸ナトリウムの熱分解はかなり遅いことが推測される。そして電位と浴中のクロム酸ナトリウム濃度との関係および電気起電力を熱力学的計算値と比較した結果からすると、 $\text{Cr} + 7 \text{CrO}_4^{2-} = 4 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}$ なる電極反応が最も適合するよう考えられる。

C201 界面電気の研究 (第30報) . 非イオン界面
 活性剤の水銀面への吸着性

(京大化研) 上田静男・渡辺 昌・辻 福寿

ラウリルアルコールとエチレンオキサイドの共重合物 $LA(etO)_x$ の溶液と滴水銀電極の界面電気二重層容量値から、電気毛管極大電位における $LA(etO)_x$ の相対的吸着量を求めた。ここに x は etO のモル数である。なお、溶液中には $LA(etO)_x$ の外に $1N$ の $NaCl$ または Na_2SO_4 が無関係塩としてふくまれている。今 $LA(etO)_x$ の濃度を C (mole/l), 吸着 site 数を N (Cm^{-2}), 電気化学的吸着自由エネルギーを $\Delta\bar{G}$ (cal/mole) とし、吸着分子数を (Cm^{-2}) とすると

$$n = N / \left[1 + \frac{55.6}{C} \exp(\Delta\bar{G}/RT) \right]$$

従って $\frac{1}{n} = k_1 + k_2 \cdot \frac{1}{C}$

ここに $k_1 = 1/N = \text{constant}$, $k_2 = 55.6 / \exp(\Delta\bar{G}/RT)$

すなわち $1/n$ vs. $1/C$ のグラフにおいて $1/C \rightarrow 0$ ($C \rightarrow \infty$) における切片は k_1 の値を示す。然し、上式における k_2 は必ずしも定数ではなく、従ってこの plot は直線にはならない。これは $\Delta\bar{G}$ が C の関数であることを意味するが、実験結果によると充分小さい C に対し $1/n$ vs. $1/C$ は直線関係を示し、この部分の勾配より Consistent な k_2 , 従って $\Delta\bar{G}_0$ ($1/C \rightarrow \infty$ における $\Delta\bar{G}$) が計算できた。これは非イオン活性剤自身の効果を除いた自由エネルギーである。 $\Delta\bar{G}_0$ は無関係イオンの種類に依存するが Cl^- イオンが共存する場合の方が SO_4^{--} の場合より吸着力が大きい。然しこの差異はエチレンオキサイドのモル数 x が大きくなると小さくなり、 $x \cong 30$ 附近では無関係イオンの効果は殆んどなく $\Delta\bar{G}_0$ は約 -9 kcal/mole である。尚一般に $\Delta\bar{G}_0$ の絶対値は x が大きくなるほど大きい、 $\Delta\bar{G}_0$ vs. x は必ずしも直線ではない。

C202 Pd-D/D⁺系に関する研究

(東芝・中研) 白鳥 一

Pd-H/H⁺系の挙動については既に報告〔電化29, 457, 561, 765(1961)〕した通りであるが、Pd-D/D⁺系に関する研究はほとんどないようである。そこで演者はKOD-D₂O溶液中での99.8パーセントパラジウムの挙動について種々実験を行ない、興味ある結果を得たのでこれについて報告する。

KOD-D₂O溶液は昭電製の99.65%重水中であらかじめ準備した(K-Hg)アマルガムを溶解せしめ、前電解を充分行なうことによって調製した。

α と β の2相共存の標準特異重水素電位は25°Cの場合、ほとんど0.026 Voltであって、準実験的に求めた理論値〔電化29, 561(1961)〕とよく一致する。

0.04, 0.4, 0.8, 1.2 mA/cm²でそれぞれ陰にまた陽に分極したときに大きなヒステリシスループが認められ、0.4 mA/cm²のときですらほぼ24 mVにも達し、おそらくパラジウム固体内でのデュートロンの拡散が極電位に大きくきいているようである。

なおパラジウム面でのD₂ガス発生反応の過電圧、この反応の活性化エネルギー、D₂とH₂との電解分離係数、反応の機構についても触れた。

C203 白金電極の表面状態と酸素の電解還元挙動

(北大工) 加畑 長・岡本 剛・諸住 高

従来、白金電極上における溶存酸素の電気化学的還元の反応抵抗が、電極の表面処理条件もしくは履歴により著しく左右されることが知られているが、その本質についてはほとんど明らかにされていない。そこで著者らはあらかじめ酸素発生電位域においてアノード分極により活性化処理した白金電極の酸素還元電流が、一定電位分極下においても著しく時間的に減少するという事実に注目して、1 N H₂SO₄中で一定カソード電位に分極する際の電流対時間の過渡特性に与える種々の電極履歴の影響を系統的に調べ、次の実験事

実を明らかにした。(1) $+1.8\text{ V vs. SCE}$ に20 min.アノード分極した後、それ以下の各一定電位に設定した場合、酸素の還元は $+0.6\text{ V}$ 以下の電位域で観測され、そのうちとくに $+0.5\sim-0.2\text{ V vs. SCE}$ の電位域においてかなり急速な電流の減少がみられた。(2) その減少速度はおおむね一次反応表式に従い、その速度定数は 0 V 附近において最大となる。(3) N_2 飽和下で1 hr., 0 V 附近の一定電位に保持したのち、同電位に分極したまゝ空気を通じた場合の電流は、空気飽和下で同時間同電位に保持した場合の電流にくらべ著しく大である。(4) 空気飽和下において電極を 0 V に1 hr. 放置したのち、 $-0.2\sim+1.8\text{ V}$ の各電位に30 min 分極し再び電位を 0 V に設定し酸素還元電流の変化を測定した結果によると、白金酸化被膜形成電位よりやや高い $+1\text{ V}$ より貴とした場合にはほとんど電極の活性は復活するが、それ以下の電位においても一部活性の復活がみられたことがわかった。

これらの事実から考えると、上記の酸素還元電流の減衰現象に対しては、J.J. Lingane のいう白金表面酸化物の消失説によっては説明できず、電極表面上における酸素の還元生成物の蓄積によるものとした方が合理的に解釈出来る。この還元生成物の実体は未だ明らかでないが、同様の条件下において H_2O_2 も O_2 と同様の電流減衰現象を示すので、恐らく H_2O_2 よりも更に低位の物質、例えば H_2O と推定される。

C204 滴下水銀電極における二、三のクロム(III)

養徳 錯イオンの電極反応について

(東北大理) 田中 信行

“不活性型”錯イオンの電極反応の研究の一環として、クロム(III)錯イオンの滴下水銀電極における挙動を研究しているが、ここでは、2つの代表的な型の錯イオンの電極反応について報告する。

ヘキサアンミンクロム(III)イオンは中性溶液では良好なポーログラフ波を与えないが、酢酸-酢酸塩緩衝溶液では良好なポーログラフ波を与える。第1段目は $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ の一電子還元であり、限界電流は拡散支配である。この場合、水素イオンの存在が良好なポーログラフ波を与える決定的な因子であるが、これは、 Cr(III) 錯

イオンが還元されて“活性型”のCr(II)錯イオンになると遊離するアンモニアを中和して、不溶性のクロム(II)化合物の生成を防ぐためである。この現象は $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ のみならず、塩基性のリガンドを配位した錯イオンで還元されたCr(II)錯イオンの安定度が小さい場合には共通してみられるものである。

酢酸塩緩衝溶液中で得られるCr(III)→Cr(II)の直流ポーラログラムはほぼ可逆型のポーラログラム波に近い。例えば log-p plot はほぼ60mVに近い値を示す。

しかし、Kaloušekのポーラログラムおよび交流ポーラログラムは

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が真の可逆型の電極反応を行なわないことを示している。

ヘキサチオンアノトクロム酸(III)イオン、 $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ はイオン強度の小さい溶液中では極小を有するポーラログラムを与えるが、イオン強度の増加と共に極小は消滅する。ゼラチンを含むKNCS溶液($\mu=1$)中では第1段目が一電子還元に相当する良好なポーラログラム波を与える。このポーラログラム波の性質は一見準可逆型であるが、他方、この錯イオンは電極面に対してきわめて吸着性であることが明らかとなった。この両者を考慮して電極反応機構を検討する。

もし時間が許せば、他の二、三のクロム(III)錯化合物についても報告する予定である。

C205 ポーラログラムに及ぼす界面活性物質の吸着 及び不溶性皮膜生成の影響について

(東北大工) 沖 中 裕

表面活性物質が電極界面に吸着すると多くの場合に電極反応が阻止されるが、 Cu^{2+} イオンの還元波が非イオン性表面活性剤によって変形される程度は、 NaClO_4 を支持電解質とした場合と HClO_4 を支持電解質とした場合を比較すると、後者の場合の方が影響が著しい。又表面活性剤の存在しないときでも Cu^{2+} イオンの還元波は酸性の場合の方がより非可逆である。この現象はBreyerによって電気二重層の構造の相違によるとして説明されているが、微分容量の測定結果及び La^{3+} イオン等の存在における実験結果から、酸性の場合と中性の場合のポーラログラムの相違は電気二重層に帰することは当て得ていないことが分った。恐らく中性溶液中では $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CuOH}^+$ なる先行反応

があるものと考えられる。

又極めて微量の I^- イオンの存在下では Cu^{2+} イオンの還元波は酸性溶液中でより可逆となる。 Cu^{2+} イオンの還元は I^- イオンが陽極波を与え Hg_2I_2 の不溶性皮膜を生ずる電位範囲でおこるから、この現象も I^- イオンの吸着による電気二重層の所謂 Ψ_1 電位の変化によるものではなく、 Hg_2I_2 の不溶性皮膜の影響と考えるのが妥当であろう。この皮膜は $S_2O_8^{2-}$ イオンの還元を著しく阻止し、又酸素の還元波を負の電位に移行せしめる。不溶性皮膜の生成はその極大抑制作用、電気毛管曲線、及び回転滴下水銀電極に於ける陽極波に表われる prewave によって明らかにすることが出来る。

C206 定電位電解における電流-時間曲線について

(東北大工) 外島 忍・沖中 裕・岡庭 宏

目的 電極反応における速度論的パラメーターの一つである交換電流 i_0 は、Gerischer の理論によれば次式で与えられる。

$$i = i(0) \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \dots\dots(1), \quad i(0) = i_0 n F \eta / RT \dots\dots(2),$$

$$\lambda = \frac{i_0}{n F} \left(\frac{1}{*C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{*C_R \sqrt{D_R}} \right) \dots\dots(3). \quad \text{これに対して演者の一人は}$$

非可逆過程の熱力学から次のような式を提案した。

$$i = i(0) \exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(b \sqrt{t}) \dots\dots(4), \quad i(0) = (i_{\Delta\phi} + 2\varepsilon) n F \eta / RT \dots\dots(5),$$

$$b = \frac{i_{\Delta\phi} - i_{\Delta\phi}}{n F} \left(\frac{1}{*C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{*C_R \sqrt{D_R}} \right) \dots\dots(6). \quad \text{後者によれば(2),}$$

(3)式における i_0 に相当する値がそれぞれ異なるはずである。本研究ではこの理論の正否を確かめる目的で、定電位電解における電流-時間曲線の解析を行った。

方法 装置は東北大学金属材料研究所電子回路室設計によるポテンシオスタット回路に基づいて製作した。電極として滴下時間の長い(約13秒)滴下電極を用い、約9-10秒間の電流-時間曲線をオシログラフにより記録した。照合電極はSCE, 恒温槽は25°C。反応系はV(III)/V(II), 過電圧 $\eta = -15, 35, 50$ mV で実験を行った。

結果 (2)式より求めた i_0 は(3)式から求めた i_0 に比較して約70-80%異なることが判明した。この結果は(4)-(6)式の理論の妥当性を裏付けるものと思われる。

0207 ジシアンジアミドの電解還元について

(東工大・応用電化) 市川英一・大戸敬二郎

1 筆者らはシアナミドの電解還元に関心するときジシアンジアミドの電解還元について種々の観点から研究を行って来たが、特に興味ある結果としてこのものは Hg 陰極の場合には 4 H 還元体 (アミノメチレングアニジン) を、これに対し Pd 黒陰極の場合には 2 H 還元体に相当するものを生成することを見出し、兩種電極の電極反応の本質的差異を示すものと考えられた。これらについては逐時報告した。今回は補遺として Pd 黒陰極による定電位電解、ならびに Pd 黒による接触還元、また Hg 陰極による還元生成物の精査などを中心として検討を行い、本電解還元機構をさらに究明しようとしたものである。

2 電解装置、生成物の分離法等は前報とほぼ同様である。

3 まず Pd 黒陰極を用いてジシアンジアミドの定電位電解還元について検討した。この場合 2 H 還元体の加水分解を抑制するために電解温度を $0 \sim -5^{\circ}\text{C}$ に保つようにした。この結果陰極電位が -0.40V (vs S.C.E.) より負にした場合は Pd 黒陰極においても相当量の 4 H 還元体を生成することが分った。この事実はシアナミドの場合には見られなかったことで、それぞれの 2 H 還元体の構造に起因する被還元性の差異によるものと思う。またこのことは Pd 黒触媒による接触還元の場合、触媒の活性度によって (BaSO_4 担体) も 4 H 還元体が得られることと関連して興味あることである。つぎに Hg 陰極における 4 H 還元体の生成過程を検索するために特にやゝ高温の電解を行って 2 H 還元体に相当する生成物を精査した。その結果少量のメチルグアニジンの生成を確認した。メチルグアニジンの生成は 2 H 還元体の加水分解によって生成したホルミルグアニジンの還元にもとづくものである。従って Hg 陰極においては 2 H 還元体は生成と同時に直ちにつぎの還元を受け最終生成体となるものと思う。

C208 有機化合物の電極反応の解析(第2報) 定電位
電解法によるKolbe反応の研究(その1)

(東工大) 佐藤則雄・関根太郎・杉野喜一郎

目的 コルベ電解反応は従来から有機電気化学者の研究対象となり、水溶液ならびに非水溶液内で多くの研究が行なわれている。一方有機電極反応は、ポーラログラフィー、定電位電解法等の進歩でかなり解析されているがコルベ反応にこれらの武器を適用したものはあまり見当たらない。われわれの1人は先に青柳とともにこのコルベ反応とその生成電位の問題に少し触れたことがあるが、その後研究者の都合である期間途絶えていた。今日ガスクロマトグラフィーの発達はコルベ反応生成物の定量に有力な武器を提供してくれたので、われわれは再びこの問題をとり上げ定電位における(従って一定電流密度)反応を精細に検討することにより従来の結果を改めて見直すとともにこの種電極反応の解明に一步近づこうとしたわけである。

方法 定電位電解装置を用いコルベ反応の起る電位範囲において各種の電位に規制(一定初期電流密度)した電解を行ない、その際の生成物を精査することによりその場合に起る反応を調べた。この研究における電解液はいづれも脂肪酸-脂肪酸塩系の水溶液である。

結果 まず最も簡単な反応例として酢酸-酢酸塩系の示す陽極反応について検討を加えた。その結果、高濃度、高電位(+2.3V vs S.C.E.)、(高電流密度)ではほとんど定量的にエタン及び炭酸ガスを生成する。これに対し、高濃度、低電位(+1.9V vs S.C.E.)、(低電流密度)では上記生成物の量は減少し、メタンの生成が確認され、また酸素ガスも生成した。これらの電解結果と、これよりさらに濃度を低くして上と同じ電極電位で行なった電解結果とを対比することにより、この電解反応における陽極反応はいずれの場合にも主として酢酸イオンの陽極上での放電による遊離基生成反応であることが明らかとなった。

これに引き続きさらに炭素数の多い2~3の有機酸についても上と同様な方法により生成物の分離確認を行なっているが、これらの結果についてもあわせて報告する。

C209 芳香族縮合多環化合物のポーラログラフィー. II.

トリフルオロ酢酸溶液におけるペリレン遊離基のポーラログラフ的挙動

(東芝中研) 高村 勉

目的 濃硫酸中では芳香族縮合多環化合物から、カチオン遊離基が生成することはすでに知られており、ペリレンからは濃紫色の、約 $540 m\mu$ に吸収を有する遊離基がえられる。この遊離基の濃硫酸溶液におけるポーラログラフ的挙動についてはすでに報告したが、電極における還元機構を確かめるためには、定電位電解法による必要がある。しかし濃硫酸は酸化作用を有するので電解還元生成物を取り出すことが困難であるから酸化性のない溶媒中での検討が必要である。

この遊離基はペリレンをトリフルオロ酢酸に溶解し過酸化水素などで酸化してもえられる。トリフルオロ酢酸は酸化性がないので、定電位電解が可能である。本実験ではトリフルオロ酢酸溶液におけるポーラログラムを測定する一方、遊離基の定電位電解をおこない還元生成物を取り出して還元機構を検討した。

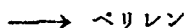
方法 ペリレン粉まつをトリフルオロ酢酸に懸濁せしめ、これに少量の過酸化水素水をくわえ、ふりまぜるとカチオン遊離基特有の紫色溶液がえられる。これに少量の水をくわえ、塩化〔ベンジルトリエチルアンモニウム〕を支持電解質とし水銀池電極を対極として 23°C におけるポーラログラムを測定した。同様の液につき定電位電解をおこない溶液から還元生成物を抽出乾燥して、KBr法により赤外線吸収スペクトルを測定した。

結果 電流電圧曲線には3段の還元波が認められ、その半波電位はそれぞれ、 -0.10 、 -0.35 および -0.8V であった。最初の2波は再現性がよいが、第三波は再現性にとぼしい。第一波は拡散律速と考えられ、その波高と濃度との間には比例性がある。 ia/c は約 $1.0 \mu\text{a}/m\text{mol}$ であった。

第一および二波の拡散電流をあたえる電位で定電位電解をおこない、電解生成物をIRにて検討した結果、前者の電位における還元生成物はペリレンであり、後者における生成物は芳香族と同時に脂肪族系炭化水素の性質を有することがわかった。

これらの結果から還元機構をつぎのごとく考えた。

第一波：ペリレンカチオン遊離基 + e



第二波：ペリレン + $ne + nH^+$

→ ペリレンに一部水素添加した炭化水素

C210 Pyrite の電極反応

(東大工) 久松敬弘・増子 昇

目的 金属硫化物と水溶液との界面で起る酸化反応，溶解反応の機構の解明は湿式冶金の各分野において重要な基礎的課題の一つであり，今後も各側面からの研究が期待されている分野である。我々はこの種の問題を電気化学的速度論の手法を応用して研究して行く予定であり，先ず手はじめに Pyrite の電極反応の研究を行った。

実験方法：試料は大きな Pyrite の結晶から 10 mm 巾，15 mm 長，3 mm 厚 位に切り出した様な直方体型のものを用いた。裏面に金の蒸着を行って電気的な導通をとり，全体を合成樹脂に埋込み，表面を 2000 番フラー粉で研磨したのちパフ仕上げを行い電極とした。ポテンショスタットを用いて分極測定を行い，且定電位電解による生成物の定量を行った。

結果 25°C 1F HCl 溶液中で Pyrite の示す自然電位は +0.55V (vs SHE) 附近で，これをアノード分極すると +0.85V あたりから Tafel の関係を満足する再現性の良い分極曲線が得られる。+1.25V あたりで酸素の発生が起る。試料表面はエッチされているが輝いている。更にここで得られた Tafel 線について次のようなことがわかった。(A) 25°C・0.5F・H₂SO₄ 溶液中で分極すると表面は一様に黒い被膜に覆れるが，得られる分極曲線は HCl の場合と同じである。但し +2V あたりまで分極しても酸素の発生は見られない。(B) この Tafel 線は試料の履歴，表面被膜の有無，加電位速度等によって殆んど影響されない。(C) 60°C で実験すると 1F・HCl 溶液中でも電極表面は薄ねずみ色の被膜に覆れて酸素発生は起らなくなるが Tafel 線は 25°C の場合と一致する。0.5F・H₂SO₄ 溶液中では低電位側に動く。(D) PH をあげると (pH=3 あたりまで) 低電位側に動く。

0.5F・H₂SO₄ 溶液中でカソード分極すると，+0.2V あたりから溶存酸素の還元，H₂S の発生が起り始め，-0.2V 以下では水素の発生が著るしくなる。アノード分極の

-C210-

際生成する表面の被膜の存在は極めて特徴のあるカソード分極曲線を与える。また実験条件を適当に選ぶと被膜をはがすことができる。

このような分極曲線に及ぼす実験条件の変化の影響，定電位電解を行って得られる生成物の定量から Pyrite 電極の反応機構を論じる。

C211 鉛の電解析出機構について

(東工大資源研) 水野 滋・春山志郎

単純塩溶液からの金属の電解析出現象については、昔から数多くの報告があるにもかかわらず、まだ未知の点が多い。これは金属電解析出現象の測定が困難なこと、およびその結晶化過程のモデル化がむづかしいことによる。われわれは、さきに交流分極法を用い、結晶化過程については現象論的な考え方に従って、銅の電解析出現象を解析したが、その方法を鉛に適用した。

鉛は、その析出速度が早いので、定常法による測定は困難で、定量的な測定は殆んど報告されていないが、最近 Lorenz は交流分極法による結果から、鉛の析出は放電律速であるとしている。本報告では、濃度、温度を変え、交換電流密度 i_0 、通過係数 α 、 i_0 の活性化エネルギー E_{i_0} 、結晶化の交換電流 i_g を測定し、律速段階についての考察をおこなった。

鉛の電着面について、ブリッジ法で求めたファラディ・インピーダンスの実部、虚部を $1/\sqrt{\omega}$ ($\omega = 2\pi \times$ 周波数) に対して画くと、拡散、放電、表面反応を含むプロセスに特徴的な図が得られる。しかもその拡散過程は、溶液側の拡散のみで完全に説明できる。その図から i_0 、 i_g をもとめ、その温度依存性から、それぞれ i_0 、 i_g の活性化エネルギーを求めた。

(結果) 放電の標準交換電流密度; $2.6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 結晶化の標準交換電流密度; $7.3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, E_{i_0} ; 1.2 kcal/mol , E_{i_g} ; 2.9 kcal/mol 。これらの結果から、高濃度においては放電が律速、低濃度においては結晶化過程が律速段階であることを示した。

C 2 1 2 白金上への銀の析出および溶解

(九大工) 三根剛四郎・坂井 渡・清山哲郎

銀の電解析出，溶解については，その機構や結晶状態，異種金属上への析出の過電圧など種々の研究がなされているが，演者らはオシログラフィック・ステップ・ポアライザを用いて，従来あまり報告を見ない白金カソード上への析出あるいは溶解のくり返しと，析出後の時間の経過とによる変化について，分極電位および低周波交流に対する電位振幅の二方面から観察し，その機構を検討した。

実験は1規定硝酸銀，0.01規定硝酸溶液中，25°Cで行ない，測定電極として回転白金電極，照合電極および分極用補助電極として銀メッキした白金テープを用いた。低周波交流は30%を高低抗を通して一定電流振幅として加えた。

白金カソード上への第1回目の析出の結果は，図のようにいずれも析出の初期に著しい

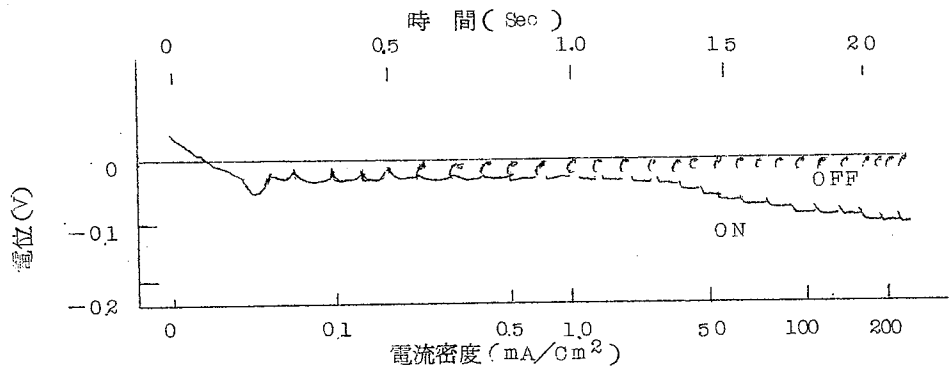


図1 白金カソード上の銀の析出 (i)

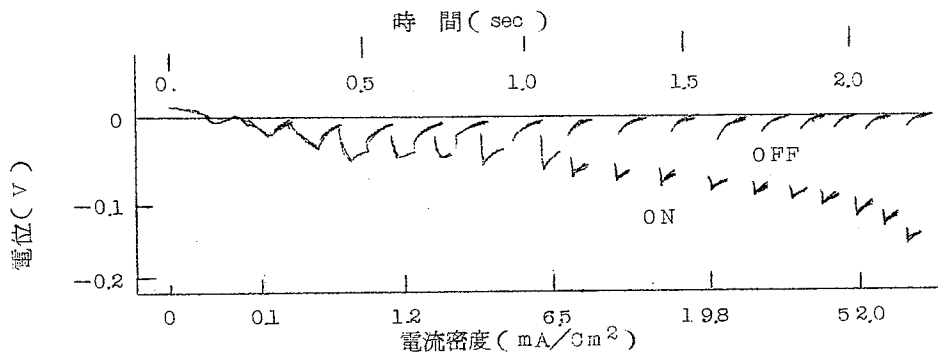


図2 白金カソード上の銀の析出 (ii)

負のピーク電位を示すが、図2のように1段ごとにOFF（電解電流遮断）の時間が長い場合には、ON（電解電流通過）の1段ごとにその最初にピーク電位が現われるのに対して、図1のようにOFFの時間が短い場合にはそのようなことがない。また図2の析出を行なった上に重ねて2回目、3回目の析出を行なうと、ピーク電位は全く現われず、その分極の大きさは、2回目（1回目の析出から3秒後に行なった）よりも、3回目（2回目から30秒後にくり返した）の方がかえって大きい傾向があった。

交流を加えた場合の極電位の振幅も、カソード分極の大きさとほぼ同様の傾向を示し、銀析出後、開路状態で放置すると、時間と共に徐々に振幅が増した。アノード分極の際は、銀の残留量が比較的大きい間は分極の継続と共に振幅が減少した。

分極あるいは交流に対する振幅は白金上の銀の量の増加に従って減少するであろうという予想に反するような上記の結果は、銀の析出、溶解が金属結晶中の銀原子と溶液中の銀イオンとの直接的な転移でなく、中間に吸着原子のような形を経過し、極表面の吸着原子の濃度 C_{ad} によって極の電位が決定されるものと考えて $dC_{ad}/dt = \bar{k}C_w - \bar{k}C_w C_{ad} \pm i/F$ (\bar{k} , \bar{k} : 反応速度定数; C_w : 結晶生長点の濃度; i : 電流密度 (絶対値); \pm : 析出のとき+, 溶出のとき-) なる式を各場合に適用することによって、定性的にはあるがほぼ統一的に説明できた。

C213 電着膜の結晶成長 I 銅単結晶上 へのニッケル単結晶の電着

(東北大・金研) 橋本功二・下平三郎

1 目的 下地に epitaxial growth した金属の研究は、多数報告されている。特に、蒸着膜については、最近、下地との方位関係、下地の結晶不整と蒸着する結晶の欠陥との関係、およびこれらが蒸着膜の物理的あるいは化学的性質におよぼす影響などについて研究がおこなわれている。しかし、電着膜に関する限り、電子回折、電子顕微鏡を手段とするこのような研究は、Finch 達による主として成長する結晶の方位関係についてのもの以外、化学的に興味ある研究は数少ない。

われわれは、下地の結晶不整、主として転位が、電着する金属結晶にどのような影響を

与えるかを明らかにすることを目的として研究をおこなった。

2 方法 四段圧延した99.98%Cuを、再結晶法により単結晶化し、電解研磨、化学研磨したものを下地とした。これに、高pH用ワット氏浴を用い、低電流密度でNiを電着し、試料とした。また、必要に応じて、下地から剝離したNi薄膜をも用いた。電子回折像および電子顕微鏡像の観察により、下地および電着膜の構造とこれらの方位関係、下地の転位密度と電着膜のそれとについて検討した。また、Moiré¹像の観察を電着膜に応用し、下地の微小欠陥が電着膜にどのような影響を与えるかをみることは、特に興味ある問題である。

3 結果 Ni電着膜は、下地であるCuの(110)面に平行に、Niの(110)面が成長する結晶方位をとり、双晶構造が生じ、積層不整が多数観測された。また電着膜は完全な単結晶にはならず、モザイク構造を示すものも観測された。下地の転位密度と電着膜のそれとの関係についても詳述する。

C214 鋸歯状電流による銅、ニッケル鍍金について

(静岡県工試) 丸山 謙次

目的 複雑な形状の物体に電気メッキをすると、凸形の部分、端の部分に厚く、凹形の部分には薄く電着が起り、メッキ工程中厚さの管理が困難になる。この厚さの不均一を減少させるため、非平担直流である鋸歯状電流と、並びにこの電流に負き還をほどこし、逆電流を流して、均一電着性のよい、結晶の微細なメッキ方法について成功したので、主として銅メッキについて述べると次のとおりである。

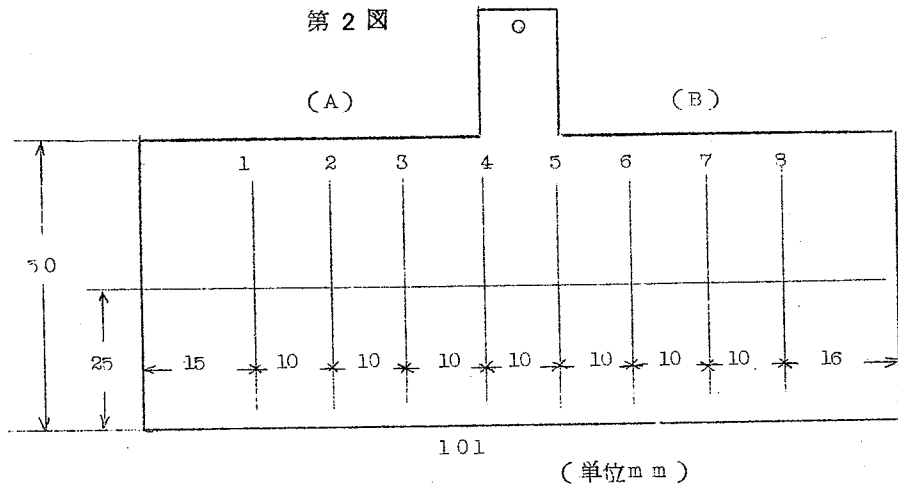
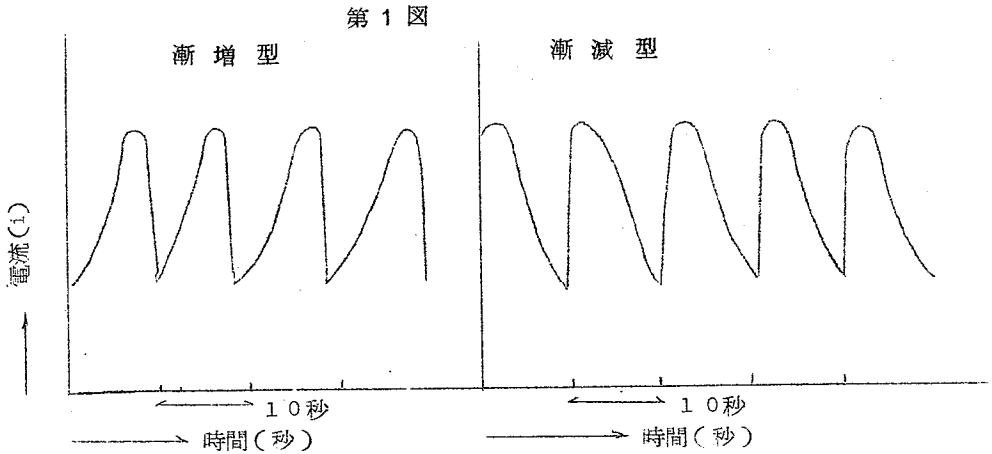
方法 一般によく用いられる中濃度の青化銅メッキ液(青化銅60g/l; 遊離青化ソーダ9.4g/l; 炭酸ソーダ18.5g/l; pH12; 液温50°C)を使用し、電解槽はハルセルを用い、陰極には磨き鋼板(101mm×50mm; 厚さ0.4mm)を用い、裏面に電流がまわり電着を起すのを防ぐため、塗料を塗って絶縁し、電源のセレン整流器の一次側にリアクターを直列に入れ、このインダクタンスを変化させることにより、二次側の直流出力を制御して、鋸歯状電流(第1図)を発生し、この電流により陰極にメッキする。

陰極の陽極から遠い部分 (A) は近い部分 (B) よりも液の低抗がより大きく、従って電流が流れにくく、電着層の厚さがより薄くなる。第2図の1~8の測点の膜厚をKocour社製の電子管式膜厚計で計った。

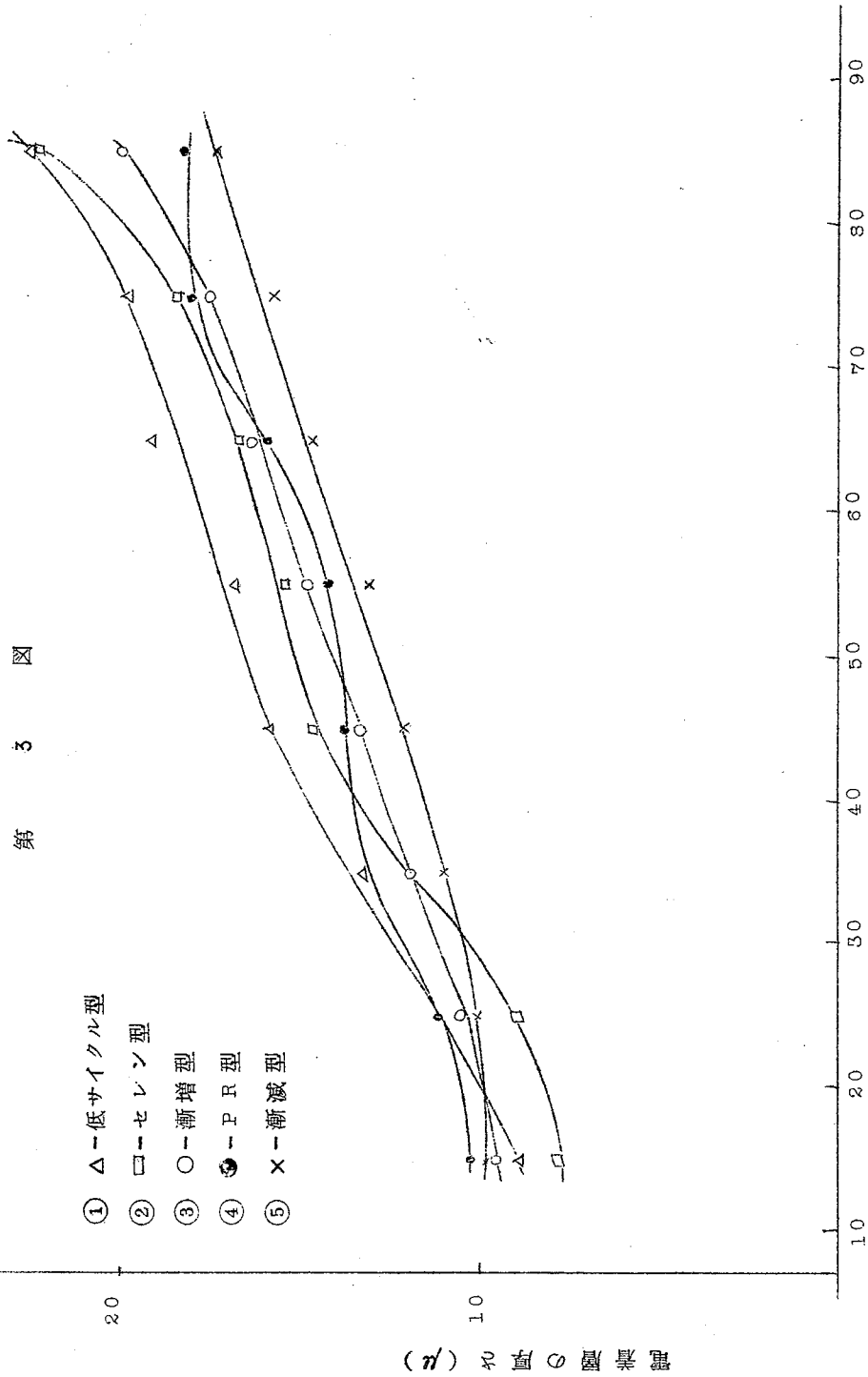
結果 各種のメッキ電流の波形と電着層の厚さとの関係を図示すると、第3図のようになり、漸減型鋸歯状電流によるものが最もよいことがわかった。

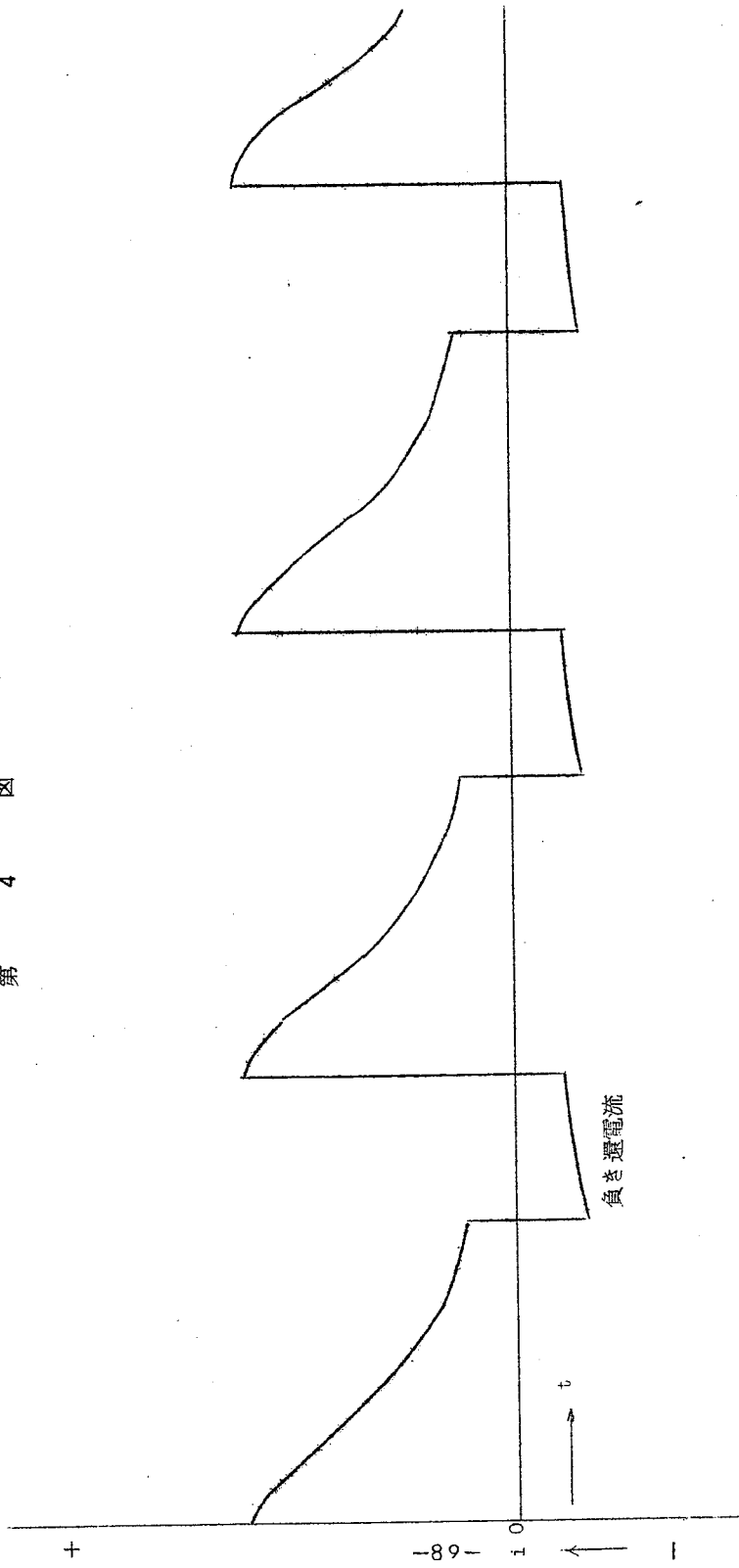
また分極電流を利用して、第4図の波形の電流でメッキすると、なお一層厚さの分布が均一化される。(第5図参照)

以上銅メッキのヘルセル試験について述べたが、なお鋸歯状電流のメッキ(銅、ニッケル等)に及ぼす影響(先端効果、表面状況など)についても述べる。



第 3 図





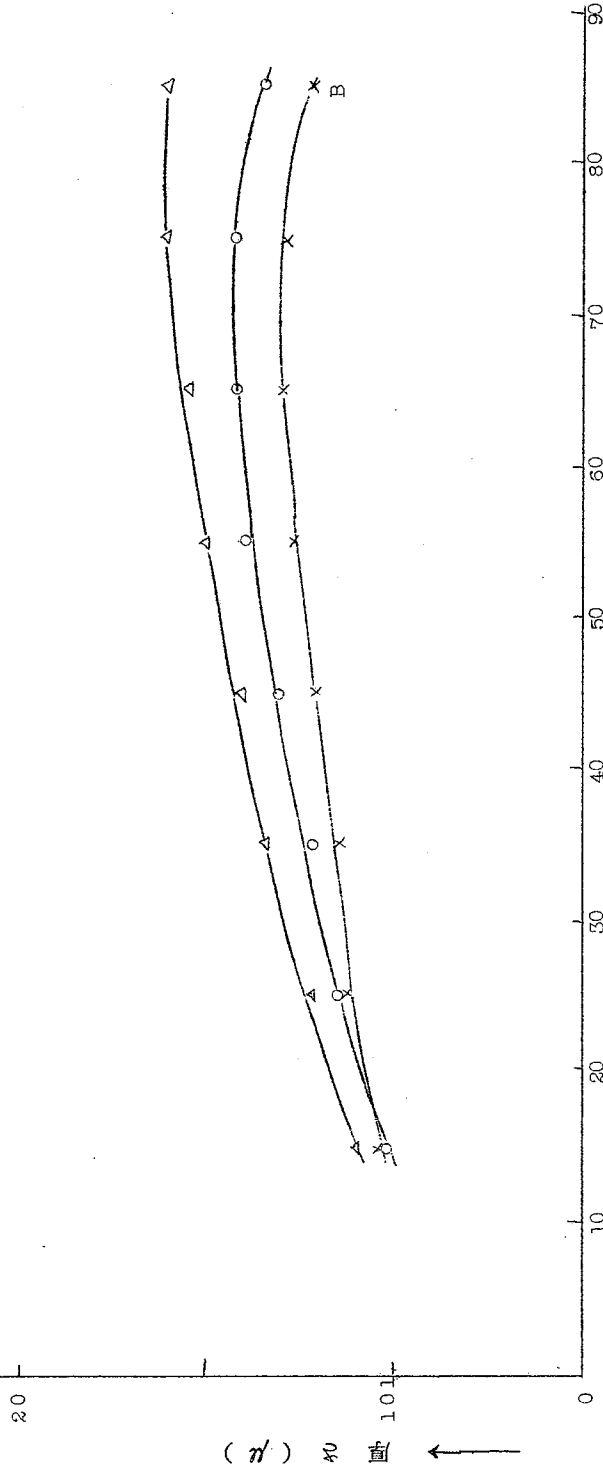
第 4 図

48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

第 5 図

負き選電流 1.7 A (3.4 A/dm²)
 " 1 A (2 A/dm²)
 " 0.5 A (1 A/dm²)

—X—
 —O—
 —△—



試片端部よりの距離 (mm)

C215 ニッケル電着機構について

(阪府大工) 林 忠夫・岡村康弘・石田武男

酸性溶液からのニッケル電着機構については、非常に多くの研究があるが、ニッケルおよび水素の共析反応については、なお不明な点が多い。

本研究では、光沢ニッケルメッキ生成機構に関連して、ニッケル電着における水素析出反応の寄与を明らかにするために、インターラプター法による陰極分極電位を測定し、その電極反応について考察した。

ニッケルおよび水素の析出反応において、電解開始初期および電流切断後のごく短時間の二重層容量の測定、ならびに抵抗過電圧を分離して測定するために、二つのインターラプターを試作した。一つは、電子管式の短時間の測定用のもの(切断時間, $10^{-6} \sim 10^{-3}$ sec, 単一パルスおよび 10^3 sec $^{-1}$ までのくり返し可能)および、他は、高圧水素ガス封入の水銀接点を有するリレーを用いたもの(切断時間, 2×10^{-3} sec以上)で、電解電流は $10^{-4} \sim 1$ A まで連続可変とした。

陰極電位の Build up および Decay カーブはシンクロスコープ(岩崎通信機, S5102, プリアンプ SP-30H-A 使用)により、写真撮影した。

Decay カーブの最初の傾斜から二重層容量を測定するとともに、電解初期の短時間において抵抗過電圧を分離測定し、添加剤による吸着皮膜の生成を検討した。

実験に使用した電解液はつぎの4種類である。

- (1) $1 \text{ M NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ pH, 4 および 2
- (2) $1 \text{ M NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ pH, 4 および 2
- (1') 0.1 N HCl
- (2') $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

NiCl_2 溶液(1)および HCl 溶液(1')における Ni 陰極の Decay 曲線の解析から、測定時間 10^{-3} sec 近傍では、その $\log i - \eta$ 曲線は、(1)および(1')溶液とともに、 3 mA/cm^2 および 20 mA/cm^2 の電流密度において変曲点を生じ、(1)の溶液では高電流密度において Ni 電着反応に水素析出反応が影響をおよぼしていることが認められた。

同じような傾向が NiSO_4 溶液の場合にも認められた。

さらに、 NiCl_2 溶液(1)に 1.5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウム (5 g/l) を

添加するときは、電極の二重層容量が減少し、添加剤の吸着効果が陰極電位および電流密度によって異なることがわかった。(二重層容量は、添加剤を加えることによって、電流密度 7 mA/cm^2 では $29 \mu\text{F/cm}^2$ から $22 \mu\text{F/cm}^2$ に、また、 20 mA/cm^2 では、 $107 \mu\text{F/cm}^2$ から $62 \mu\text{F/cm}^2$ に減少した。)

C216 亜鉛メッキのクロメート処理について

(阪府大工) 林 忠夫・松本 真・石田武男

亜鉛メッキのクロメート処理としては、従来、クロム酸 $200-250 \text{ g/l}$, 硫酸 20 g/l あるいは、重クロム酸ソーダ 200 g/l , 硫酸 10 g/l などのクロム酸濃度の高い溶液が用いられており、近年、その廃水処理の問題と関連して、クロメート処理の改善が要望されている。

本研究では、希いクロム酸溶液を用い、光沢性のよい、しかも耐食性のすぐれた亜鉛メッキを得る目的で、添加剤を使用して光沢メッキを行なったのち、各種のクロメート処理溶液で浸漬処理をし、各試料を塩水噴霧試験、および、パルスポーラライザーによる試験によって、その耐食性を比較検討した。

亜鉛メッキはつぎの組成のメッキ浴を用い、光沢剤としてクマリン、ヘリオトロピン、ポリビニルアルコール、および市販光沢剤2種を使用した。

亜鉛メッキ浴

| | | | |
|---|------|--------|-----------------------------------|
| { | ZnO | 41 g/l | M比, 2.5 |
| | NaCN | 83 " | 温度, $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ |
| | NaOH | 40 " | 電流密度, 4 A/dm^2 , 15 min |

各試料はメッキ後、つぎの4種の浸漬液を用いて、クロメート処理を行ない、耐食性をしらべた。

クロメート処理溶液

- (A) CrO_3 200 g/l, H_2SO_4 20 g/l 浸漬時間, 10 sec.
- (B) Na_2CrO_7 200 " , H_2SO_4 10 " 温度, $20-25^\circ\text{C}$
- (C) CrO_3 5 " , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 10 "

(D) CrO_3 10 g/l H_2SO_4 0.5 g/l

1) 各種光沢剤を用いて得られる亜鉛メッキは、メッキしたまま、かなり光沢性のよいものもあった。

2) クロメート処理を行なった亜鉛メッキは、いずれも着色クロメート皮膜を生じ、 Na_2CO_3 あるいは NaOH 溶液による中和によって、それぞれ特色ある光沢を呈した。

3) 塩水噴霧試験によると、(A),(B),(C),(D)、いずれの処理液でクロメート処理した場合でも、クロメート皮膜の耐食性にはほとんど差異が認められなく(48時間の試験)、クロム酸濃度の低い浸漬液(たとえば、(C),(D))によっても、十分使用に耐える耐食性皮膜が得られることがわかった。しかし、 Na_2CO_3 または NaOH で中和したものはわずかに耐食性が劣ることが認められた。

4) パルスポーライザーによるクロメート皮膜の耐食性に対する迅速試験法においても、塩水噴霧試験の結果と同じような傾向が認められた。ただし、 Na_2CO_3 または NaOH 溶液で中和したクロメート皮膜は着色皮膜にくらべて、いちどるしく耐食度が劣ることが、パルスポーライザーによる耐食試験の場合に認められた。

C217 電流-電位曲線によるクロムメッキ浴中の硫酸根の測定(第2報)

(阪府大工) 福本幸男・石田武男

硫酸を添加したクロム酸水溶液の電流-電位曲線には4つの段階があり、第2の段階の電流と硫酸根の量の間には比例関係があることはよく知られていたが、前報において硫酸根の測定にこれを用いて再現性のよい結果を得た。その際、 Cr^{3+} が液中に存在すると、この段階における電流(限界拡散電流)が Cr^{3+} の量に従って低下することを認めたので、若干の不純物を添加して限界拡散電流におよぼす影響について実験した。

実験装置、方法は前報同様で、陰極には清浄白金電極を用い、15秒ごとに電流を増す電流規制の電流-電位曲線を求めた。溶液は CrO_3 250 g/l, H_2SO_4 2.5 g/l の水溶液中に不純物イオンを加えて作成した。添加したのは Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , K^+ および NO_3^- , Cl^- などである。

Cr^{3+} については前述のように、その濃度が増すに従って限界拡散電流は低下した。 Fe^{3+} についても同様であった。しかし、これらのイオンを添加して放置するだけで限界拡散電流は上昇し、ついには Cr^{3+} 、 Fe^{3+} を含まないときの電流とほぼ一致した。これについては、 Cr^{3+} および Fe^{3+} が SO_4^{2-} と錯イオンを作って、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} の量に従って限界拡散電流を低下させていたのが、放置することによって錯イオンの形が変り、電流がもとの値にもどったとも考えられる。

Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} を添加した場合は、それぞれ濃度と共に限界拡散電流も上昇し、反応に関与していることを示した。しかし、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ については影響がないことが見出された。

NO_3^- 、 Cl^- については測定操作の間に混入することが考えられるので微量の影響を見たが、100 ppm 以下では顕著な影響を与えないことを知った。

C218 EDTA-Cu 浴による銅メッキについて

(阪府大・工) 桑 義彦・日浦義晃

最近、アルカリ性銅メッキ浴として EDTA-Cu を用いる新しい浴が提唱された。^{*} 本報は、これが果してメッキ浴として実用に供し得るか否かを確かめる目的でメッキ試験を行ない、メッキとして要求される条件を吟味すると共に、分極曲線を検討した。

方法 提唱浴の組成と電解条件を追試して良好な光沢メッキが得られることを確認した後、実用に便ならしめるため、EDTA、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、Borax、NaOH の計算量を順次に配合して浴を作ることにした。最初、浴中の

^{*}T. Atoda: Sci. Papers Inst. phys. chem. Research (Tokyo),
54, 129 (1960)

NaOH、Boraxの濃度、および銅濃度がメッキの光沢に及ぼす影響を定性的に検し、良好と思われる浴組成と電解条件の附近で、電流効率、均一電着性、光沢度などを測定し、更に Luggin 細管を用いる直接法で分極曲線を求めた。

結果 (1) 光沢を得るに最も良いメッキ条件

| 浴 組 成 (I) EDTA-Cu 使用 | | 浴 組 成 (II) Cu(OH) ₂ 使用 | |
|-------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| EDTA | 240 g/l | EDTA | 286 g/l |
| EDTA-Cu※ ¹ | 64 " | Cu(OH) ₂ ※ ² | 12 " |
| NaOH | 80 " | NaOH | 80 " |
| Borax | 60 " | Borax | 60 " |

※1. ※2 共に 7.8 g/l Cuに相当する。

50°C, 攪拌, $D_k < 1 \text{ A/dm}^2$ で光沢あるメッキが得られる。 $D_k > 1 \text{ A/dm}^2$ では光沢が減退する。

(2) 電流効率 上記の浴組成を用い、50°C, 攪拌で、 $D_k = 0.5 \text{ A/dm}^2$ のとき99.0%, $D_k = 1.0 \text{ A/dm}^2$ で99.3%と得られ、電流効率は良好といえる。

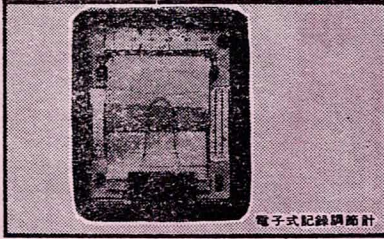
(3) 均一電着性 Haring-Blum Cellを用いる法で実験したが、この方法では浴の攪拌ができないため、静止の低電流密度域につき測定を行ない、 0.1 A/dm^2 , 61.6% H.B.より 0.4 A/dm^2 76.6% H.B.の結果を得た。

(4) メッキ時間と光沢 $D_k = 0.5 \text{ A/dm}^2$ では約10分, 1.0 A/dm^2 では約5分以上を経過すると、その後次第にメッキの光沢が悪くなる。換言すれば、約1μの厚さまでは光沢あるメッキが得られるが、それ以上の厚さでは光沢を減ずる。この事実は実用の目的には甚だ都合が悪い。

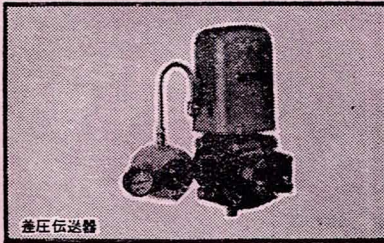
(5) その他、電解の際の分極現象は測定を終了したが、結果については検討中である。また、良好な光沢をもつメッキ試片につき、N F粗度計で光沢度の測定を行なっているが、これは現在測定中である。

日本産業と科学振興を支える...

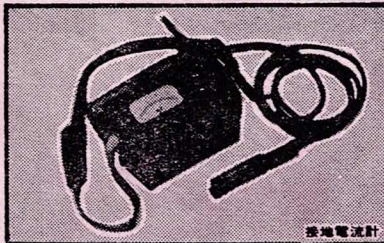
計測器／オートメーション装置



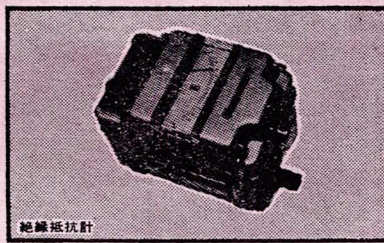
電子式記録調節計



差圧伝送器



接地電流計



絶縁抵抗計

| 種類 | 分類 | 内容 |
|-----------|---------------------------------------|---|
| 工業計器 | 全電子式制御装置 電子・空気圧式制御装置 電子式自動平衡記録計 | 温度計—熱電温度計 抵抗温度計 輻射高温計 流量計—差圧流量計 電磁流量計 面積流量計 液位計—差圧液位計 浮子液位計 圧力計—液位圧力計 抵抗圧力計 成分計—pH計 ガス分析計 溶液濃度計 濁度計 湿度計 露点計 照度計 粘度計 回転速度計 ポーログラフ 光高温計 電気式温度計 その他 |
| | ロガー スキャナー サンプリングコントローラ | |
| Foxboro計器 | 機械式 コンソール型計器 (空気圧式) | 温度計 液量計 液位計 圧力計 調節計 指示計 指示調節計 記録計 積算計 調節器 温度伝送器 圧力伝送器 d/pセル—差圧伝送器 絶対圧力伝送器 微小 流量伝送器 その他 |
| | 標準用計器 携帯用計器 | 直流電圧電流計 交流電圧電流計 直流電圧電流計 交流電圧電流計 有効および無効 電力計 力率計 周波数計 電気式回転計 無度計 静電圧計 |
| 電気計器 | 広角度および 配電盤用計器 | 直流電圧電流計 交流電圧電流計 有効および無効 電力計 力率計 周波数計 同期検定器 電気式 回転計 |
| | パネル用計器 | 直流電圧電流計 交流電圧電流計 周波数計 電気式回転計 |
| | 記録計器 | 直流電圧電流計 交流電圧電流計 有効および無効 電力計 周波数計 電気式回転計 |
| | 電子応用計器 その他 | 交流電力標準器 直流積算電流計 接地電流計 VU計 サイクルカウンタ 電気式回転計用発電機 倍率器 分流器 |
| 測定器 | 電圧・電気測定器 | 直流電位差計 核流計 真空管電圧計 テスタ |
| | 回路素子測定器 | 直流ブリッジ 交流ブリッジ 絶縁抵抗計 接点 抵抗計 Qメータ Cメータ |
| | 波形観測用測定器 | 電磁オシログラフ ペン書オシログラフ ブラウ ン管オシログラフ 直立式電磁オシログラフ |
| | 通信機符号測定器 | 発振器 増幅器 抵抗減衰器 レベル計 線路試験器 |
| | 標準回路素子 | 標準抵抗器 柱形抵抗器 ダイアル抵抗器 標準 コンデンサ ダイアルコンデンサ 自己および相 互誘導器 可変誘導器 |
| | 電子応用測定器 | 交流計算盤 数字式抵抗計 エレクトロニック カウンタ |
| | 磁気測定器 | 磁束計 小型エプスタイン装置 直流磁化特性自動記録装置 交流磁化特性自動記録装置 |
| その他 | 騒音計 電源装置 真空管試験器 トランジスタ 試験器 | |

YEW

横河電機

YOKOGAWA ELECTRIC WORKS, LTD.

本社・工場：東京都武蔵野市中町2-3000番地

名古屋支店：名古屋市中村区広小路西通3丁目19番地

大阪支店：大阪市北区梅田町8番地 新阪急ビル10階

小倉支店：小倉市米町151 新小倉ビル6階

新潟出張所：新潟市東大通1丁目25番地 新潟帝石ビル4階

広島出張所：広島市基町1番地 広島朝日会館6階

川崎サービスステーション：川崎市藤崎町3丁目131番地

ニューヨーク営業所：40 Worth Street New York 13, N. Y., U. S. A. BEekman3-6720

東京391局 代表1901

武蔵野局(0422-2)代表3701

名古屋局(55)代表7191

大阪361局 代表2251

小倉62局 代表7234

新潟2局 6671

広島2局 代表6141

川崎3局 4717・8563

U. S. A. BEekman3-6720

